



Faculty of Sciences and Technology
Department of Process Engineering
Ref :...../U.M/F.S.T/2024

كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم هندسة الطرائق

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

**Etude abinition des propriétés électroniques, élastiques,
magnétiques de pérovskite BaNO₃**

Présenté par :

- 1- BOUDIDA Khadidja**
- 2- BOUKRAA Ghizlane Hasnia**

Soutenu le **27/06 /2024** ; devant le jury composé de :

Présidante:	CHARID Samira	Pr	Uninersité de Mostaganem.
Examineur :	BENATMANE Saadiya	MCA	Uninersité de Mostaganem.
Encadreur :	FARES Zineb	MAA	Uninersité de Mostaganem.
Co- Encadreur :	KESSAS Mohamed	DOCT	Uninersité de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

Remerciment

Ce travail n'aurait pas abouti sans la bénédiction de dieu le tout puissant, qui m'a donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce projet.

Merci dieu

*Je tiens à remercier mon encadreur Mme **FARES Zineb** pour ses orientations, ses conseils et l'aide qu'elle nous apportée durant la réalisation de ce travail.*

*Je tiens également à remercier les membres de jury, **Pr CHERID Samira** professeur à l'université de Mostaganem, **Dr BENATMANE Saadiya** maitre de conférences 'A' à l'université de Mostaganem et **Mr KESSAS Mohamed** Doctorant au niveau de laboratoire LTPS à l'université de Mostaganem pour l'intérêt qu'elles ont porté à mon travail, et qu'elles me feront l'honneur de présider et d'examiner ce modeste travail.*

*J'adresse un remerciement spécial à tous **Mes professeurs** qui ont contribué à ma formation. Tous me vifs remerciements à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'élaboration de ce travail*

*Je témoigne mon profonde gratitude à la direction de la Sarl Magreb Lampes, région Mesra, pour m'avoir bénéficié d'un stage pratique
On remercie **Mr Dergham zinddine** pour me avoir aidé et soutenu tout au long de mon stage pratique.*

Dédicace

*A ma très chère mère, **Amel**, qu'est l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longévité et bonheur.*

*A mon grand frère **Ali** rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consenti pour mon éducation et ma formation.*

*A mes frères et le petite ange **Fares, Touha, Rayen** qui m'entends soutenu moralement et financièrement*

*A ma petite nièce unique **Iline** que dieu la garde.*

*A ma belle-sœur **Imham** que m'a beaucoup aidé à épanouir.*

A mes enseignants de l'école primaire jusqu'à l'université dont les conseils précieux m'a guidé dans la vie; qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

*A mes chères amies **bouabdelli salima** et **bouachrine melissa** à leurs familles.*

BOUKRAA Ghizlane Hasnia

Dédicace

Ce projet in d'étude est dédié

*A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père **Ali Boudida***

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère **Kheira***

*A mes chères sœurs **Fatima , Meriem , Assia , Asma , Amina , Aicha** et à mon frère **Mohamed***

Qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que dieu les protège et leur offre la chance et le bonheur.

*A mes adorables petit nièces et neveu **Marwa , Kawtar , Salma , Rahma , Malak , Rahimou et Dahmanus** qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.*

*A tous mes amis pour leurs amitié, amours et encouragements
Sans oublier mon binome **Ghizelan** pour son soutien moral sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

BOUDIDA Khadidja

Résumé : Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés perovskites **BaNO₃** 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 BaNO₃. 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 BaNO₃ 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 propertie

ملخص : تعاضم في الآونة الحالية الاهتمام بالمغناطيس في بعض المواد ب يروف س ك يت والتي لها LAPW-FP تطبيقات هامة في مجال أجهزة اللكترونيات الدوارنية . بواسطة طريقة الأمواج المستوية خطيا قمنا بحساب الخصائص WIEN2K مدمجة ضمن برنامج DFT والتي ترتكز على نظرية الكثافة الدالية عن طريق هذه النظرية , (Sr, Ca = X (BaXN3) المغناطيسية , المطاطية للمركب , البنيوية , اللكترونية بغية حساب (XC) أُلج حساب كمون التبادل – الارتباط GGA-PBE قمنا باستعمال تقريب التدرج المعمم الخصائص البنيوية واللكترونية المراد معرفتها:وسيط الشبكة ،معامل النضغاط وعصابات الطاقة .وانتهينا بمقارنة التنبؤات الأولية بالنتائج المحققة بأالعمال 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

Liste des figures

Figure I.1	Titanate de calcium CaTiO_3 [3].....	3
Figure I.2	Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3	4
Figure I.3	Structure idéale de la pérovskite ABO_3	6
Figure I.4	Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 ..	6
Figure I.5	Les différents types des défauts ponctuels.....	9
Figure I.6	image d'un défaut de Schottky (lacune).....	11
Figure I.7	image d'un défaut de Fränkel.....	11
Figure I.8	Deux façons de représenter la structure pérovskite.....	13
Figure I.9	Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3	13
Figure II.1	Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham.....	32
Figure II.2	Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « région interstitielle ».....	34
Figure II.3	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.....	36
Figure III.1	Calcul ferromagnétique (FM), non magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume à la pérovskite BaNO_3 .	42
Figure III.2	Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du BaNO_3 (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.	70
Figure III.3	Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du BaNO_3 La ligne verticale montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états.	72

Liste des tableaux

Tableau I.1	Propriétés physiques de certains composés présentant structure de type.....	9
Tableau I.2	Valeurs des calculs ferromagnétique, non ferromagnétique et anti ferromagnétique en utilisant GGA-PBE.....	57
Tableau II.4	Regroupe le module de compression B (en GPa), le rapport B/G , le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le coefficient de Poisson (ν) et le et le facteur d'anisotropie de Zener (A) pour BaNO_3	63
Tableau III.6	Facteur d'anisotropie de Zener pour certains semiconducteurs: IA, IV et I-VII [.....	65
Tableau III.7	Valeurs du gap demi-métallique HM (eV) (ou spin flip gap) et du gap E_g (eV) en utilisant l'approximation GGA-PBE	68

Liste des abréviations

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory).....	24
GGA	Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation).....	31
LDA	Approximation de densité Locale (Local Density Approximation).....	32
FP-LAPW	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.....	36
SCF	Self Consistent Field.....	41
NM	Non-magnétique (Non-magnetic).....	42
FM	Ferromagnétique (Ferromagnetic).....	52
AFM	Antiféromagnétique (Antiferromagnetic).....	52
B	Module de compressibilité (Bulk modulus).....	52
A	Paramètre de maille (Lattice parameter).....	61
E_C	Energie de cohésion (The cohesive energy).....	61
E_f	Energie de formation (The formation energy).....	61
DOS	Densité d'états (Density of States).....	72
HM	gap demi-métallique (half-metallic gap).....	73
E_f	Niveau de Fermi (Fermi level).....	73

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les pérovskites	3
I.1_ Introduction.....	3
I.2_ Description de la structure pérovskite ABO ₃	5
I.3_ Classification des pérovskites :.....	7
I.4_ Importance technologique des pérovskites.....	7
I.5_ Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications	8
I.6_ Défauts dans la structure pérovskite.....	10
I.6.1_ Description des défauts dans les cristaux.....	10
I.6.2_ Défautsponctuels	10
I.6.3_ Association des défautsponctuels.....	11
I.7_ Type des Pérovskites	12
➤ PérovskiteTétragonale:	12
➤ PérovskiteRhomboédrique	12
➤ PérovskiteOrthorhombique.....	12
II.2 : Les oxydes a structure Pérovskite.....	Erreur ! Signet non défini.
I.7.4_ Conditions de stabilité d'une structure pérovskite :	14
Références :.....	16
Chapitre II : Formalise et méthodes de calculs	21
II.1_ Introduction	21
II.2_ Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger	22
II.2.1_ L'approximation de Born Oppenheimer.....	22
II.2.2_ Approximation de Hartree	22
II.2.3_ Approximation de Hartree-Fock.....	24
II.3_ Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	24
II.3.1_ Principe	24
II.3.2_ La densité électronique	25

II.3.3_ Premier théorème de Hohenberg et kohn.....	25
II.3.4_ Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	26
II.3.5_ Les équations de Kohn et Sham.....	27
II.3.6_ Energie totale de Kohn et Sham.....	28
II.3.7_ La résolution des équations de Kohn et Sham à une particule	28
II.3.8_ La résolution de l'équation de Poisson.....	29
II.3.9_ L'approximation de densité Locale (LDA).....	29
II.3.10_ L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	30
II.4_ Les systèmes à spin polarisés	30
II.5_ La procédure de calcul dans la DFT	31
II.6_ Succès et limites de la DFT.....	Erreur ! Signet non défini.
II.7_ La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	33
II.8_ La méthode des ondes planes augmentées (APW)	33
II.9_ Les bases de (FP-LAPW).....	36
II.10_ Les rôles des énergies de linéarisation E_l	37
II.11_ Construction des fonctions radiales	38
II.12_ Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	38
II.13_ Les fenêtres d'énergies multiples.....	39
II.14_ Développement en orbital local.....	40
II.15_ Le code Wien2k.....	40
II.16_ Conclusion.....	43
Références	44
Chapitre III : Résultats et discussions.....	54
III.1_ Introduction	54
III.2_ Détails de calculs	54
III.3_ Propriétés structurales	57
III.4_ Propriétés élastiques.....	61
III.4.1_ Loi de Hooke.....	61
III.4.2_ Cristal à symétrie cubique.....	62

III.5_ Les propriétés magnétiques.....	67
III.6_ Propriétés électroniques	68
III.6.3_ Structure de bande.....	68
III.6.4_ Densité d'états.....	71
III.7_ Conclusion	74

Introduction générale

Introduction générale

Introduction

Le développement technologique et industriel est fortement influencé par l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux, ainsi que par le développement de nouveaux matériaux et de techniques de traitement. Depuis l'avènement de la mécanique quantique, il est possible de décrire théoriquement les propriétés de la matière en fonction des lois qui régissent les interactions entre les différentes particules qui la composent. Le nombre de particules en interaction est plus élevé dans un système, mais il reste encore de nombreuses lacunes à combler dans la pratique. Toutefois, les théoriciens de la mécanique quantique ont réalisé qu'il était mathématiquement peu pratique de travailler avec les expressions de l'énergie potentielle totale de toutes les particules contenues dans le solide interne.

La recherche scientifique et le développement technologique dans les divers secteurs industriels sont largement influencés par la science des matériaux. Grâce à l'évolution des simulations informatiques, de nouvelles recherches ont été menées dans le domaine des matériaux condensés. Par exemple, les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles auparavant peuvent être expliquées et prévues. Depuis plus de vingt ans, les matériaux à structure pérovskite sont très intéressants en raison de leurs caractéristiques électriques et magnétiques particulières et de leur comportement optique spécifique.

La classe des pérovskites, nommée d'après le minéral découvert par le minéralogiste russe Lev Perovski, est composée de matériaux aux caractéristiques exceptionnelles et variées. La structure cristalline des pérovskites, telle qu'elle est décrite par la formule chimique générale ABX_3 , offre une grande souplesse dans la substitution des ions A et B, ainsi que de l'anion X. Grâce à leur polyvalence structurelle, les

Introduction générale

Pérovskites possèdent une variété de propriétés physiques et chimiques, ce qui leur permet d'être utilisées dans de nombreuses applications technologiques avancées.

Depuis que le minéral CaTiO_3 a été découvert au XIX^e siècle, les pérovskites ont suscité un intérêt grandissant, notamment au cours des dernières décennies avec l'émergence des pérovskites halogénées. En raison de leurs propriétés optoélectroniques remarquables, ces dernières ont bouleversé le secteur des cellules solaires, atteignant des performances de conversion énergétique comparables aux technologies photovoltaïques

Classiques. En outre, certaines pérovskites présentent des caractéristiques ferroélectriques, magnétiques et piézoélectriques qui en font des candidats parfaits pour diverses applications dans les capteurs, les actuateurs et les dispositifs de mémoire.

Ce travail est structuré en trois chapitres. Une généralité sur les pérovskites ainsi que leur intérêt technologique est donnée dans le chapitre I. Le second chapitre rappelle les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Le dernier chapitre résume nos résultats ainsi que leurs interprétations.

Une conclusion générale clôturera ce mémoire

Chapitre I
Généralité sur les pérovskites

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

I.1_ Introduction :

En 1830, le minéralogiste allemand Gustave Rose a fait la découverte de la pérovskite dans l'Oural. On l'appelle pérovskite en référence au minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski [1]. Dans un premier temps, la "Pérovskite" était un minéral constitué d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 , également connu sous le nom de "Titanate de Calcium". Il s'agit d'un minéral noir ou brun-rouge, métallique, relativement rare, à structure cubique simple [2].



Fig. I.1 : Titanate de calcium CaTiO_3 [3]

Mais aujourd'hui, la pérovskite désigne un ensemble des composés cristallins acquis sous un même arrangement atomique ABX_3 . Où :

A : le cation le plus gros.

B : le cation le plus petit.

X : L'anion.

Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure. [4]

Une famille importante est celle de formule ABO_3 ($X = O$).

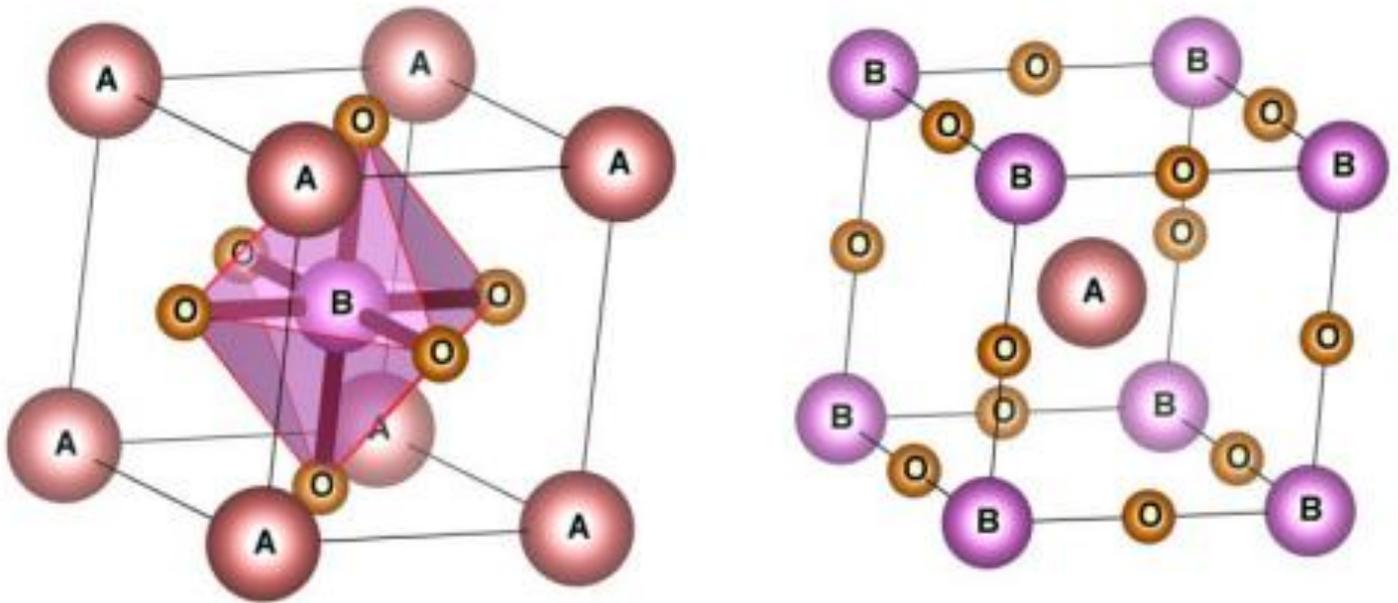


Fig. I.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3

I.2_ Description de la structure pérovskite ABO₃ :

La pérovskite est le nom générique donné à un grand nombre d'oxydes mixtes, généralement représentés par la formule chimique ABO₃ [5]. Selon (la Figure I.3), la maille prototype contient une seule molécule ABO₃, ce qui correspond à :

- A, un cation de rayon ionique élevé (par exemple : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) avec douze anions d'oxygène comme voisins proches (coordination égale à 12).
- B, un cation avec un rayon ionique plus faible (par exemple : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta...), avec une valence plus élevée, entouré de six anions d'oxygène aux côtés (coordination égale à 6).
- L'ion O est l'oxygène, qui a six proches voisins dans cette structure (4 cations du type A et 2 cations du type B).
- Les atomes A occupent les sommets des cubes.
- Les atomes B occupent les centres des cubes.
- Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes.

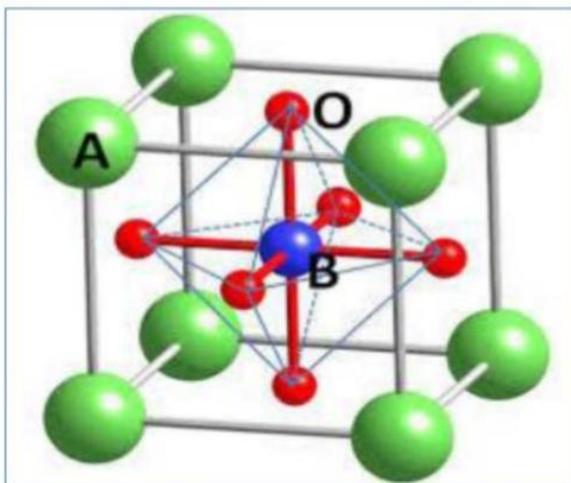


Fig. I.3 : Structure idéale de la pérovskite ABO_3

La répétition de la structure cubique peut également permettre d'obtenir le même réseau, avec les atomes A au centre du cube, les atomes B aux sommets et les atomes d'oxygène au milieu des arêtes du cube. (Figure I.3) [6].

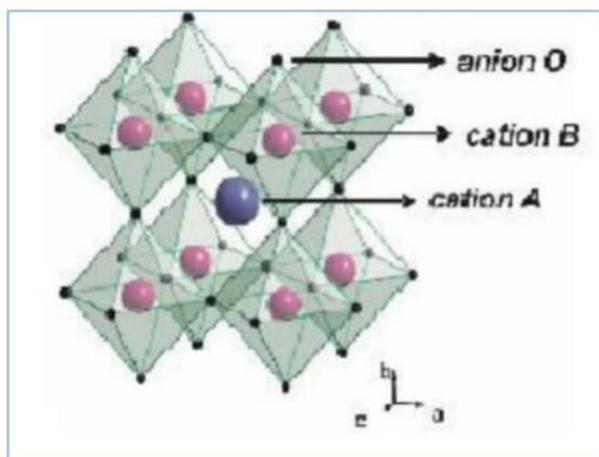


Fig. I.4 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6

I.3 Classification des pérovskites :

Il existe deux grandes classes des pérovskites, dépendant de l'occupation des sites A et B :

- **Les pérovskites simples :**

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $NaTaO_3$, ...) [7]

- **Les pérovskites complexes :**

Ce sont les structures ABO_3 dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ($Pb_{1/3} Mg_{2/3} Nb_{2/3} O_3$, $Pb_{0.95} La_{0.05} Zr_{1/2} Ti_{1/2} O_3$, $Pb_{1/2} Zr_{1/2} Ti_{1/2} O_3$, ...) [7].

I.4 Importance technologique des pérovskites :

Les pérovskites occupent une place cruciale dans le domaine de la technologie industrielle. Les mémoires, les condensateurs [8], les appareils à micro-ondes [9], les manomètres et l'électronique ultrarapide [10] sont des exemples d'utilisations. À des températures assez élevées, elles sont supraconductrices [11], elles convertissent la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité) [12], accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) [13] et modifient brusquement leur résistance électrique lorsqu'elles sont exposées à un champ magnétique (magnétorésistance) [14].

La présence d'ions de métaux de transition (MT) dans le site B des pérovskites révèle une grande diversité de propriétés électroniques ou magnétiques fascinantes [15]. Cette diversité s'explique non seulement par leur flexibilité chimique, mais aussi par le degré le plus élevé de connexion avec la complexité des interactions entre les ions de métaux de transition et l'oxygène ou les halogénures [16].

Alors que les couches d'électrons 3d non remplies sont généralement associées au magnétisme et aux corrélations électroniques, des propriétés diélectriques marquées sont associées aux couches d'électrons 3d remplies [17].

De plus en plus de personnes utilisent ces matériaux très prometteurs dans les domaines des céramiques transparentes [18], des colorants non polluants [19], des cellules photovoltaïques [20] ou des piles à combustibles [21]. Les pérovskites présentent des applications presque universelles car elles peuvent être modifiées dans des

Dimensions très étendues, c'est pourquoi A.Reller et T. Williams les ont désignées comme des caméléons chimiques [22].

I.5_ Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications :

Les pérovskites sont un trésor inestimable pour la science des matériaux. La structure cristalline spécifique de ces matériaux céramiques leur confère une grande diversité de propriétés électroniques et magnétiques, dont on peut citer quelques-unes :

- **Supraconductivité:** Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.
- **Piézoélectricité :** Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.
- **Catalyseurs :** Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.

- **Magnétorésistance** : Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.
- **Ferroélectricité** : La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO₃ et PZT.

Les matériaux importants de structure pérovskite, possédant des propriétés et des applications intéressantes peuvent être trouvés dans le tableau I.1. [23]

Composition	Propriété physique	Application
CaTiO ₃	Diélectricité	Micro-onde
BaTiO ₃	Ferroélectricité	Mémoires d'ordinateur non-volatiles
PbZr _{1-x} Ti _x O ₃	Piézoélectricité	Sondes
Ba _{1-x} La _x TiO ₃	Semi-conducteur	Semiconducteur
Y _{0.33} Ba _{0.67} CuO _{3-δ}	Superconducteur	Détecteurs des signaux magnétiques
(Ln,Sr)CoO _{3-δ}	Conducteur mixte ionique et électronique	Diffusion de gaz membranes
BaInO _{2.5}	Conducteur ionique	Électrolyte en piles à combustible
AMnO _{3-δ}	Magnétorésistance géante	Têtes de lecture pour des disques durs

Tab I.1. : Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type

I.6_Défauts dans la structure pérovskite :

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène [24].

I.6.1_ Description des défauts dans les cristaux :

Les défauts ponctuels en cristallographie sont des anomalies dans l'organisation des cristaux qui ne touchent que des nœuds isolés.

I.6.2_Défauts ponctuels:

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montrés sur la figure I.3 : lacune, interstitiel et substitution.

I.6.3_ Défaut de charge électrique : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron).

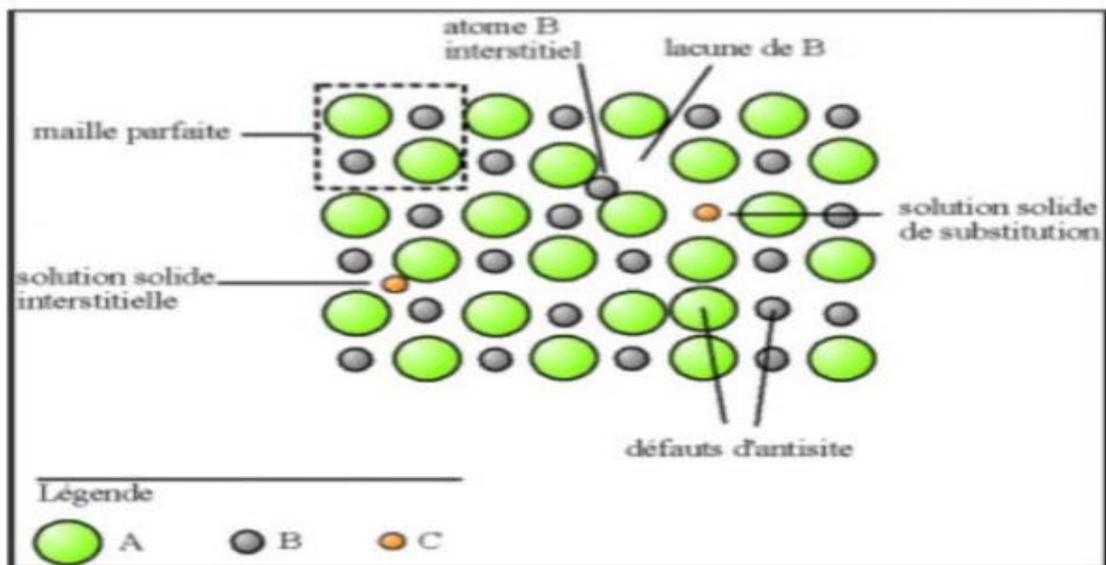


Fig I.5 : Les différents types des défauts ponctuels.

I.6.4 Association des défauts ponctuels :

➤ Défaut de Schottky :

Il s'agit d'une combinaison d'une absence anionique et d'une absence cationique dans les cristaux ioniques.

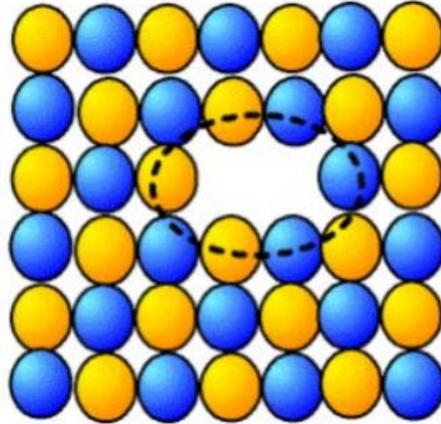


Fig I.6 : image d'un défaut de Schottky (lacune)

➤ Défaut de Frenkel :

Un atome se déplace de sa position habituelle vers une position interstitielle. Seuls les cations sont capables de le faire dans un cristal ionique, car ils sont plus petits que les anions.

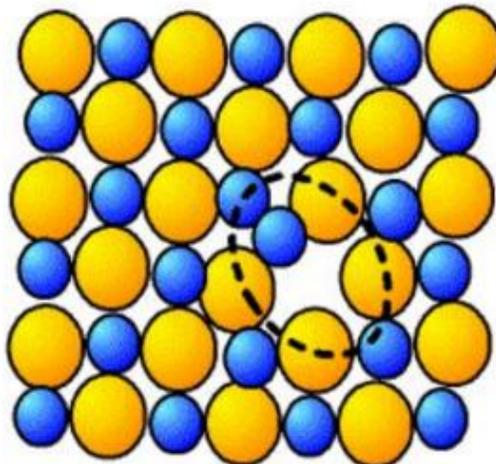


Fig. I.7 : image d'un défaut de Fränkel

I.7_Type des Pérovskites:**I.7.1_PérovskiteTéragonale:**

L'exemple le plus connu d'une pérovskite téragonale est le probablement BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z= 1$. Dans ce cas, les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le Baryum est coordonné, par quatre oxygène à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autre à 2.88 \AA . D

I.7.2_PérovskiteRhomboédrique:

La maille cubique de certains matériaux peut se déformer en une symétrie rhomboédrique, indexée avec des angles d'environ 90° ou 60° . Les anions se déplacent souvent selon une maille plus grande avec un angle proche de 60° . Des exemples incluent LaAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 . LaCoO_3 a une structure rhomboédrique à température ambiante et subit deux transitions de phase à haute température, avec un changement d'angle de 60.4° à 60.0° au-dessus de 937°C .

I.7.3_Pérovskite Orthorhombique:

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont: $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [25].

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 [26], ...etc.

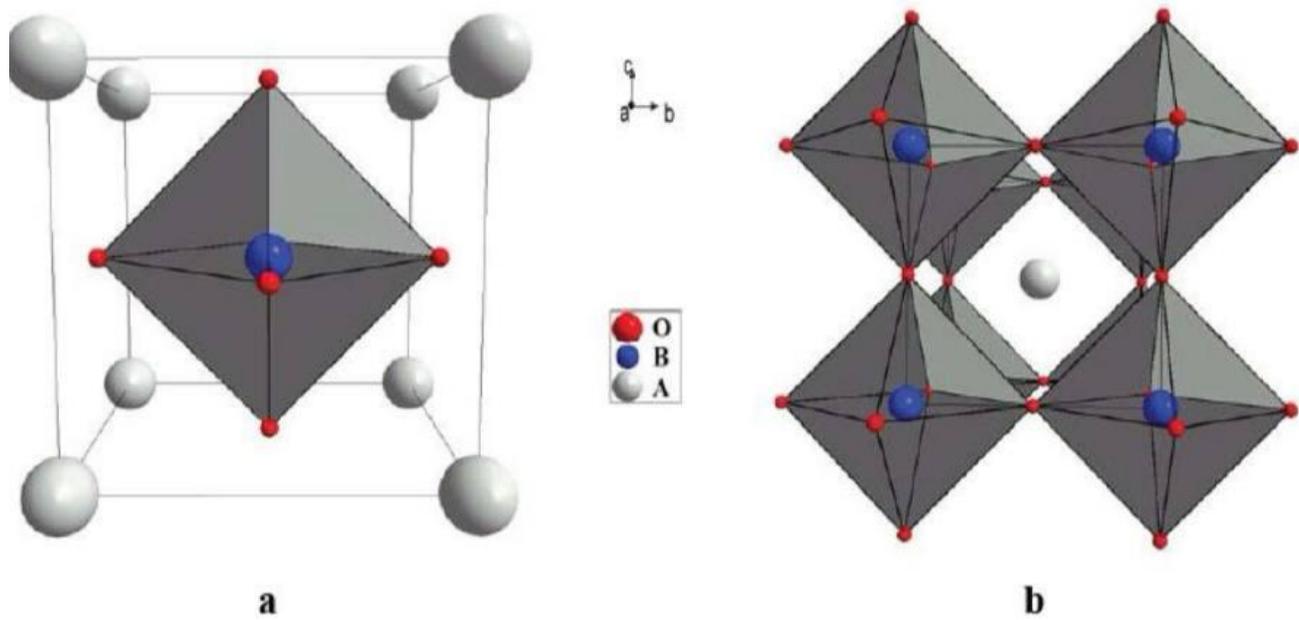


Fig I.8 : Deux façons de représentation la structure pérovskite.

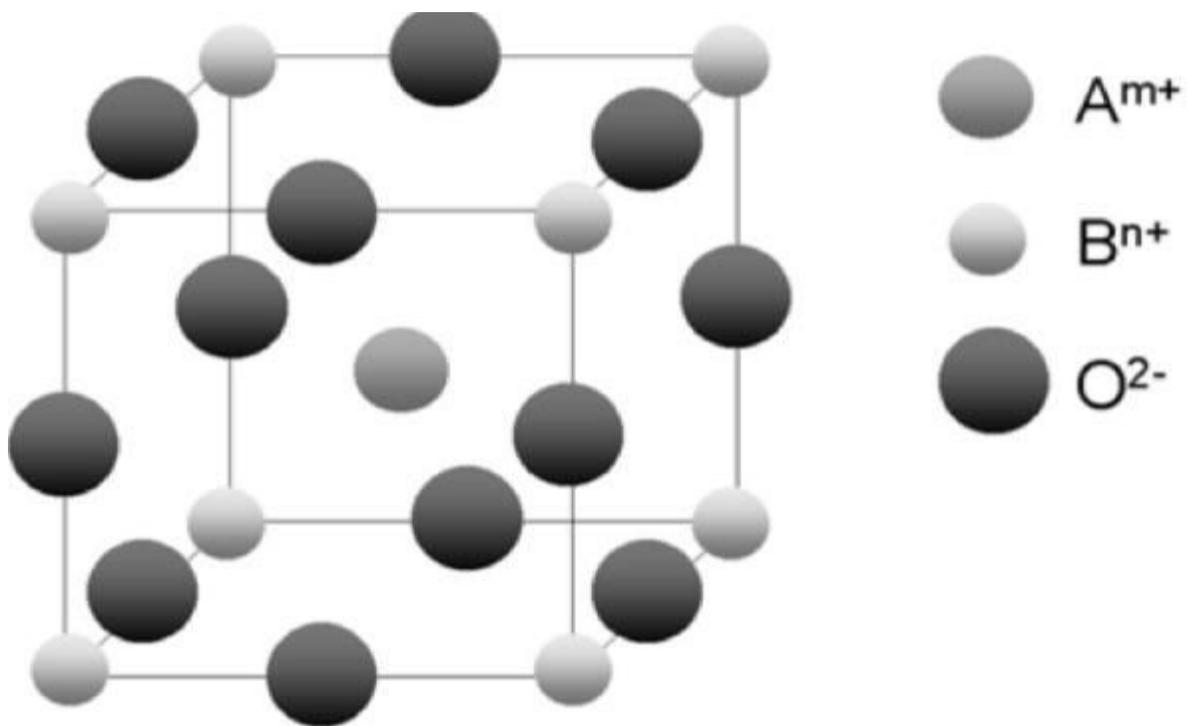


Fig I.9 : Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO₃.

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

Les structures ABO₃ dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : Elles Constituent les pérovskites simples : LaFeO₃, PbTiO₃, BaMnO₃, KNbO₃, ... Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : Elles constituent les pérovskites complexes : La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃, PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O₃, LaFe(1-X)MgXO₃

I.8_ Conditions de stabilité d'une structure pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

- a) **Facteur de tolérance t** : Gold Schmidt a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite: La symétrie cubique de la structure pérovskite idéale peut être abaissée selon la nature chimique des cations A et B. La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité : $0,75 \leq t \leq 1$ où le facteur de tolérance de Goldschmidt t est défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)}$$

Pour le facteur de tolérance t en utilisant les rayons ioniques donnés par Shannon et Coll.

Tableau: Evolution des structures cristallines en fonction de t.

t < 0.75	0.75 < t < 1.06	t > 1.06
ilménite	pérovskite	hexagonal
	0.96 < t < 0.99	0.99 < t < 1.06
	Distorsion rhomboédrique	cubique
	0.75 < t < 0.9	
	Distorsion Orthorhombique	

* 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 **BO6**.

* Pour la valeur idéale $t=1$, la structure pérovskite adopte une symétrie cubique. Un motif ABO_3 par maille suffit alors pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté proche de 4Å et correspond à la distance B-O- B. -

Toutefois, beaucoup de pérovskites présentent une symétrie moins élevée qui nécessite parfois le choix d'une maille plus grande, multiple de la maille cubique idéale. La stabilité de la structure dépend aussi de la polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite ionique).

b) L'ionicté des liaisons anions-cations : Le caractère ionique d'une composition **ABO3** est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence d'électronégativité :

$$\Delta E = \frac{(XA - O) + (XB - O)}{2}$$

Ou : $(XA - O)$ et $(XB - O)$ sont respectivement les différences d'électronégativité entre (A et O) , (B et O). La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique.

Référence :

- [1] Boudali Abdelkader, Thèse de doctorat, Etude des propriétés structurales élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques LaAlO_3 et XTiO_3 , Université d'Oran 2011.
- [2] EL KETROUSSI Mohammed El amine, Mémoire de Master, Étude des propriétés optiques et piézoélectriques du Pérovskite CaTiO_3 Université Abdelhamid Ben Badis – Mostaganem 2018.
- [3] La classification des minéraux choisie est celle de Strunz, à l'exception des polymorphes de la silice, qui sont classés parmi les silicates.
- [4] BourmalBelkis, mémoire de master, Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0,1,2,3$), Université de Biskra (2019).
- [5] A. Hizebry , thèse doctorat en génie des matériaux, Lyon (France), (2007).
- [6] C. Millon, thèse doctorat en dispositifs de l'électronique intégrée, INSA Lyon (France), (2003).
- [7] Thomas RICHARDOT, thèse de doctorat, Développement d'un matériau piézoélectrique sans plomb pour la réalisation de sondes ultrasonores haute fréquence université francoisrabelais de tours (2016).
- [8] H. Bali, and B. Raveau, *Mat. Chem.and Phys.*, 8, 469 (1983).
- [9] G. Demazeau, *J. Développements Technologiques et Scientifiques*, 12, 933 (2009).
- [10] M.Ghedira, J.Marcus, J.Mercier, and C.Schlenker, *J.Chim.Sol.*47,113(1983)

- [11] S. Gariglio et J.M. Triscone, *Compte Rendu Physique*, 59, 1 (2011).
- [12] R. Von Der et al. *Solides State Communications*, 3, 151 (1979).
- [13] P. Guillaume et al. *Comptes Rendus Chimie*, 12, 731 (2009).
- [14] Chun-lian Hu et al. *Solide State Communications*, 149, 334 (2009).
- [15] S. Nirpendra, J. R. Yul, *Journal of the Korean Physical Society*, 53, 806 (2008).
- [16] J.P. Monthéard et al. *European Polymer Journal*, 12, 1158M, (1988).
- [17] Site web: www.newtonphysics.on.ca/info/author.htm.
- [18] Ph. Courty, H. Ajour, Ch. Marcilly, and B. Delmon, *Powder Technology*, 7, 21 (1973).
- [19] J. G. Mc Carty and H. Wise, *Catal. Today* 8, 231 (1990).
- [20] A. Kunioka and Y. Sakai, *Solid-State Electronics*, 8, 961 (1965).
- [21] N. Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 563 (1993)
- [22] A. Reller, T. Williams, *Chemistry in Britain*, 25, 1227 (1989).
- [23] M. MAHBOUB, " Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta=0, 0.5$) ", thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, (2012).
- [24] S. Huang, S. Feng, Q. Lu, Y. Li, H. Wang, C. Wang, *Journal of Power Sources* 251-357-362 (2014) .
- [25] P.M. Raccach, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155, 932, (1967).
- [26] S. Geller, E.A. Wood, *Acta Crystallogr.* 9, 563, (1956).

Chapitre II

Formalise et méthodes de calculs

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 :

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

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

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

Où:

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

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

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

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

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

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{r_j}^2}{m_j} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_j}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 z_i z_j}{|R_i - R_j|} \quad (II.3)$$

Où :

R_i^ρ, M_i : La position et la masse du noyau ;

r_j^ρ, 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.

Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

II.1.1_ 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:

$$\hat{H}^{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{\text{noy-el}} + \hat{V}_{el}$$

(II.4)

Soit

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

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.1.2_ 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 :

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

II.1.3_Aproximation 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].

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

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 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.2_Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

II.2.1_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 :

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

II.2.2_ La densité électronique :

Un électron ne peut être localisé 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.2.3_ 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

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

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn (F_{HK}). Cette nouvelle fonctionnelle contient $T_{\text{él-él}}[\rho]$, l'énergie cinétique électronique et $V_{\text{él-él}}[\rho]$, 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 ($v_{\text{él-él}}^{\text{cal}}[\rho]$).

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

II.2.4_ 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 sûr 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 $\rho_{\text{test}}(r) \geq 0$ et $\int \rho_{\text{test}}(r) = N$ et associée à un potentiel extérieur V_{ext} , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental, $E[\rho_{\text{fond}}]$. D'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De la, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

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

Remarques :

L'énergie du système $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnel se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

II.2.5_ Les équations de Kohn et Sham :

Le choix de Kohn et Sham[6] référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger monoélectroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham, La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$\rho(r) \rightarrow v^{eff}[\rho(r)] = v^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr + v_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.14})$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les φ_i .

$$v_{eff}(r) \rightarrow \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.15})$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\varphi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.16})$$

II.2.6_ Energie totale de Kohn et Sham

La fonctionnelle de l'énergie totale donnée par Kohn et Sham et donnée par

$$E(\psi_i) = 2 \sum \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \psi_i d^3 r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3 r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho_{r_1} \rho_{r_2}}{|r_1 - r_2|} d^3 r_1 d^3 r_2 + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[R_i] \quad (II.17)$$

Où :

E : représente l'énergie de Kohn et Sham.

i : Fonction d'onde associée aux états électroniques.

E_{ion} : est l'énergie de coulomb associé aux ions localisés aux positions

V_{ion} : est le potentiel électronique total associé à l'interaction ion-électron.

$\rho(r)$: la densité de charge électronique.

$E_{xc}[\rho(r)]$: l'énergie d'échange et de corrélation.

La densité de charge $\rho(r)$ est donnée par :

$$\rho(r) = 2 \sum |\Psi_i(r)|^2 \quad (II.18)$$

Seule la valeur minimale de l'énergie de Kohn et Sham a un sens physique, elle correspond à l'énergie totale du système à l'état fondamental. Il suffit donc de déterminer les fonctions d'ondes électroniques ψ_i qui minimisent l'énergie totale E [7].

II.3_ La résolution des équations de Kohn et Sham à une particule :

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et surtout les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul tout en ayant une bonne précision sur les résultats. Les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \varphi_\alpha(r) \quad (II.19)$$

Où :

$\varphi_\alpha(r)$: Sont les fonctions de base ;

$c_{i\alpha}$: sont les coefficients de l'expansion.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les $c_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées.

Dans la plupart des approches utilisées pour le calcul de la fonctionnelle de densité, l'optimisation des coefficients $c_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge ont lieu séparément, il est nécessaire de déterminer d'une manière répétitive les coefficients $c_{i\alpha}$, ils représentent les solutions des équations à une particule pour une densité de charge fixe ; ceci est fait en utilisant des techniques standard de matrice.

II.3.1_ La résolution de l'équation de Poisson :

Dans les équations de Kohn et Sham on trouve le terme d'échange et de corrélation et aussi le terme coulombien $V_C(r)$:

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.20})$$

II.3.2_ L'approximation de densité Locale (LDA) :

L'approximation de densité locale « LDA » [8], [9] 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 :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.21})$$

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 :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.22})$$

Remarque

La L.D.A supposé qu'en un point r , l'énergie d'échange et de corrélation par atome, d'un gaz électronique homogène, notée $\epsilon_{xc}(r)$ est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons non homogène, mais ayant la même densité $\rho(r)$.

II.3.3_ L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé GGA [10-11] où l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr \quad (II.23)$$

Où :

$\epsilon_{xc}[\rho(r)]$: 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_ Les systèmes à spin polarisés :

Pour un système étudié, si le spin des électrons n'est pas considéré, la densité s'écrit comme une somme sur les états occupés N_{occ} :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\psi(r)|^2 \quad (II.24)$$

$$\sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = Ne \quad (II.25)$$

Où :

f_i : est le nombre d'occupation de l'orbitale i étant fixé à 1.

Pour traiter les systèmes polarisés en spin, il suffit de séparer la sommation de l'équation (II.25) en deux parties :

$$\rho(r) = \rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r) = \sum_{i=1}^{N_e \uparrow} |\psi_i \uparrow (r)|^2 + \sum_{i=1}^{N_e \downarrow} |\psi_i \downarrow (r)|^2 \quad (\text{II.26})$$

Où :

$\rho \uparrow, \rho \downarrow$: Désignent respectivement les densités associées aux états spin up et down,

avec : $N_e \uparrow + N_e \downarrow = N_e$

Et dans ce cas l'énergie totale devient alors une fonctionnelle des deux densités de spin :

$$E = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (\text{II.27})$$

Dans le cas où la position des noyaux N_a est fixée, l'énergie totale du système peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{tot}^{KS} = \sum_i \left\langle \psi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} - \int dr \rho(r) \sum_{i=1}^{N_a} \frac{Z_i}{r-R_i} - \sum_{IJ} \frac{Z_I Z_J}{R_I - R_J} + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.28})$$

$$E_{tot}^{KS} = T_c^0 + E_H - E_{ext} + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II.29})$$

II.5_ La procédure de calcul dans la DFT:

Les équations (II.15), (II.19) et (II.26) sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérente représenté par la Figure II.1.b, mais on doit d'abord calculé la valeur de densité de départ ρ^{int} , procédure décrite en Figure II.1.a, l'équation séculaire (II.19) est diagonalisée tout en assurant l'ortho normalisation des orbitales. Une nouvelle densité ρ^{out} est alors trouvée.

Dans le cas où la convergence n'est pas encore atteinte, la nouvelle densité est combinée à la densité initiale suivant l'équation :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^{i+\alpha} \rho_{out}^i \quad (\text{II.30}) \quad \text{Où :}$$

i : représente le nombre d'itérations, α : est le paramètre de mélange.

La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

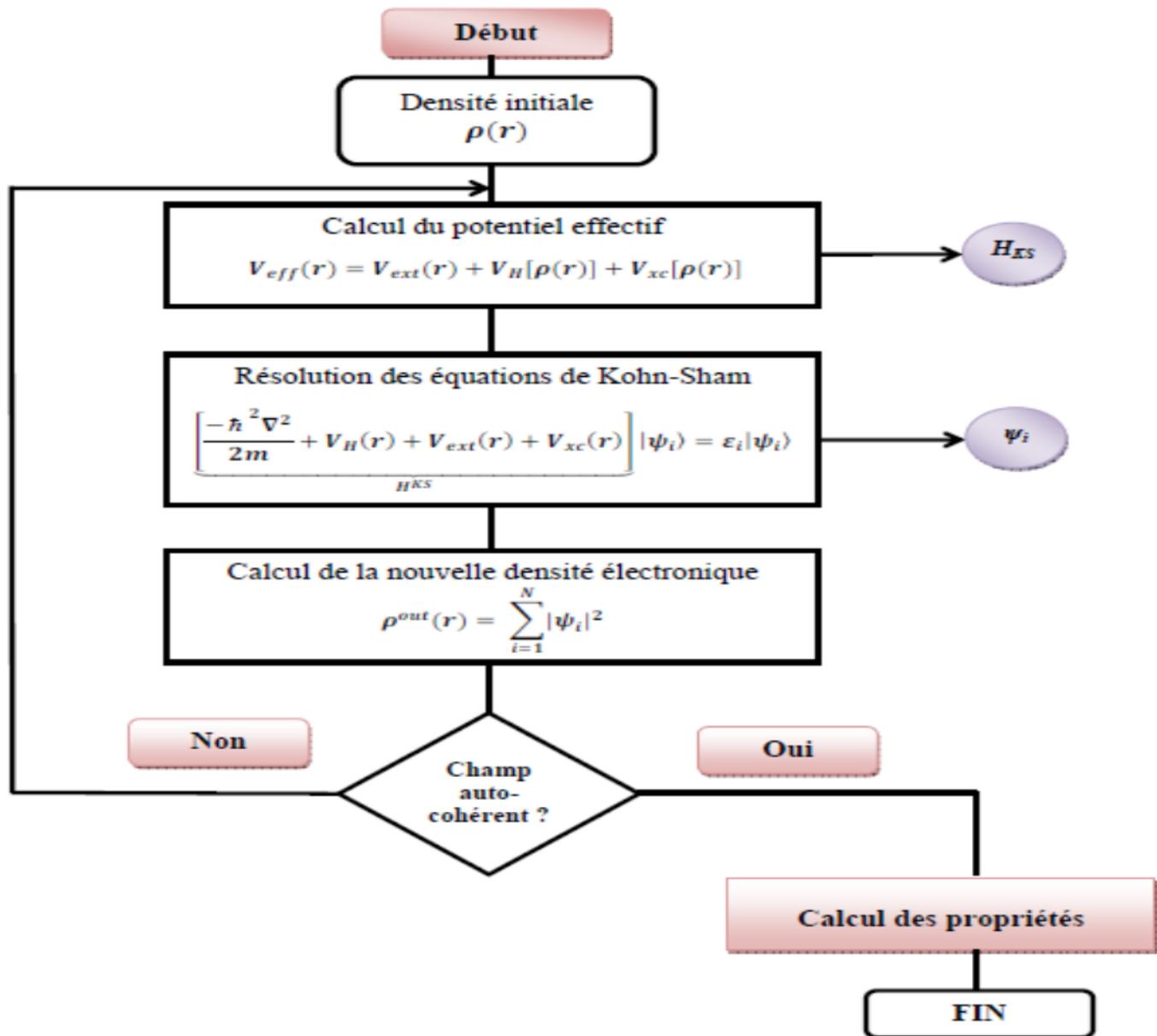


Fig. II.1 Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham.

1.2_ 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) [12-13], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonalisées (OPW) et leurs dérivées [13-14] applicables aux bandes de conduction de caractère " s-p " des métaux simples.

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW)[15]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [16] : 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.

1.3_ La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir Figure II.2): région de coeur et région interstitielle ; La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement).

Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm}(r) U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développem

$U_l(r)$: Le solution régulière de l'équation suivante [18] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.32})$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

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

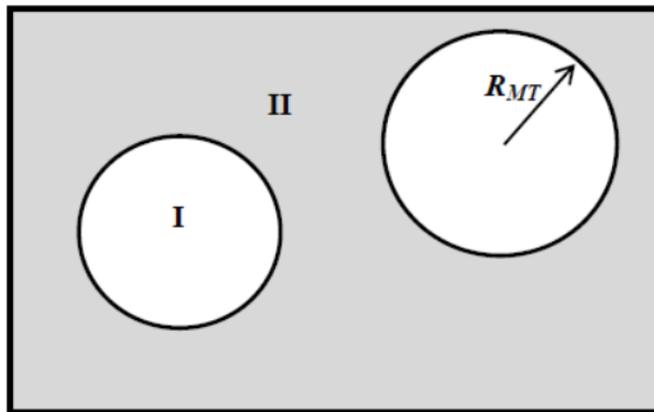


Fig. II.2 : Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « région interstitielle ».

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du coeur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [17].

Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2}$$

(II.33)

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E . Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [18], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (II.34)$$

Où j_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de coeur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie E_l . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (II.32) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [19], ainsi que celui de Koelling et Abrman[20]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $U_l'(r)$ par rapport à l'énergie.

I.4_ Les bases de (FP-LAPW)

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés par rapport à l'énergie. $U_l'(r)Y_{lm}(r)$

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $U_l'(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l'(r) \quad (\text{II.35})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , r > R_\alpha ; \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^\&(r)] Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha . \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

Où

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

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l^\&$.

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [18] comme suit :

$$U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l^\&(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.37})$$

Où

$O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O((E - E_l)^2)$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O((E - E_l)^4)$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique au deux parties.

1.5_ Les rôles des énergies de linéarisation E_l

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O((E - E_l)^2)$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O((E - E_l)^4)$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où On veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du coeur (seulement connu comme état de semi-coeur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

1.6_ Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continués à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer:

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du G_{\max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que

$R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FPLAPW est assurée pour $R_\alpha K_{\max}$ compris entre 7 et 9.

1.7_ Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FPLAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-coeur, il est utile d'utiliser l'une des deux

moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

II.8_Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-coeur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [20]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure II.2.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-coeur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $u_{l\alpha}(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du coeur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-coeur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-coeur et celui de valence.

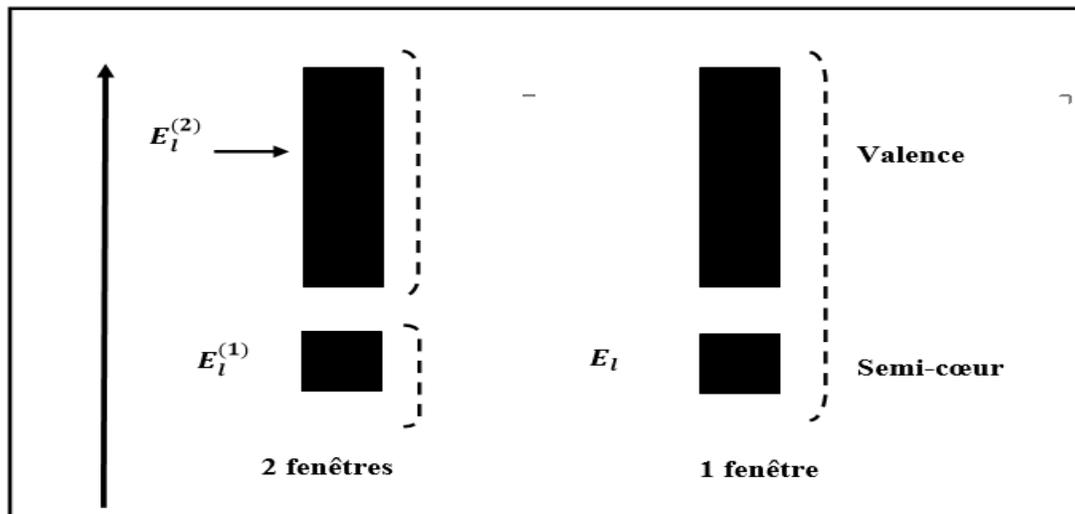


Fig. II.3 : Exemple de fenêtres avec un état semi-coeur.

II.9_ Développement en orbital local :

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [21],Perta[22],smrka[23],Shaughnessy[24] et Singh [25] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes.

La fonction propre a la forme suivante :

$$\Phi_{lm} = [A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.38})$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm}

II.10_ Le code Wien2k:

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN [26], 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.

Il existe plusieurs versions du code WIEN97, qui ont été amélioré pour donner le code WIEN2K, l'organigramme de celui-ci est représenté par la Figure II.4.

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-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité d'état, densité de charges...etc) sont alors déterminées.

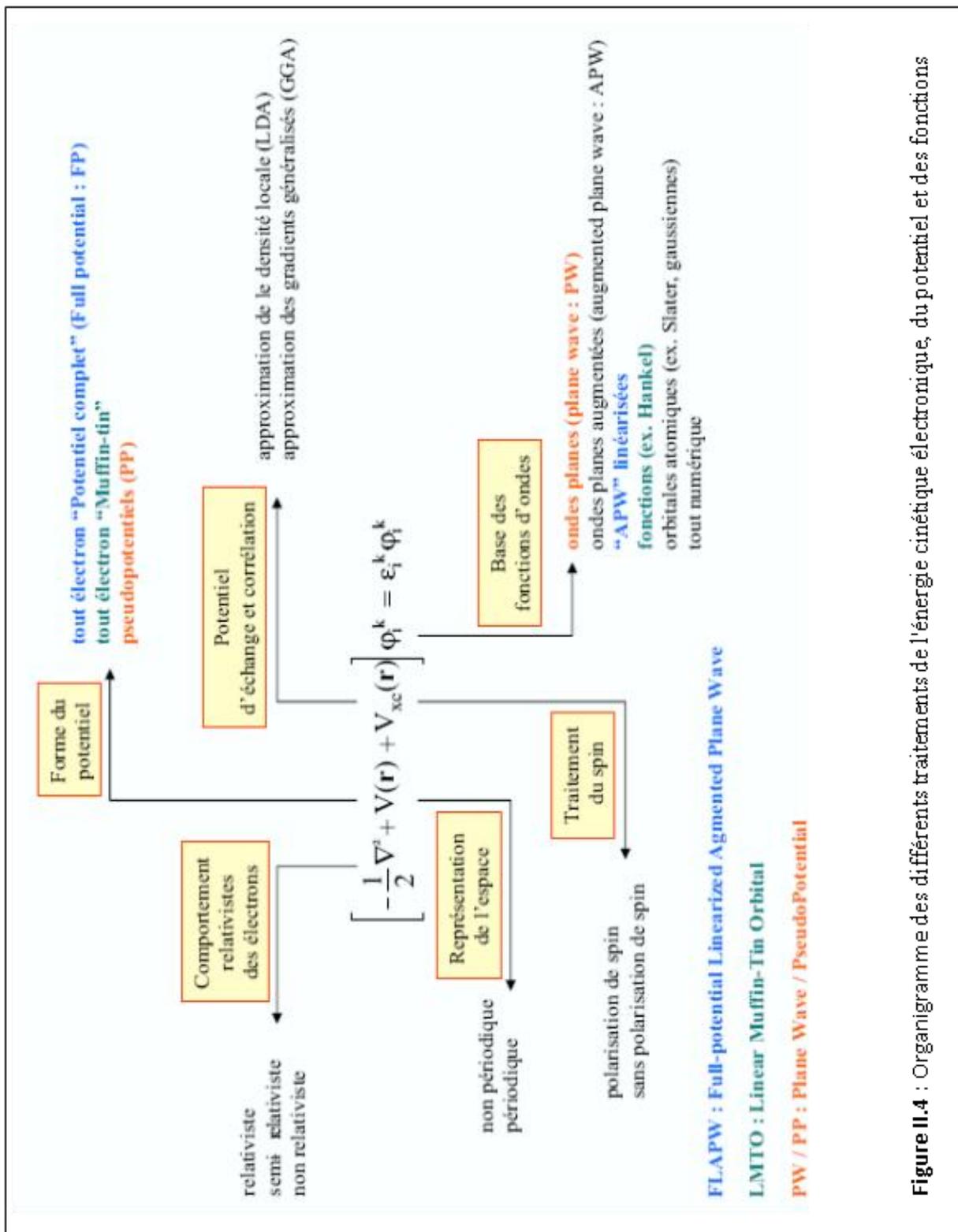


Figure II.4 : Organigramme des différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions

II.11_ 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.

Références

- [1] P. Kireev. "La physique des semi-conducteurs". Edition MIR Mouscou.
- [2] H.Benaissa. " 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 and L.J.Sham, phys. Rev.140, 1133, (1965).
- [7] D.W.DuMond and J.P.Youtz, J.Appl. Phys, 11 357 (1940).
- [8] W.Khon, phys.Rev.A, 34, 737, (1986).
- [9] W.E.Pickett, "pseudo-potential methods in condensed matter applications", North-Holland-Amsterdam 1989.
- [10] 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).
- [11] J. P. Perdew, S. Burk and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [12] M. Coté , O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 55,13025 (1997).
- [13] Y. Al-Douri , H. Abid, H. Aourag Physica B 322, 179 (2002).
- [14] M.L. Cohen, Phys. Rev. B 32, 7988 (1985).
- [15] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag .Physics Letters. A 275,113 (2001).

- [16] J.M. Row, R.M. Nicklow, D.L. Price, K. Zanio, Phys. Rev.B 10,671 (1974).
- [17] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [18] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [19] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [20] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [21] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [22] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [23] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [24] G.R. Evans , M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671(1987).
- [25] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 388 (1991).
- [26] 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

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1_ Introduction:

L'étude de propriétés (macroscopiques) fondamentales des matériaux solides se base sur les propriétés microscopiques à savoir le type de la structure, paramètres de maille, nature des atomes, la symétrie du système Ce qui implique une diversité des matériaux.

Il existe énormément des matériaux solides aux propriétés très différentes, constituant autant de domaines d'étude qui se juxtaposent et se complètent : les métaux, les isolants, les verres de spin, les supra-conducteurs, les super-solides, les piezo-électriques, les demi-métaux, les ferro-magnétiques...

Dans ce travail on s'intéresse plutôt à la pérovskite BaNO₃.

III.2_ Détails de calculs:

Nous avons constaté qu'il y'a aucune étude expérimentale ou théorique pour pouvoir comparer nos résultats obtenus.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calcul de la stabilité magnétique et des propriétés structurales, élastique, électroniques et magnétiques à la pérovskite BaNO₃. On utilisant la méthode tout électron des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW.

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k [1]. Les atomes sont représentés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA développée par Perdew *et al.* [2].

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions: les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (dites sphères muffin-tin) de rayons R_{MT} et la région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés d'une part en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale de $l_{max}=10$ et d'autre part, en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off) $R_{MT} * K_{max} = 9$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes d'écrivant la région interstitielle).

Nous avons utilisé des sphères Muffin-Tin différentes suivant les éléments du composé étudié, les valeurs des rayons Muffin-Tin (R_{MT}) mesurées en unité atomique (a.u) pour for Ba, N et O ont été choisies égales à 2.10, 1.88 et 1.90 Bohr respectivement. Le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle est limité par un cut-off $G_{max}=24$.

Nous avons développé le calcul avec 3000 points spéciaux, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué dans l'esprit de la méthode de Monkhorst et Pack [3]. Afin de pouvoir comparer les énergies des différentes phases, nous avons adopté l'échantillonnage des zones de Brillouin associées à chacune des phases étudiées de telle sorte à obtenir l'énergie totale du système avec le même ordre de précision à mieux que 10^{-5} Ry près, la convergence des cycles auto cohérents (self-consistent) n'est atteinte que lorsque l'énergie totale est stable à cette dernière. Le maillage est de 56 points irréductibles de la zone de Brillouin correspondant à la grille $11 \times 11 \times 11$.

L'énergie de coupure qui définit la séparation entre les états de cœur et ceux de valence, est choisie égale à -6 Ry. Les effets relativistes sont pris en compte par l'utilisation de l'approximation relativiste scalaire lors du calcul des états électroniques.

La première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre de nos composés binaires, à savoir le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B'). Pour cela, nous avons effectué un calcul autocohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre théorique.

La procédure commune utilisée pour vérifier la stabilité magnétique en étudiant les phases non magnétiques (NM), et magnétiques (FM), ainsi que pour définir la structure cristalline la plus stable, on calcule l'énergie totale au voisinage de l'équilibre. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [5] qui est donnée par l'expression suivante:

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'} \left[\frac{1}{B'-1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right]$$

(III.1)

Où E , E_0 , V_0 , V , B et B' sont respectivement l'énergie totale, l'énergie de l'état fondamental, le volume d'équilibre à l'état fondamental, le volume d'équilibre, le module de compression (rigidité) et la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$

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

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

(III.2)

Et la dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation:

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B}{B'(B'-1)} \right] \times \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0)$$

(III.3)

III.3_ Propriétés structurales:

La stabilité magnétique à la pérovskite BaNO₃ est décrite dans cette section. Nous avons vérifié la stabilité magnétique en étudiant les phases non magnétiques (NM) et magnétiques (FM) pour différents types de structures cristallines à travers l'ajustement de l'équation d'état de [Murnaghan](#) (EOS) de l'énergie totale en fonction du volume [6].

La figure III.1 illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue pour les configurations magnétique (spin polarisée SP) et non magnétique (non spin polarisé NSP) à la pérovskite BaNO₃ avec l'approximation GGA-PBE. Nous obtenons le comportement habituel dû au potentiel XC.

Nous remarquons que l'état ferromagnétique possède la plus faible énergie totale, elle est donc prise comme étant la structure de l'état fondamental.

Nous reportons dans le tableau III.1 un récapitulatif des différentes valeurs calculées avec et sans spin-polarisé du paramètre de réseau d'équilibre (a) du module de

compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression, ce sont des quantités extraites de l'équation d'état des systèmes étudiés.

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)

Matériau	Méthode		a (Å)	B (GPa)	B'	E_f (Ry)	E_c (Ry)	ΔE (meV)
BaNO ₃	GGA-PBE	FM	6.71	49	4.48	-0.55	-1.30	
		NM	6.69	48	4.01	-0.50	-1.26	163.20

La stabilité des alliages peut être prédite en calculant l'énergie de formation, elle est décrite comme suit:

$$E_f^{\text{BaNO}_3} = E_{\text{tot}}^{\text{BaNO}_3} - (E_{\text{Ba}}^{\text{bulk}} + E_{\text{N}}^{\text{bulk}} + 3E_{\text{O}}^{\text{bulk}}) \quad (\text{III.4})$$

Où $E_{\text{tot}}^{\text{BaNO}_3}$ est l'énergie totale de BaNO₃, $E_{\text{Ba}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{N}}^{\text{bulk}}$, et $E_{\text{O}}^{\text{bulk}}$ sont les énergies totales pour chaque atome.

Les énergies de formation calculées pour tous les composés sont répertoriées dans le tableau III.2, les résultats illustrent que tous nos composés sont susceptibles de se former et leurs énergies de formation négatives indiquent leur stabilité thermodynamique.

En revanche, l'énergie de cohésion E_c pour chaque composé BaNO₃ a été calculée selon la formule suivante:

$$E_c^{\text{BaNO}_3} = E_{\text{tot}}^{\text{BaNO}_3} - (E_{\text{Ba}} + E_{\text{N}} + 3E_{\text{O}}) \quad (\text{III.5})$$

Où $E_{\text{tot}}^{\text{BaNO}_3}$ est l'énergie totale d'équilibre des composés BaNO₃, E_{Ba} , E_{N} , et E_{O} sont les énergies totales des atomes isolés

Les valeurs calculées obtenues pour l'énergie de cohésion aux constantes de réseau d'équilibre sont répertoriées dans le tableau III.1.

Les valeurs négatives de E_c pour le composé BaNO₃ indiquent que nos composés devraient être stables en raison de la haute énergie des liaisons chimiques. Ainsi, ils peuvent être synthétisés expérimentalement.

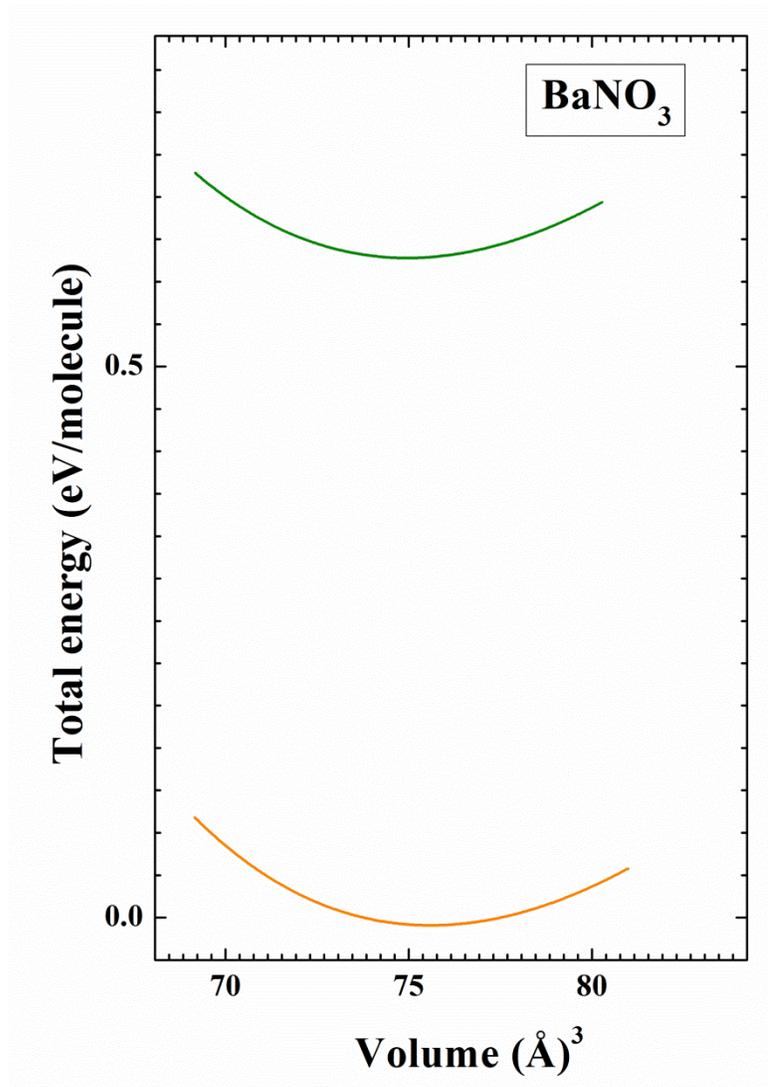


Fig III.1: Calcul ferromagnétique (FM), non magnétique (NM) de l'énergie totale en fonction du volume à la pérovskite BaNO₃.

En conclusion, la pérovskite BaNO₃ peut présenter des propriétés ferromagnétiques, malgré l'absence des éléments magnétiques pour les trois structures.

En examinant le tableau III.1, il est clair que la différence d'énergie totale entre les états ferromagnétique et nonferromagnétique $\Delta E = E_{\text{NM}} - E_{\text{FM}}$, pour la pérovskite BaNO₃ ΔE est positive, donc ce composé est stable dans la phase ferromagnétique.

III.4_ Propriétés élastiques:

Lorsqu'un corps solide est soumis à des forces extérieures, il peut se déplacer et /ou se déformer. Un solide sera dit élastique si, conformément à l'intuition, il reprend spontanément sa forme de départ lorsque les contraintes extérieures sont supprimées. Ainsi, les déformations des solides élastiques sont par définition réversibles.

Dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique des paramètres du solide. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hooke.

1- Loi de Hooke

En 1678, Robert Hooke publie l'article «De Potentiâ Restitutiva», ou «Of spring». Il contient les résultats des expériences de Hooke sur les corps élastiques. C'est le premier article publié dans lequel les propriétés élastiques des matériaux sont discutées. La loi de Hooke est une loi de comportement des solides soumis à une déformation élastique de faible amplitude. Elle a été énoncée par Robert Hooke, par la phrase en latin (expériences datant de 1675). Ce qui signifie « telle extension, telle force », ou bien en termes modernes « l'allongement est proportionnel à la force ». Hooke désirait obtenir une théorie des ressorts, en soumettant ces derniers à des forces croissantes successives. De sa loi deux aspects sont importants: La linéarité et L'élasticité.

Ces deux aspects ne sont pas identiques, la linéarité exprime « l'allongement est proportionnel à la force », l'élasticité exprime que cet effet est réversible et permet donc de revenir à l'état initial tel un ressort soumis à de faible forces. L'élasticité a une limite,

qui est indépendante de la notion de linéarité, Hooke n'a considéré que la phase élastique et linéaire, donc proportionnelle et réversible.

Dans un solide homogène, les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant les contraintes aux déformations. Nous avons déterminé les constantes élastiques à partir de l'énergie totale selon la méthode développée par Thomas CHARPIN et implémentée dans le code Wien2k [1]. Le calcul des constantes élastiques exige la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire.

2- Cristal à symétrie cubique

a/ Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [2] et prend la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}$$

(III.6)

M. Born et K. Huang [10] ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances dans la contrainte imposée et en imposant la convexité de l'énergie,

il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques (C) soit positivement définie (Critères de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs. Ainsi, pour un exemple simple comme la maille cubique, on peut écrire les conditions suivantes :

$$\begin{cases} C_{44} \geq 0 \\ C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ C_{11} + 2C_{12} \geq 0 \end{cases}$$

(III.7)

A partir du tableau III.3, nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques C_{ij} satisfont les critères de stabilité de Born-Huang [7], indiquant que les composés étudiés sont élastiquement stables pour la structure . Il faut noter que nous ne disposons pas de valeurs expérimentales ou théoriques des C_{ij} pour une éventuelle comparaison.

Tableau III.2 : Constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{44}), en GPa

	C_{11}	C_{12}	C_{44}
BaNO3	96.34	25.67	18.14

Une structure cubique

$$B_H = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad \text{(III.8)}$$

$$G_H = \frac{G_R + G_V}{2} \quad \text{(III.9)}$$

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

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

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

Il y a un intérêt considérable de l'effet des contraintes mécaniques sur la croissance des cristaux et des dispositifs électroniques et par conséquent sur leurs comportements et leurs fiabilités. Le calcul précis de telles contraintes exige la connaissance du module de Young et du coefficient de Poisson, en particulier pour des orientations cristallographiques spécifiques définissant la surface du matériaux [8]. Les résultats des modules de compression obtenus à partir des constantes élastiques sont proches de ceux obtenus à partir de l'ajustement de l'équation d'état EOS (tableau III.1), par conséquent nos composés sont mécaniquement stables.

Quant au module de Young E et le coefficient de Poisson (ν) sont obtenus directement à partir des formules [9]:

$$E = \frac{9BG}{3G+B} \quad (\text{III.13})$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.14})$$

Tableau III.3 : Regroupe le module de compression B (en GPa), le rapport B/G , le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le coefficient de Poisson (ν) et le et le facteur d'anisotropie de Zener (A) pour BaNO3

Matériaux	BaNO3
B	49.22
G	23.76
B/G	2.07
E	87.34
ν	0.29
A	0.51

III.3.3 : Le coefficient de Poisson ν :

Le coefficient de Poisson ν mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, prend formellement des valeurs entre -1 et 0.5 , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i .e. cristaux ioniques), la valeur du ν est habituellement près de 0.25 [10]. Pour les matériaux covalents ν est petit ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [11]. Ce coefficient permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué ($\nu =$ contraction transversale unitaire/allongement axial unitaire).

Dans le cas d'un matériau isotrope, le coefficient de Poisson permet de relier directement le module de cisaillement G au module de Young E .

Le coefficient de Poisson ν qui renseigne sur la fragilité d'un matériau donné, est généralement supérieur à 0.26 pour les matériaux ductiles et inférieur à cette valeur pour les matériaux fragiles (brittle materials).

D'après le tableau III.2 on voit clairement que notre composé montre un coefficient nettement supérieur à la valeur critique 0.25 ce qui montre l'aspect ductile de ces derniers. Ceci montre aussi que les liaisons chimiques covalente, et par conséquent ont une grande expansion latérale et ne sont pas affectés par les forces non centrales.

III.3.4 : Le facteur d'anisotropie de Zener A

Le facteur d'anisotropie de Zener pour certains groupes : IA (Métaux alcalins : Li, Na, K), IV (semiconducteurs de structure diamant : C, Si, Ge) et I-VII (Halogénides : NaCl, KCl, RbCl) sont portés dans le tableau III.5.

Tableau III.4 : Facteur d'anisotropie de Zener pour certains semiconducteurs: IA, IV et I-VII [12].

Li	8.4	Diamond	1.3	NaCl	0.70
Na	7.2	Si	1.6	KCl	0.37
K	6.7	Ge	1.7	RbCl	0.31

Si $A < 1$, le cristal est plus rigide le long des axes du cube, et quand $A > 1$, il est plus rigide le long des diagonales du cube. Les métaux alcalins cubiques centrés (Li, Na, K) sont beaucoup plus rigide le long de directions, de même que les éléments de la colonne IV (C, silicium, Ge) avec la structure diamant. En les deux structures les liaisons des plus proche-voisins sont également dans les directions. Pour les cristaux Halogénides avec la structure rocksalt (NaCl, KCl, RbCl), les liaisons des cations-anions sont orientées le long des directions [12].

L'anisotropie A qui est égal à 1 pour un cristal isotrope, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope.

En ce qui concerne nos trois matériaux, d'après le tableau III.4 ce facteur est différent de 1, ce qui signifie que l'élasticité est anisotrope.

Afin d'examiner la ductilité et la fragilité d'un matériau, Pugh [13, 14] pose une relation empirique où le rapport B/G entre les modules de compression et de cisaillement est un indicateur du comportement plastique du matériau. Ainsi si ($B/G > 1.75$) le matériau est ductile sinon si ($B/G < 1.75$) le matériau est fragile, Nos résultats montrent que pour BaNO₃ le rapport B/G est supérieure à 1.75, (tableau III.4) ce qui nous permet de classer notre composé comme étant un matériaux ductile.

III.3.5 : Le module de Young E

Le module de Young E , qu'est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale,

Habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide, les valeurs du module sont illustrées dans le tableau III.4, on remarque qu'il décroît en valeurs de BaNKO, BaNRbO et BaNCsO, indiquant ainsi la diminution de la rigidité de ces systèmes dans le même sens, et il est un peu plus faible pour nos composés.

A ce jour, et à notre connaissance il n'existe pas de données expérimentales ni théoriques en littérature pour pouvoir les comparer avec nos résultats. Donc, nos résultats peuvent être considérés comme une prédiction pour ces composés.

a. 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 [15, 16]. 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 l'approximation GGA pour la structure cubic. Le moment magnétique total de la cellule unité est décomposé en contribution des sphères atomiques et de la région interstitielle, Les moments magnétiques totaux et partiels de notre composé sont représentés ci-dessus dans le tableau III.5 On remarque que le moment magnétique total prend son origine du moment

Magnétique de l'azote (N) et de l'oxygène (O) avec une faible contribution des de la région Interstitielle.

On remarque que la valeur du moment magnétique total de cette série des matériaux est entière d'environ $2 \mu_B$, ainsi nous pouvons prédire que ces composés sont des ferromagnétiques HM.

Tableau III.5 : Valeurs des moments magnétiques, μ_{Total} (μ_B /molécule), par atome μ_{Ba} , μ_N , μ_O et μ_Y (Y=K, Rb, Cs) (μ_B)

Matériaux	Methode	μ_{inters} (μ_B)	μ_{Ba} (μ_B)	μ_N (μ_B)	μ_O (μ_B)	μ_{tot} (μ_B)
BaNO3	GGA-PBE	0.32	0.02	1.24	0.41	2.00

b. Propriétés électroniques

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et La densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

i. Structure de bande

En physique du solide, dans l'hypothèse d'un cristal parfait et infini, on peut décrire les niveaux d'énergie par des états de Bloch rassemblés en bandes [17]: c'est la théorie des bandes.

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Elles se décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui détermine principalement les propriétés de transport du matériau.

Tableau III.7 Valeurs du gap demi-métallique HM (eV) (ou spin flip gap) et du gap E_g (eV) en utilisant l'approximation GGA-PBE

Matériaux	HM gap (eV)	E_g (eV)	Band gap
BaNO ₃	0.95	4.33	direct (Γ - Γ)

Les structures de bandes calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA-PBE, pour la pérovskite BaNO₃ sont illustrées dans les Figures (III.2) avec les constantes de réseau d'équilibre dans les deux états ferromagnétique spin-haut et spin-bas.

Ces figures montrent que la topologie des structures de bandes se compare très bien avec les autres calculs des ferromagnétiques à bande P [18-20].

Le ferromagnétisme demi-métallique est observé dans la pérovskite BaNO₃. Les structures de bande pour tous les 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 trois matériaux dans cet état.

Les intervalles de bande, qui sont définis par les énergies minimales entre l'énergie la plus basse des bandes de conduction du spin-haut par rapport au niveau de Fermi et les valeurs absolues de l'énergie la plus élevée des bandes de valence de spin majoritaire, sont listés dans le tableau III.7 avec les valeurs du gap demi-métallique HM (ou spin flip gap).

Nous pouvons déduire de grands écarts d'énergie pour les deux spin (haut et bas) créés par la division du champ cristallin, la division de spin fait l'écart d'énergie pour le spin-haut, et le spin-bas est localisé à différentes positions.

la pérovskite BaNO₃ est ferromagnétique demi-métallique avec des écarts d'énergie minimaux (HM gap ou spin flip gap) de valeurs qui sont égal à 0.95 eV, Ces écarts non nuls, du *gap demi-métallique*, illustrent que notre composé BaNO₃ comme étant de vrai ferromagnétique demi-métallique.

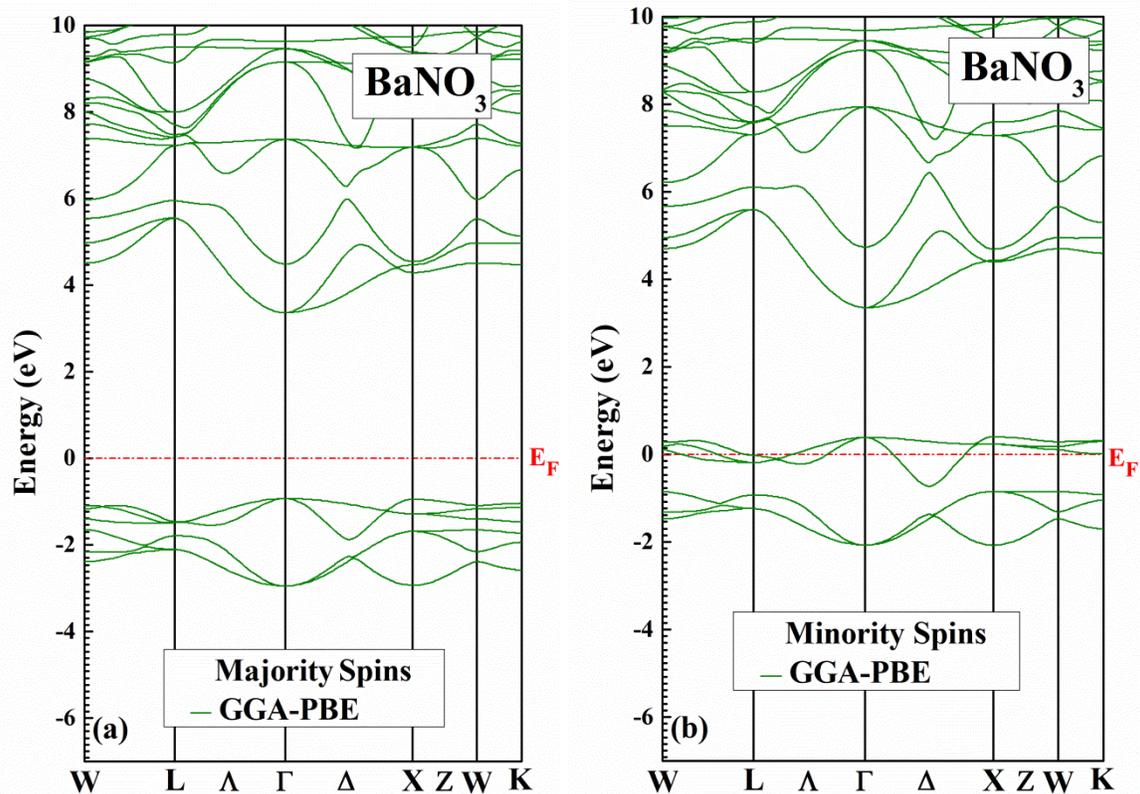


Figure III.2: Calcul spin-polarisé (SP) de la structure de bande du BaNO₃ (a) spin majoritaires, et (b) spin minoritaires. La ligne horizontale montre l'énergie de Fermi.

ii. Densité d'états

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est aussi intéressant de déterminer les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS.

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).

Afin de vérifier l'exactitude des résultats de notre structure de bande, nous avons appliqué la méthode du tétraèdre [14] pour calculer la densité d'états DOS. Les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS pour la pérovskite BaNO₃ correspondant aux structures de bande montrées précédemment sont présentés sur la Figure III.3,

Nous avons appliqué à la fois l'approximation GGA-PBE. Les valeurs positives et négatives de la densité d'état sont projetées dans les deux polarisations de spin (haut et bas). Nous pouvons voir à partir des figures du spin-haut un certain nombre de sous-bandes qui se chevauchent, elles se divisent en deux groupes séparés par un écart d'énergie.

Le groupe inférieur forme les sous-bandes de la bande de valence, tandis que le supérieur forme celles de la bande de conduction. On note qu'il n'y a aucun gap de bande pour les trois matériaux dans la polarisation spin-bas, ce qui atteste le caractère métallique puisque la densité d'états (DOS) a une valeur non nulle au niveau de Fermi, ce qui reproduit le caractère ferromagnétisme demi métallique dans nos composés.

Nous montrons dans la Figure III.3 la contribution des états p de N et O dans la densité d'état. Ceci ne fait que soutenir l'idée que la raison de ces bandes planes est une hybridation des états t_{2g} du (Ba) avec p -N et O, et que la bande plane est essentielle pour les ferromagnétiques demi-métalliques.

Cependant, l'apparition du magnétisme de type p dans ces matériaux est nettement distingué dans les demi-métaux des *pnictides* et des *chalcogénures de métaux de transition* [15-17] où les états p de l'atome anion sont complètement remplis et le moment magnétique est formé principalement par les électrons $3d$ du métal de transition. Dans ce cas, la demi-métallicité provient de l'hybridation $p-d$.

Nos composés ne contiennent pas de métaux de transition, donc le mécanisme du ferromagnétisme est différent du concept du double échange, d'échange $p-d$ ou bien du dédoublement d'échange $d-d$, qui sont importants pour les composés magnétiques $3d$.

Ainsi, le ferromagnétisme demi-métallique provient de la polarisation de spin des états p de l'atome N et O. L'absence des atomes de métaux de transition fait de ces composés des systèmes modèles importants pour l'étude de l'origine et des propriétés du ferromagnétisme demi-métallique des systèmes électroniques $s-p$.

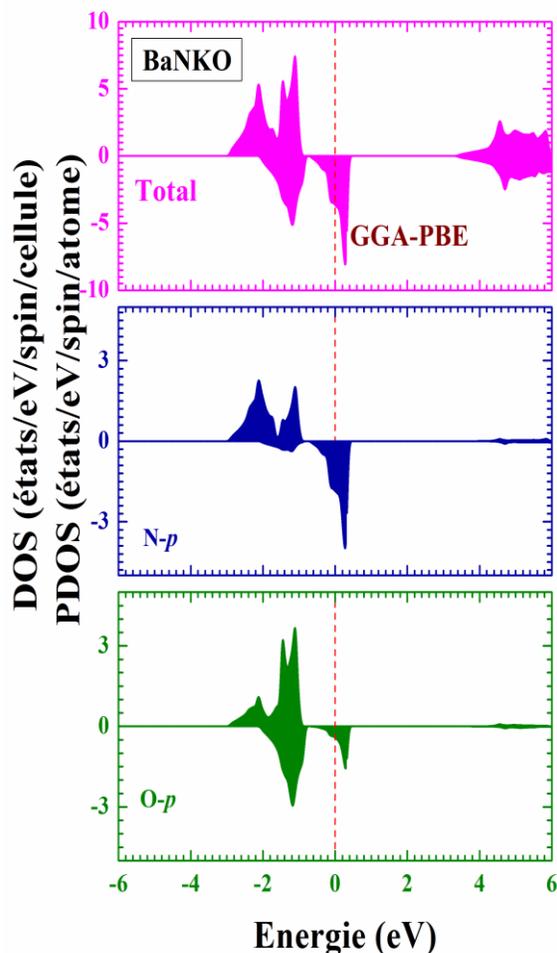


Figure III.3: Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle du BaNO₃. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.

Conclusion

J'ai étudié les différentes propriétés structurales, élastiques, électroniques de la pérovskite BaNO₃ en appliquant les approches théoriques précédemment exposées. Le calcul des propriétés structurales a montré que notre matériaux peut présenter des propriétés ferromagnétiques, malgré l'absence des éléments magnétiques .

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. Ce résultat confirme la métallicité de ces trois matériaux dans cet état.

Références

- [1] K. Yao, J. Jiang, Z. Liu, and G. Gao, "First principle prediction of half-metallic ferromagnetism in zinc-blende MBi (M= Ca, Sr, Ba)," *Physics Letters A*, vol. 359, pp. 326-329, 2006.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*: Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [4] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 226401, 2009.
- [5] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [6] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, 1944.
- [7] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Physical review letters*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [8] V. Zayets, "Spin and charge transport in materials with spin-dependent conductivity," *Physical Review B*, vol. 86, p. 174415, 2012.
- [9] M. Azzouz, "Magnetic Transport in Spin Antiferromagnets for Spintronics Applications," *Symmetry*, vol. 9, p. 225, 2017.
- [10] W. A. Harrison, *Solid state theory*: Courier Corporation, 1980.
- [11] 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.

[12] G. Gao, K. Yao, E. Şaşıoğlu, L. Sandratskii, Z. Liu, and J. Jiang, "Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles," *Physical Review B*, vol. 75, p. 174442, 2007.

[13] G. Gao, K. Yao, M. Song, and Z. Liu, "Half-metallic ferromagnetism in rocksalt and zinc-blende MS (M= Li, Na and K): A first-principles study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, pp. 2652-2657, 2011.

[14] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 49, p. 16223, 1994.

[15] 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.

[16] B. Sanyal, L. Bergqvist, and O. Eriksson, "Ferromagnetic materials in the zinc-blende structure," *Physical Review B*, vol. 68, p. 054417, 2003.

[17] W.-H. Xie, B.-G. Liu, and D. Pettifor, "Half-metallic ferromagnetism in transition metal pnictides and chalcogenides with wurtzite structure," *Physical Review B*, vol. 68, p. 134407, 2003.