



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



N° D'ORDRE :

## THÈSE

Présentée pour obtenir le

**DIPLÔME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> CYCLE**

En

Spécialité : **Génie des Procédés**

Option : **Technologie, Structure et Propriétés des Solides**

Par

**Youb Oumelkheir**

**Etude ab–Initio des propriétés structurales, électroniques  
magnétiques et thermodynamiques des matériaux  
antipérovskites.**

Soutenu le : ...../2019

**Devant le jury composé de :**

<b>Mr. CHOUAIIH Abdelkader</b>	Président	Professeur	Université de Mostaganem
<b>Mr. AMRANI Bouhalouane</b>	Examineur	Professeur	Université Ahmed Ben Bella d'Oran1
<b>Mr. MADOURI Djamel</b>	Examineur	Professeur	Université Ahmed Ben Bella d'Oran1
<b>Mr. AZIZ Zoubir</b>	Directeur de thèse	Professeur	Université de Mostaganem
<b>Mr. BENTATA Samir</b>	Membre invité	Professeur	Université de Mascara

**ANNEE UNIVERSITAIRE : 2018 / 2019**

## **Résumé**

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, thermiques et de transport de deux nouvelles aurides ternaires contenant un atome d'or  $X_3AuO$  ( $X = K, Rb$ ) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonction de la densité (DFT). Pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé la GGA-PBE de l'approximation de gradient généralisée (GGA). Les propriétés des états fondamentaux calculés sont en bon accord avec expérience. De plus, le potentiel de Becke-Johnson modifié (TB-mBJ) modifié par Tran-Blaha améliore les propriétés électroniques et donne des bandes interdites précises. Les deux anti-pérovskites  $X_3AuO$  sont des semi-conducteurs à bande interdite indirecte. Les propriétés thermodynamiques, notamment la capacité thermique ( $C_v$ ), la dilatation thermique ( $\alpha$ ) et la température de Debye ( $\Theta_D$ ) sont également estimées. Les propriétés de transport en fonction de la température sont calculées à l'aide du code BoltzTrap; par conséquent, ces deux matériaux sont très appropriés pour les dispositifs thermoélectriques à haute température. Nous avons aussi prédit les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de l'antipérovskite  $Na_3OPt$  en utilisant les trois approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA. Les résultats obtenus ont montré que l'antipérovskite  $Na_3PtO$  est un demi-métal ferromagnétique, mécaniquement stable, ductile et anisotrope.

**Mots Clés :** Anti-perovskites ; propriété électronique; propriété thermique ; calculs des premiers principes; DFT.

## **Abstract**

We report the structural, electronic, thermal and transport properties of two new ternary aurides containing gold atom  $X_3AuO$  ( $X = K, Rb$ ) using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method, based on the density functional theory (DFT). To describe the exchange-correlation potential, we have employed the GGA-PBE scheme of the generalized gradient approximation (GGA). The computed ground states properties are in good accordance with the experiments. Moreover, Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) potential improves the electronic properties and gives accurate band gaps. Both anti-perovskites  $X_3AuO$  are semiconductors with an indirect band-gap. The thermodynamics properties including heat capacity ( $C_V$ ), thermal expansion ( $\alpha$ ) and Debye temperature ( $\Theta_D$ ) are also estimated. The transport properties as function of temperature are calculated using BoltzTrap code; therefore, these two materials are very appropriate for thermoelectric devices at high temperatures. We also predicted the structural, elastic, electronic and magnetic properties of the antiperovskite  $Na_3OPt$  using three approximations GGA, GGA+U and mBJ-GGA. The results obtained showed that  $Na_3PtO$  antiperovskite is a ferromagnetic, mechanically stable, ductile and anisotropic half metal.

**Keywords: Anti-perovskites; Electronic properties; Thermal properties; First-principles calculations; DFT.**

## ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، الحرارية والخصائص الديناميكية الحرارية لاثنتين من المركبات المعروفة باسم "les antiperovskites الجديدة التي تحتوي على ذرة ذهبية ( $X = K, Rb$ )  $X_3AuO$  وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكلي (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المزودة في برنامج Wien2k. كمون التبادل والترابط عولج تقريبيين GGA و mBJ+GGA. أظهرت النتائج التي حصلنا عليها أن المركبين  $X_3AuO$  عبارة عن أشباه الموصلات مع فجوة نطاق غير مباشرة. كما يتم تقدير خصائص الديناميكا الحرارية بما في ذلك القدرة الحرارية ( $C_V$ )، والتمدد الحراري ( $\alpha$ ) ودرجة حرارة (Debye) ( $\Theta_D$ ). يتم حساب خصائص النقل تحت تأثير درجة الحرارة باستخدام كود BoltzTrap. لذلك، هاتان المادتان مناسبتان للغاية للأجهزة الكهحرارية في درجات الحرارة العالية.

كما توقعنا الخواص الهيكلية، والمرنة، الإلكترونية والمغناطيسية لـ  $Na_3OPt$  antiperovskite باستخدام التقريبات الثلاثية GGA و GGA+U و mBJ-GGA. وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن  $Na_3PtO$  antiperovskite هو شبه معدن مغناطيسي، مستقر ميكانيكيا، مطيل و متباين الخواص.

**الكلمات المفتاحية :** مضادات البيروفسكايت ؛ الخصائص الإلكترونية، الخصائص الحرارية؛ حسابات المبادئ الأولى و DFT.

# REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de recherche de Technologie et Propriétés des Solides (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem. J'exprime tout ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, le professeur **ZOUBIR Aziz**, je le remercie d'avoir géré mon travail et par ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse avec beaucoup de patience. Merci d'avoir été aussi disponible pendant ces quatre années de thèse et pour tous les conseils et les discussions que nous avons pu avoir avec cette bonne humeur quotidienne ce qui m'a permis d'acquérir une certaine autonomie.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur, **A. CHOUAÏH** d'avoir accepté de présider le jury de soutenance. Merci aux Professeurs **D. MADOURI** et **A. BOUHALOUANE** d'avoir accepté d'examiner mon travail de recherche.

Mes remerciements vont aux professeurs S.BENTATA, F. HAMZAOUI, B. BOUADJEMI,

R.BENTATA ,T. LANTRI, W. BENSTALLI, A. ABAD,R.DJELTI, A. ZITOUNI et, aussi, aux enseignants d'université de Mostaganem Z.MEGHOUFEL, S.TERKHI ,S.CHERIDE ,F.BENDAHMA et Y.SEFIR pour leurs coups de main technique que pour les discussions qui m'ont beaucoup aidé pour bien maîtriser le code Wien2k.

Je voudrais ensuite remercier tous les membres de laboratoire LTPS qui ont dû me supporter pendant ces années au laboratoire et Finalement, je voudrais remercier mes ami(e)s et ma famille qui m'ont soutenue pendant ces années de doctorat.

En fin j'adresse un grand merci à K. HAMOU, S. HAÏD , D.CHENINE, Y.BENMALEM S.BENOSAME d'avoir m'aider chacun à sa manière et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma formation.

## DÉDICACE

*Ce travail est dédié à ceux et celles qui m'ont donné le goût de la recherche, et qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours. En particulier je le dédie aux membres de ma famille présents ou partis :  
À mes parents.*

*À mon petit fils Abdeldjalil.*

*À mes soeur : Fatima et Amel.*

*À mes frères : Boualem, Mouloud,  
Yassine.*

*À mon chère marie Mansour.*

*À ma cousine Dounia.*

*À mes tantes et à leurs fils et filles.*

*Ce manuscrit est dédié aussi à mes amis,  
employés à l'université de Mostaganem.*

*Tous ceux qui me sont chers...*

*Merci à tous...*

*YOUB Oumelkheir*

# **TABLE DES MATIÈRES**

<b>Résumé</b>	<b>II</b>
<b>Remerciements</b>	<b>V</b>
<b>Dédicace</b>	<b>VI</b>
<b>Table des matières</b>	<b>VII</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>XIII</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>XIV</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>XIV</b>
<b>Introduction général</b>	<b>01</b>

## **CAHPITRE I :**

### **MATERIAUX SEMICONDUCTEURS ET DEMI-METALLIQUES**

I. 1. Matériaux semi-conducteurs.....	07
I.1.1 Notions sur les semi-conducteurs..	07
I.1.2 Structure cristalline.....	08
I.1.3 Types des semi-conducteurs	08
I.1.3.1 Semi-conducteurs intrinsèques	08
I.1.3.2 Semi-conducteurs extrinsèques.....	09
I.1.3.2.1 Semi-conducteurs de type P	09
I.1.3.2.2 Semi-conducteurs de type n.....	10
I.1.4 Notion de bandes d'énergie	11
I.1.5 Structure de bandes d'un semi-conducteur.....	12
I.1.6 Gap direct et Gap indirect	12
I.1.7 Application des semi-conducteurs.....	13
I. 2. Matériaux demi-métalliques	14
I.2.1 Définition d'un demi-métal	14
I.2.2 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin.....	14
I.2.2.1 La magnétorésistance géante (GMR).....	15
I.2.2.2 La Magnétorésistance Tunnel (MRT).....	15
I.3 Conclusion.....	16
Références bibliographiques.....	17

**CHAPITRE II:**  
**METHODOLOGIE DE CALCUL**

II. 1. Introduction.....	18
II. 2. Equation de Schrödinger .....	18
II. 3. Résolution de l'équation du Schrödinger .....	19
II.3.1 Approximation de Born Oppenheimer (1927) .....	20
II.3.2 Approximation de Hartree (1928).....	20
II.3.3 Approximation de Hartree-Fock (1930).....	20
II. 4. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT .....	21
II. 5. Théorèmes de Hohenberg-Kohn et de Kohn-Sham .....	22
II.5.1 Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	22
II.5.2 Théorème de Kohn et Sham(1965).....	23
II.5.3 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	24
II. 6. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	26
II.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA) .....	26
II.6.2 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	27
II.6.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin.....	27
II.6.4 Les approximations LDA et GGA avec la correction d'Hubbard.....	28
II.6.5 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ .....	28
II. 7. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées.....	30
II.7.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	31
II.7.2 Principe de la méthode LAPW .....	33
II.7.3 Concept de la méthode FP-LAPW .....	34
II. 8. Le code Wien2k.....	35
II. 9. Conclusion.....	39
Références bibliographiques.....	39

**CHAPITRE III :**

***Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des antipérovskites  $X_3AuO(X=K, Rb)$***

III. 1. Introduction.....	42
III. 2. Détails de calcul.....	43
III. 3. propriétés structurales.....	43
III. 4. Propriétés élastiques .....	47

III. 5. Propriétés électroniques .....	50
III.5.1 Structures de bandes d'énergie .....	50
III.5.2 Densité d'états.....	53
III. 6. Propriétés thermodynamiques .....	55
III.6.1 Volume .....	57
III.6.2. Capacité calorifique à volume constante $C_V$ .....	58
III.6.3. Coefficient d'expansion thermique.....	59
III.6.4 Température de Debye.....	61
III.6.5 Module de compressibilité.....	62
III. 7. Propriétés thermoélectriques.....	64
III.7.1 Coefficient de Seebeck (S).....	64
III.7.2 Conductivité électrique.....	65
III.7.3 Conductivité thermique.....	65
III.7.4 Le facteur de mérite $ZT$ .....	66
III. 8. Conclusion.....	68
Référence bibliographiques.....	69

### **CHAPITRE IV :**

#### ***Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de l'antipérovskite $Na_3PtO$***

IV. 1. Introduction.....	72
IV. 2. Détails de calcul.....	72
IV. 3. propriétés structurales.....	73
IV. 4. Propriétés élastiques .....	76
IV. 5. Propriétés électroniques .....	77
IV. 5.1 Structures de bandes d'énergie .....	77
IV.5. 2 Densité d'états.....	79
IV. 6. Propriétés magnétiques .....	81
IV. 7. Energie de cohésion et l'énergie de formation .....	82
IV. 8. Conclusion.....	83
Référence bibliographiques.....	84
Conclusion Générale .....	85

# **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Morceaux choisis du tableau périodique (en gras : éléments II, IV et VI).	08
<b>III.1</b>	Les énergies de l'état fondamental pour les trois configurations.	45
<b>III.2</b>	paramètres structuraux <i>a0</i> , <i>B</i> , <i>B<sub>p</sub></i> et <i>V<sub>0</sub></i> .	45
<b>III.3</b>	les constants élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ et le module de compressibilité calculés utilisant l'approximation GGA	47
<b>III.4</b>	facteur d'anisotrope A, le module de cisaillement G, le module de Young Y, le coefficient de Poisson $\nu$ , le facteur de Pugh B/G et le dérivé de module de compressibilité calculés à 0 GPa utilisant GGA.	49
<b>IV.1</b>	Les paramètres structurales calculées : <i>a<sub>0</sub></i> , <i>B<sub>0</sub></i> , <i>B<sub>p</sub></i> et <i>V</i> .	73
<b>IV.2</b>	Constantes élastiques calculées $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ , module d'élasticité (B), module de cisaillement (G), coefficient de poisson ( $\gamma$ ), anisotropie A, la pression de Cauchy CP et l'indicateur de Pugh (B/G) pour le composé Na <sub>3</sub> PtO.	76
<b>IV.3</b>	Moments Magnétiques Partiels, Totaux et Interstitiels de Na <sub>3</sub> PtO.	80
<b>IV.4</b>	l'enthalpie de formation ( $\Delta H$ ) et l'énergie cohésion ( $E_{coh}$ ) calculées pour le Na <sub>3</sub> PtO	81

# **LISTE DES FIGURES**

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Bandes d'énergies pour les matériaux Isolant, Semi-conducteur et Conducteur	07
<b>I.2</b>	Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur intrinsèque (Si).	09
<b>I.3</b>	Semi-conducteur dopé avec un élément de valence III	10
<b>I.4</b>	Semi-conducteur dopé avec un élément de valence V.	11
<b>I.5</b>	Exemple de représentation des niveaux discrets d'énergie.	11
<b>I.6</b>	Formation des bandes d'énergie pour les électrons d'atomes de Si arrangés en mailles cristallines de type diamant.	12
<b>I.7</b>	Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur à gap direct et indirect	13
<b>I.8</b>	Principe de la magnéto-résistance géante	15
<b>I.9</b>	Exemple d'une structure caractérisée par l'apparition d'un effet de magnéto-résistance tunnel[4].	16
<b>II.1</b>	Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn Sham.	25
<b>II.2</b>	Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT»	31
<b>II.3</b>	Organigramme du code Wien2K [63].	38
<b>III.1</b>	Représentation de la structure du $X_3AuO$ utilisée.	44
<b>III.2</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume.	45
<b>III.3</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume.	45
<b>III.4</b>	Première zone de Brillouin avec les types de k-vecteurs du groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (Diagramme pour la classe des cristaux arithmétiques $Fm\bar{3}m$ ) [52].	51
<b>III.5</b>	Structure de bandes électroniques des matériaux $K_3AuO$ et $Rb_3AuO$ calculées à 0 GPa avec la GGA-PBE et la TB-mBJ.	52
<b>III.6</b>	Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour $K_3AuO$ et $Rb_3AuO$ calculées en employant la GGA et la TB- mBJ .	54
<b>III.7</b>	Le volume de $K_3AuO$ et $Rb_3AuO$ en fonction de température pour 0, 5, 10, 15 et 20 GPa.	57

<b>III.8</b>	Changement de la capacité calorifique à volume constante (CV) de $K_3AuO$ et $Rb_3AuO$ en fonction de la température à 0, 5, 10, 15 et 20 GPa.	58
<b>III.9</b>	Variation du coefficient d'expansion thermique de $K_3AuO$ et $Rb_3AuO$ en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 5, 10, 15 et 20 GPa.	60
<b>III.10</b>	Variation de la température de Debye de $K_3AuO$ et $Rb_3AuO$ avec la température pour les pressions 0, 5, 10, 15 et 20 GPa.	61
<b>III.11</b>	Variation du module de compressibilité B de $K_3AuO$ et $Rb_3AuO$ en fonction de la température pour 0, 5, 10,15 et 20 GPa.	63
<b>III.12</b>	Evolution des paramètres thermoélectriques de $K_3AuO$ et $Rb_3AuO$ en fonction de la température :(a)Seebeck ; (b) Conductivité électrique ; (c) Conductivité thermique et (d) Figure of mérit.	67
<b>IV.1</b>	la structure cristalline de $Na_3PtO$	73
<b>IV.2</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant GGA-PBE dans différent état énergétiques Ferromagnétique (FM), non-magnétique(NM) et anti ferromagnétique(AFM).	75
<b>IV.3</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant GGA et GGA+U.	75
<b>IV.4</b>	La Structure de bandes du $Na_3PtO$ en utilisant la GGA, GGA+U et la TB-mBJ-GGA	78
<b>IV.5</b>	Densité d'Etats Totale et Partielle du $Na_3PtO$ calculée.	80

# **NOMENCLATURE**

Abréviations les plus couramment utilisés :

- DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « *En anglais : Density Functional Theory* »
- CI** : Interaction de Configurations « *En anglais : Configuration Interaction* »
- SCF** : Auto-Cohérente « *En Anglais : Self-Consistent Field* »
- LDA** : Approximation de la Densité Locale « *En Anglais : Local Density Approximation* »
- LSDA** : Approximation de la Densité de Spin Locale « *En anglais: Local Spin Density Approximation* »
- GGA** : Approximation du Gradient Généralisé « *En anglais : Generalized Gradient Approximation* ».
- mBJ** : Potentiel de Becke et Johnson modifié « *En anglais : modified Becke Johnson Potentiel* ».
- APW** : Ondes Planes Augmentées « *En anglais : Augmented Plane Wave* »
- IBZ** : Zone de Brillouin Irréductible « *En anglais : Irreducible Brillouin Zone* »
- Exc** : Energie d'échange-corrélation « *En anglais : Exchange-Correlation energy* »
- LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées « *En anglais : Linearized Augmented Plane wave* »
- FP-LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total « *En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* »
- LAPW+LO** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales « *En anglais : Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals* »
- MRG** : La Magnétorésistance Géante « *En anglais : Giant Magneto Resistance GMR* »
- MRT** : La Magnétorésistance Tunnel « *En anglais : Tunnel Magneto Resistance TMR* »
- CFT** : Théorie du Champ Cristallin « *En anglais : Crystal Field Theory* »
- EOS** : Equation d'état « *En anglais: Equation of state* »
- SB** : Structures des Bandes.
- DOS** : Densités des Etats « *En anglais : Density Of States DOS* »
- TDOS/PDOS** : Densité d'états totale / partielle « *En anglais: Total / Partial density of states* »



***INTRODUCTION***

***GENERALE***

## *INTRODUCTION GENERALE*

La technologie des matériaux, l'ingénierie et la science atteignent un seuil d'importance pour l'avenir de la science et de la technologie. La science des matériaux est un domaine interdisciplinaire qui s'intéresse à la compréhension et à l'application des propriétés de la matière. Elle consiste à établir un lien entre les propriétés souhaitées et les performances relatives d'un matériau dans une application donnée. L'attention des chercheurs s'étant concentrée ces dernières années sur de nouveaux domaines tels que la nanotechnologie, les biomatériaux et les systèmes électroniques, optiques et thermoélectriques, cela comprend l'étude de la grande variété de classes de matériaux. De ce fait les matériaux possédant une structure pérovskite suscitent depuis plus de deux décennies un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques uniques ainsi que leur comportement optique particulier.

De nombreux matériaux adoptent une structure de type pérovskite avec la formule  $ABX_3$ , où A et B sont des cations, tandis que X est un anion. Le premier matériau pérovskite est un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule  $CaTiO_3$ . Il fut découvert par **Gustav Rose** en 1839 dans les Montagnes d'Oural en Russie, qui le nomma pérovskite d'après la minéralogiste russe, le comte **Lev Aleksevich von Perovski** (1792-1856). Le nom de pérovskite a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale  $ABO_3$  présentant la même structure [1]. Actuellement le nom pérovskite est employé communément pour nommer un groupe spécifique de matériaux ternaire de formule générale  $ABX_3$ . Les pérovskites ont différents types comme simple pérovskites ( $KMnF_3$  [3] et  $SrTiO_3$  [4]), antiperovskites ( $SbNCa_3$  et  $BiNCa_3$  [2]), perovskites inverses ( $(Eu_3O)In$  et  $(Eu_3O)Sn$  [5]), doubles perovskites ( $SrLaVMoO_6$  [6]) et antiperovskites doubles ( $Na_6FCl(SO_4)_2$  [7]) en fonction de la composition et de la chimie des éléments constitutifs du matériau. Des structures différentes se retrouvent dans tous ces types comme cubique [8], orthorhombique [9], tétragonal [10], rhomboédrique [11] et hexagonal [12]. Les matériaux de type antipérovskites font l'objet de nombreuses études. Ces composés attirent l'intérêt de chimistes et physiciens du solide à cause de leurs propriétés physiques remarquables. Les matériaux anti-perovskites sont des composés inorganiques, ayant une structure de type pérovskite avec les positions des anions et des cations interchangées [13]. Dans cette structure, l'atome métallique A occupe la position de l'anion de la structure idéale de pérovskite, alors que les

atomes X occupent les positions octaédriques  $XA_6$  et les atomes B occupent les sommets du cube [14].

Historiquement, l'étude des antipérovskites a traversé plusieurs phases. La découverte, en 2001, de la supraconductivité à une température  $T_C = 8$  K, dans le composé intermétallique  $MgCNi_3$  [15]. La littérature révèle que d'autres matériaux comme  $CdCNi_3$  et  $ZnNNi_3$  sont également supraconducteurs [16]. Les antipérovskites à base de carbone et d'azote présentent des propriétés physiques remarquables dépendant de leur composition chimique [15,17-21]. On peut citer  $GaCMn_3$  qui présente une magnétorésistance géante [18, 22] et  $CuNMn_3$  qui a un coefficient de résistance thermique, à température ambiante, presque nul [19].

les composés antipérovskites présentent une variété de propriétés physico-chimiques intéressantes, allant des métaux comme  $ZnNNi_3$ ,  $CdNNi_3$ ,  $InNNi_3$ ,  $CdNCO_3$  et  $InNCO_3$  [23-26] aux semi-conducteurs comme les antipérovskites  $AsNMg_3$  et  $SbNMg_3$  [20], aux isolants à grand gap comme dans le cas des antipérovskites à base d'oxygène  $A_3BO$ . Ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications technologiques y compris l'optique [27-29], dans les batteries [30,31] et en thermoélectricité [32,33]. Les antipérovskites ont une excellente propriété mécanique [34-36] qui rend leur utilisation possible dans les technologies automobile et spatiale.

Les composés antipérovskites à base d'oxygène sont devenus des sujets de recherches théoriques et expérimentaux très importants. Ils ont attiré l'attention ces dernières années en raison de leur applications dans divers domaines ; optoélectronique, thermoélectricité et spintronique. Récemment, l'or anionique a fait l'objet d'une attention significative. Les antipérovskites contenant de l'or anionique ( $Au^{-1}$ ),  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  ont été élaborés initialement par Claus Feldmann et Martin Jansen 1994 [37]. En utilisant la technique de diffraction des rayons X, ces auteurs ont montré que  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  se cristallisent dans le type de structure anti-pérovskite cubique idéal (anti- $CaTiO_3$ ). L'or adopte la position Ca, l'oxygène la position Ti, avec ( $a = 5,240$  Å) pour  $K_3AuO$  et ( $a = 5,501$  Å) pour  $Rb_3AuO$  [37].

Pour comprendre les phénomènes physiques qui régissent les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux, il est indispensable de faire appel à la physique quantique : c'est dans ce cadre que doivent s'inscrire les simulations numériques. Les simulations numériques sont devenues incontournables dans tous les domaines de la science et de la technique. La modélisation ou simulation numérique a pris depuis ces dernières années une place de plus en plus grande dans des domaines aussi variés que la physique, la chimie et la biologie, mais également pour des systèmes humains, comme

l'économie ou les sciences sociales. Ces outils numériques initialement développés comme une aide à la compréhension des phénomènes et sont progressivement devenus des outils prédictifs. Actuellement, les modélisations et simulations numériques permettent d'effectuer des expériences à moindre coût ou même des expérimentations impossibles à réaliser. Ces simulations quantiques de premiers principes « *ab-initio* » reposent sur la « théorie de la fonctionnelle de la densité » (DFT), qui permet de calculer la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental du cristal. Les équations qui sont à la base de cette théorie ont été établies par Pierre Hohenberg [38], Walter Kohn et Lu Sham [39] dans les années 1960. Ces équations sont à l'origine de la plupart des codes de calcul de la structure électronique utilisés pour étudier les matériaux cristallins. Leur résolution donne accès à l'énergie totale du cristal, à la densité d'états, ainsi qu'au moment magnétique des différents atomes. L'une des méthodes les plus performantes pour des calculs de la structure électronique de la matière condensée dans un état fondamental est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total « *FP-LAPW* » implémenté dans le code Wien2K. Le code WIEN2k est parmi les codes qui subissent des mises à jour continues et qui s'adaptent à la rapidité pour l'évolution de la recherche scientifique moderne.

En résumé, le travail de cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude des matériaux antiperovskites qui présentent un intérêt particulier à cause de leurs excellentes propriétés, on utilisant les simulations quantiques de premiers principes « *ab-initio* » dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté dans le code WIEN2k. A notre connaissance, il n'existe pas d'études concernant ces matériaux, donc l'objectif principal de cette thèse est une investigation détaillée de différentes propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et thermoélectriques des matériaux antiperovskites  $X_3\text{AuO}$  ( $X=\text{K}, \text{Rb}$ ) et  $\text{Na}_3\text{PtO}$  en raison, de leurs diverses applications technologiques.

Après cette introduction générale qui donne des flashes d'information sur les différents axes de notre recherche, ce manuscrit est organisé comme suit :

- Dans le premier chapitre nous décrivons de manière générale les matériaux semi-conducteurs et demi-métalliques et leurs applications.
- Le deuxième chapitre présente un aperçu général sur le formalisme du calcul des propriétés basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k.

- Le troisième chapitre englobe tous les principaux résultats trouvés pour les matériaux antiperovskites  $X_3\text{AuO}$  ( $X=\text{K}, \text{Rb}$ ). Les propriétés structurales, élastiques, électroniques thermodynamiques et thermoélectriques seront exposées et interprétées d'une manière très rigoureuse.
- Le quatrième chapitre montre les résultats trouvés lors de l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du matériau  $\text{Na}_3\text{PtO}$ .

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats et les perspectives à envisager.

## REFERENCES

- [1] E.C.C Souza and R.Muccillo. *Materials Research.*; 13(3): 385-394 (2010)
- [2] M. Y. Chern, D. A. Vennos, and F. J. Disalvo. *Journal of Solid State Chemistry*, 96, 415–425 (1992)
- [3] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis, and G. Borstel. *Computational Materials Science*, 29, 165–178 (2004).
- [4] M.Rizwan<sup>1</sup>, A. Adnan, U. Zahid Usman, N. R. Khalid<sup>1</sup>, H. B. Jin<sup>3</sup>, C. B. Cao, *Physica B: Condensed Matter*.552, 52-57(2019)
- [5] M. Kirchner, W. Schnelle, and R. Niewa. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 632, 559–564 (2006)
- [6] H. Gotoh, Y. Takeda, H. Asano, J. Zhong, A. Rajanikanth, and K. Hono. *Applied Physics Express*, 2 (2009).
- [7] A. Pabst, *Zeitschrift für Kristallographie.*, 89, 514–517 (1934).
- [8] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, and M. Driz. *Material Chemistry and Physics*, 91, 185–191 (2005).
- [9] D. C. Arnold, K. S. Knight, F. D. Morrison, and P. Lightfoot. *Physical Review Letters*, 102 (2009).
- [10] R. V. Shpanchenko, V. V. Chernaya, A. A. Tsirlin et al. *Chemistry of Materials*,16, 3267–3273 (2004)
- [11] J. Frantti, Y. Fujioka, J. Zhang et al. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1137967–7972(2009).
- [12] T. Tohei, H.Moriwake, H. Murata et al. *Physical Review B*, 79(2009).
- [13] S. V. Krivovichev. *Zeitschrift für Kristallographie*, 223, 109–113 (2008).
- [14] M. Sieberer, P.Mohn, and J. Redinger. *Physical Review B*, 75 (2007).
- [15] T. He, O. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, and R.J. Cava, *Nature*. 411, 54 (2001).
- [16] P. Tong and Y. P. Sun, *Advances in Condensed Matter Physics*, 9 (2012).
- [17] A.L. Ivanovskii, *Russ. Chem. Rev.* 65, 499 (1996).
- [18] W.S. Kim, E.O. Chi, J.C. Kim, H.S. Choi, and N.H. Hur, *Solid State Commun.* 119, 507 (2001).
- [19] E.O. Chi, W.S. Kim, and N.H. Hur, *Solid State Commun.* 120, 307 (2001).
- [20] E.O. Chi, W.S. Kim, N.H. Hur, and D. Jung, *Solid State Commun.* 121, 309 (2002).

- [21] P.M. Singer, T. Imai, T. He, M.A. Hayward, and R.J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* 87, 257601 (2001)
- [22] K. Kamishima, T. Goto, H. Nagakawa, N. Miura, M. Ohashi, N. Mori, T. Sasaki, and T. Kanomara, *Phys. Rev. B* 63, 024426 (2000).
- [23] W.H. Cao, B. He, C.Z. Liao, L.H. Yang, L.M. Zeng, and C. Dong, *J. Solid State Chem.* 182, 3353 (2009).
- [24] M. Uehara, A. Uehara, K. Kozawa, T. Yamazaki, and Y. Kimishima, *Physica C* 470, 5688 (2010).
- [25] B. He, C. Dong, L. Yang, L. Ge, and H. Chen, *J. Solid State Chem.* 184,1939 (2011)
- [26] B. He, C. Dong, L.-H. Yang, L.-H. Ge, L.-B. Mu, and X.-C. Chen, *Chin. Phys. B* 21,047401 (2012)
- [27] C. M. I. Okoye, *Materials Science and Engineering B*, 130, 101–107 (2006).
- [28] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou, F. Semari, A. H. Reshak, and M. Rabah, *Computational Materials Science*, 46, 1051–1057 (2009).
- [29] M. Hichour, R. Khenata, D. Rached et al *Physica B, Condensed Matter*, 405, 1894–1900 (2010).
- [30] V. Thangadurai and W. Weppner, *Ionics*, 12, 81–92 (2006).
- [31] Y. Zhang, Y. Zhao, and C. Chen, *Physical Review B*, 87 (2013).
- [32] S.V.Ovsiannikov and V.V. Shchennikov, *Chemistry of Materials*, 22, 635–647 (2010).
- [33] M. B. Ricoult, L. A. Moore, C. M. Smith, and T. P. S. Clair, *US 2014/0225022 A1* (2014).
- [34] P. Tong, B.-S. Wang, and Y.-P. Sun *Chinese Physics B*, 22 (2013).
- [35] K. Takenaka and H. Takagi, *Applied Physics Letters*, vol. 87, 1–3 (2005).
- [36] Y. Nakamura, K. Takenaka, A. Kishimoto, and H. Takagi, *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 2999–3003 (2009).
- [37] G. Kienast, L. Verma, K. Klemm and Z. anorg .allg. Chem. 310, 143(1961)
- [38] P.Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864(1964).
- [39] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140, 1133 (1965).

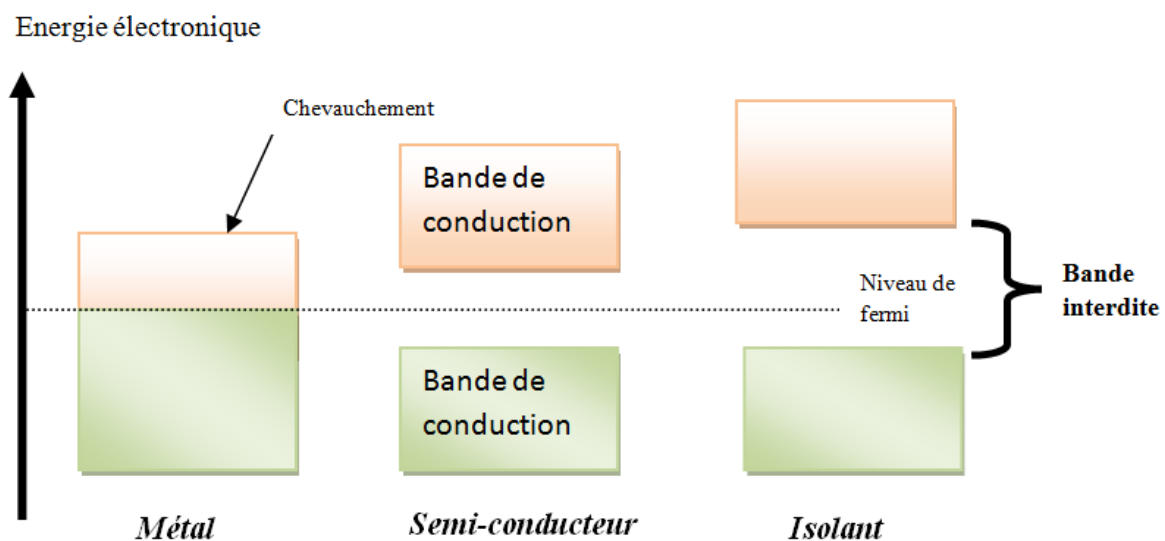


***CHAPITRE I***

***MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS ET DEMI-  
METALLIQUES***

## I.1 MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS

Pendant très longtemps les scientifiques croyaient que vis-à-vis de la conduction électrique, les matériaux se subdivisaient en deux classes : conducteurs et diélectriques (isolants). Cependant, vers 1830 on a découvert des matériaux dont les propriétés ne permettaient de les classer dans aucune de ces catégories. A l'état pur, ces matériaux étaient à la fois de mauvais conducteurs et de mauvais isolants, or leurs propriétés électriques, notamment la résistivité, variaient très sensiblement sous nuance des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression...), de la présence des impuretés, de la lumière, etc... En occupant une place intermédiaire entre les conducteurs et les isolants ces matériaux sont appelés « **semi-conducteurs** ». Les trois types de matériaux contiennent une bande basse en énergie appelée bande de valence et une bande haute d'énergie appelée bande de conduction. La différence entre les trois types de matériaux est la distance qui sépare le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction ou ce qu'on appelle la bande interdite «**gap**».



**FIGURE. I.1 :** Bandes d'énergies pour les matériaux Isolant, Semi-conducteur et Conducteur.

### I.1.1 Notions sur les semi-conducteurs

La désignation de certains matériaux sous le terme semi-conducteurs (S.C) provient de leurs conductivités électriques qui sont intermédiaires entre celles des conducteurs ( $\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et celles des isolants ( $\sim 10^{-22}$  à  $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Cette variation de la conductivité est due dans une grande proportion à l'effet de la température, de l'éclairement ou à la présence d'impuretés (dopage et défauts du réseau). Les semi-conducteurs sont principalement les

éléments de la colonne IV du tableau de classification de Mendeleïev tels que le Silicium (Si) ou le Germanium (Ge) mais aussi des composés II-VI (CaS, CaSe) ou IV-VI (PbS, PbSe), et même  $Pb_{1-x}S_xSe$  comme ternaire et un mélange de II- IV-VI ( $Pb_{1-x}Ca_xS$  et  $Pb_{1-x}Ca_xS_ySe_{1-y}$ ) cf. Tableau I-1.

**TABLEAU I.1:** Partie du tableau périodique (en gras : éléments II, IV et VI).

IA-B	IIA-B	III <sub>B</sub>	IV <sub>B</sub>	V <sub>B</sub>	VI <sub>B</sub>	VII <sub>B</sub>
Li <sup>3</sup>	<b>Be<sup>4</sup></b>	B <sup>5</sup>	<b>C<sup>6</sup></b>	N <sup>7</sup>	<b>O<sup>8</sup></b>	F <sup>9</sup>
Na <sup>11</sup>	<b>Mg<sup>12</sup></b>	Al <sup>13</sup>	<b>Si<sup>14</sup></b>	P <sup>15</sup>	<b>S<sup>16</sup></b>	Cl <sup>17</sup>
Cu <sup>29</sup>	<b>Ca<sup>20</sup></b>	Ga <sup>31</sup>	<b>Ge<sup>32</sup></b>	As <sup>33</sup>	<b>Se<sup>34</sup></b>	Br <sup>35</sup>
Ag <sup>47</sup>	<b>Zn<sup>30</sup></b>	In <sup>49</sup>	<b>Sn<sup>50</sup></b>	Sb <sup>51</sup>	<b>Te<sup>52</sup></b>	I <sup>53</sup>
Au <sup>79</sup>	<b>Cd<sup>48</sup></b>	Tl <sup>81</sup>	<b>Pb<sup>82</sup></b>	Bi <sup>83</sup>	<b>Po<sup>84</sup></b>	At <sup>85</sup>
	<b>Hg<sup>80</sup></b>					

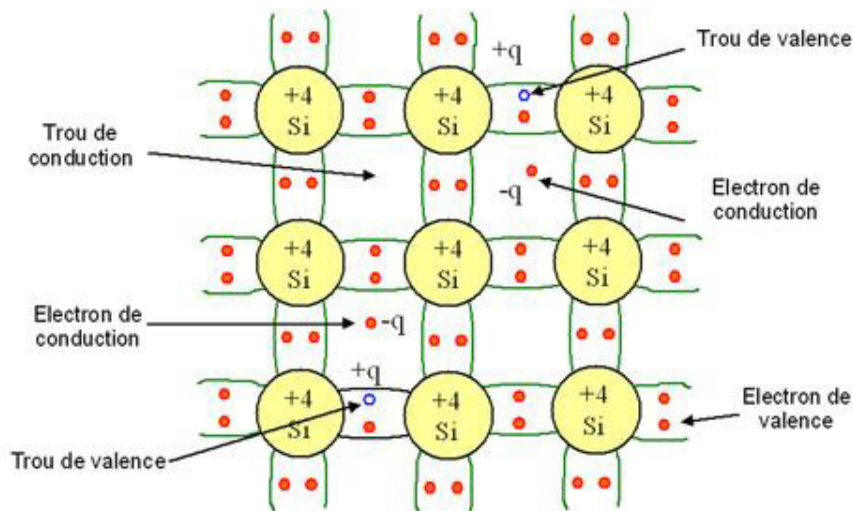
## I.1.2 Structure cristalline

La matière condensée peut prendre deux états solides différents: état cristallin ou état amorphe. La principale différence entre eux se situe au niveau de la structure du matériau. En effet, les atomes de la cellule cristalline sont très organisés, formant un réseau homogène, ceux de la cellule amorphe sont disposés d'une manière aléatoire dans la structure, formant ainsi un réseau hétérogène ou désordonné. En outre, les solides cristallisés peuvent former des monocristaux ou des poly-cristaux. La différence entre ces deux formes réside, essentiellement, sur la taille des cristaux de l'intérieur de chacune de ses structures qui génère à son tour, des caractéristiques électriques différentes, lorsqu'ils sont exposés à la lumière.

## I.1.3 Types des semi-conducteurs

### I.1.3.1 Semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur est dit intrinsèque [1] lorsque le matériau n'est pas pollué par des impuretés pouvant changer la concentration en porteurs libres, le comportement électrique ne dépend que de sa structure. Pour une température T différente de 0 K, les électrons, de concentration n, peuvent devenir libres et passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Ces électrons laissent des trous dans la BV, de concentration notée p. Comme il n'y a aucun atome dopant (ou extérieur) dans un semi-conducteur intrinsèque, tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence (Il donc autant d'électrons que de trous), la figure I.2 explique le fonctionnement d'un semi-conducteur intrinsèque.



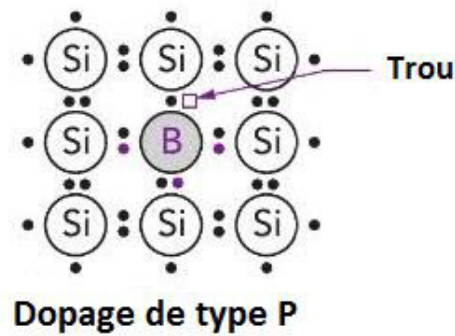
**FIGURE. I.2 :** Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur intrinsèque (Si).

### I.1.3.2 Semi-conducteurs extrinsèques

L'injection d'une très faible quantité d'impuretés (dopage) dans un semi-conducteur intrinsèque peut varier très sensiblement les propriétés électriques de celui-ci, il est ainsi nommé : semi-conducteur extrinsèque. L'introduction des impuretés spécifiques lui confère des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc..) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc..). Selon la nature de l'impureté, on peut choisir le type de conduction : par électron (type N) ou par trou (type P).

#### I. 1.3. 2. 1 Semi-conducteurs de type P

Un semi-conducteur de type P est un semi-conducteur intrinsèque (ex : Silicium Si) dans lequel on introduit des impuretés de type accepteurs (ex : Bohr B ou Indium In). Ces impuretés sont appelées ainsi parce qu'elles acceptent un électron de la bande de conduction pour former une liaison avec le cristal semi-conducteur. Ces dopants ne possèdent que trois électrons de valence : il manque donc un électron pour compléter la liaison. Ainsi, un emplacement dans le réseau est vacant et à la place de cet électron capturé apparaît un trou mobile. A température normale, tous les atomes du dopant allient un électron, en générant autant de trous mobiles que le nombre de ces atomes (Voir Figure I.3).



**FIGURE. I.3 :** *Semi-conducteur dopé avec un élément de valence III.*

La figure ci dessus montre qu'un semi-conducteur dopé P à une densité d'électrons  $n$  plus faible par rapport aux trous p : on dit alors que les électrons sont les porteurs minoritaires et que les trous sont les porteurs majoritaires.

### I.1.3.2. 2 Semi-conducteurs de type n

Pour un tel type de matériau, on introduit, en quantité suffisamment faible, des atomes (appelés impuretés) de type donneur afin de privilégier la conduction par électrons dans le cristal. Cette impureté possède 5 électrons sur sa couche périphérique (atome de la colonne V) qui entrent dès lors dans le maillage du réseau cristallin (atome de la colonne IV) à quatre électrons dans la couche de valence. Dans cette organisation, chaque type d'atomes met en commun quatre électrons périphériques, le cinquième électron est considéré comme étant en «excès» : un faible apport d'énergie (0.01 eV) peut le libérer. A la place de cet électron (voir figure I.4), une lacune chargée positivement se crée, ce n'est pourtant pas un trou libre car l'énergie reçue par l'atome n'est pas assez importante pour pouvoir capturer un électron appartenant à un atome voisin. Cette lacune ne peut donc pas se propager dans le cristal comme c'était le cas lors d'un dopage de type P, par conséquent les électrons dans le cristal deviennent majoritaires, les trous minoritaires et les atomes ionisés positivement.

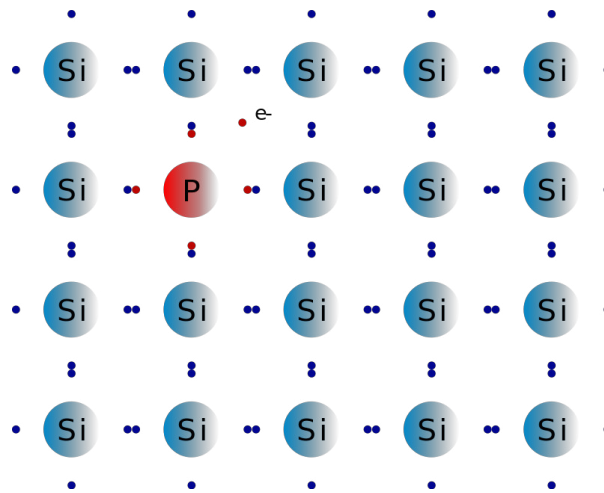


FIGURE. I.4 : Semi-conducteur dopé avec un élément de valence V.

### I.1.4 Notion de bandes d'énergie

Les équations de la mécanique quantique sont basées essentiellement sur la notion de «quantification» des niveaux d'énergie des électrons dans un atome. Autrement dit, un électron ne peut prendre que certaines valeurs d'énergies qui dépendent de la configuration même de l'atome : on parle alors de « couches énergétiques » d'un atome. Le nombre d'électrons sur une couche est limité (deux électrons sur le niveau d'énergie le plus bas, huit sur le deuxième niveau, dix-huit sur le troisième etc..). Le nombre total d'électrons est déterminé par le nombre de protons dans le noyau (car l'atome est neutre). Ainsi, les couches ne sont pas forcément toutes remplies, particulièrement la dernière. Les états énergétiques des électrons sont représentés par le diagramme des énergies ci-dessous :

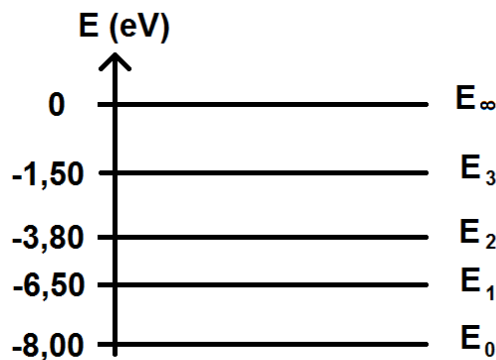
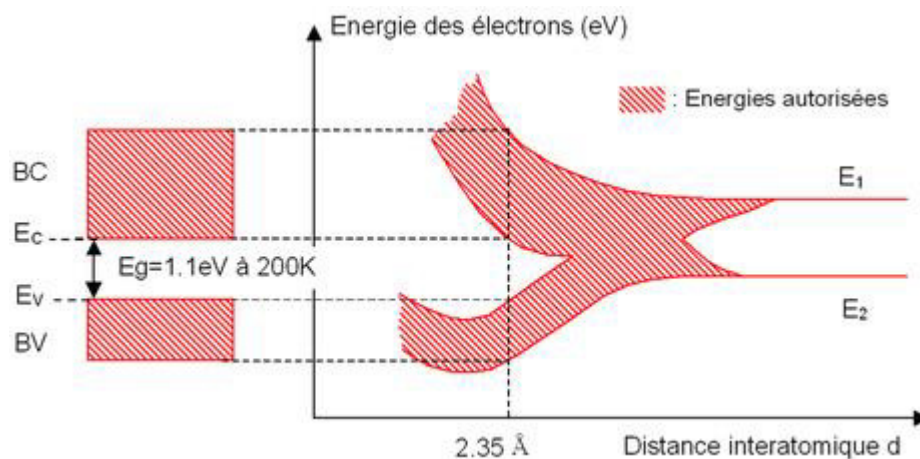


FIGURE. I.5 : Exemple de représentation des niveaux discrets d'énergie.

### I.1.5 Structure de bandes d'un semi-conducteur

Un électron ne peut prendre que certaines valeurs d'énergies qui dépendent de la configuration de l'atome. On parle de « couches énergétiques » d'un atome ou de niveaux de l'énergie autorisés pour les électrons. Si le système est composé d'un nombre important d'atomes, les niveaux individuels se transforment en zones énergétiques avec un très grand nombre d'états très rapprochés. On parle alors de « bandes d'énergie ». Les bandes d'énergies permises pour un électron sont séparées par des bandes interdites qui représentent le domaine des énergies que les électrons ne peuvent pas avoir (gap énergétique). La bande située au dessus du gap est appelée « bande de conduction » (BC). A 0°K, elle ne contient pas d'électrons libres, contrairement à la bande située au dessous appelée « bande de valence » (BV), qui est pleine à 0°K. Le fait que ces deux bandes (BC ou BV) soient complètement vides ou pleines suppose que la conduction électrique ne peut exister.



**FIGURE. I.6** : Formation des bandes d'énergie pour les électrons d'atomes de Si arrangés en mailles cristallines de type diamant.

### I.1.6 Gap direct et Gap indirect

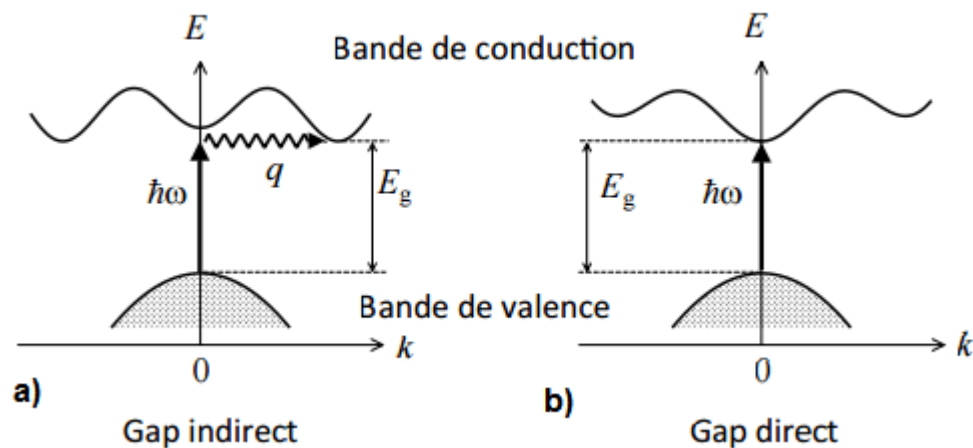
Pour avoir des transitions entre la bande de valence et la bande de conduction, le photon doit avoir une énergie qui est supérieure au gap du semi-conducteur. Le seuil d'absorption optique dépend alors de la structure de bande du matériau considéré [2]. On peut rencontrer deux cas suivant la transition directe ou indirecte [3], comme le montre la figure I.7 :

- **Gap direct**

La partie supérieure de la bande de valence et la partie inférieure de la bande de conduction sont situées au même point (même vecteur d'onde  $k$ ) dans la zone de Brillouin (ZB).

- **Gap indirect**

Les deux bandes de valences et de conduction se trouvent sur deux axes différents dans l'espace des vecteurs d'ondes, on parle dans ce cas de semi-conducteurs à "gap indirect". La transition électronique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) est accompagnée par le changement de la quantité de mouvement (Voir Figure I.7)



**FIGURE. I.7 :** Transitions inter-bandes d'électrons dans un semi-conducteur à gap direct et indirect

### I.1.7 Application des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont à la base de l'électronique moderne comme la radio, les ordinateurs et les téléphones portables. Ces matériaux sont utilisés dans la fabrication de composants électriques et de dispositifs électroniques et optoélectroniques tels que les transistors, les diodes, lasers et détecteurs. Les semi-conducteurs sont particulièrement importants car des conditions variables comme la température et la teneur en impuretés peuvent facilement modifier leur conductivité. La combinaison de différents types de semi-conducteurs génère des dispositifs avec des propriétés électriques spéciales, qui permettent le contrôle des signaux électriques. L'utilisation de semi-conducteurs a rendu l'électronique plus rapide, plus fiable et beaucoup plus petite en taille. En outre, ils ont permis la création d'appareils électriques avec des capacités spéciales.

## I.2 MATERIAUX DEMI-METALLIQUES

Afin d'exploiter la polarisation de spin à 100% induite par la magnétisation spontanée, qui est différente des semi-conducteurs magnétiques (par exemple EuO et (Ga,Mn)As) basée sur le ferromagnétisme induit par le champ magnétique, des matériaux ferromagnétiques semi-métalliques ont récemment été intensivement étudiés. Le demi-métal ne possède qu'une bande passante au niveau Fermi  $E_F$  que pour un de ses spins, atteignant une polarisation de spin de 100% à  $E_F$ . Les matériaux ferromagnétiques semi-métalliques ont été théoriquement prédits jusqu'à présent. Ils sont très demandés du point de vue des applications en spintroniques.

### I.2.1 Définition d'un demi-métal

Groot et ses collaborateurs [4] ont découvert le concept de demi-métal ferromagnétique dont la définition est relativement simple. Les matériaux semi-métalliques n'ont qu'un seul canal de spin pour la conduction : la structure de bande polarisée par rotation présente un comportement métallique pour un canal de spin, tandis que l'autre structure de bande de spin présente un espace au niveau Fermi. En raison de l'écart pour une direction de rotation, la densité des états au niveau Fermi a théoriquement, une polarisation de 100 % de spin. Ils ont découvert cette propriété en faisant des calculs de bande sur les composés de la famille des demi-Heusler et notamment sur le NiMnSb, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par un calcul de structure de bande [5]. Cette découverte a permis de découvrir de nouveaux matériaux demi-métalliques par calcul de bande ( $\text{CrO}_2$ [6],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ [7],  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [8],  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$ [9],  $\text{Co}_2\text{MnX}$ ( $X=\text{Si,Ge}$ ) [10],  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  et  $\text{CuTi}_2\text{S}_4$  [11],  $\text{LaAVRuO}_6$  ( $A=\text{Ca, Sr, et Ba}$ ) [12],  $\text{CrAs}$ [13]) et des composés de structure zinc blende [14-15].

### I.2.2 L'intérêt des demi-métaux pour l'électronique de spin

La magnétorésistance est la variation relative de la résistance électrique d'un matériau lors de l'application d'un champ magnétique. La magnétorésistance des matériaux conventionnels est assez faible, mais les matériaux à grande magnétorésistance ont été synthétisés. Selon l'amplitude, elle est appelée magnétorésistance géante (GMR) ou magnétorésistance colossale (CMR). La magnétorésistance a suscité un grand intérêt récemment en raison de ses applications possibles dans des dispositifs tels que les têtes de lecture/écriture dans les disques d'ordinateur et les capteurs.

### I.2.2.1 Magnétorésistance géante (GMR)

La magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance ou GMR) a été découverte par Albert Fert [16] et P. Grunberg [17] (co-Nobel de physique, 2007) en 1988. La GMR est la variation importante de la résistance électrique induite par l'application d'un champ magnétique à des couches minces composées de couches ferromagnétiques et non magnétiques alternées [18]. Ce changement de résistance, en général une réduction, est liée à l'alignement induit par le champ des magnétisations des couches magnétiques. Dans les premières expériences, le film était composé de couches de Fe (ferromagnétique) et de Cr (non magnétique) avec des épaisseurs typiques de quelques nanomètres (nm) et le courant était dans le plan du film. Les effets du GMR peuvent également être obtenus avec le courant perpendiculaire aux couches.

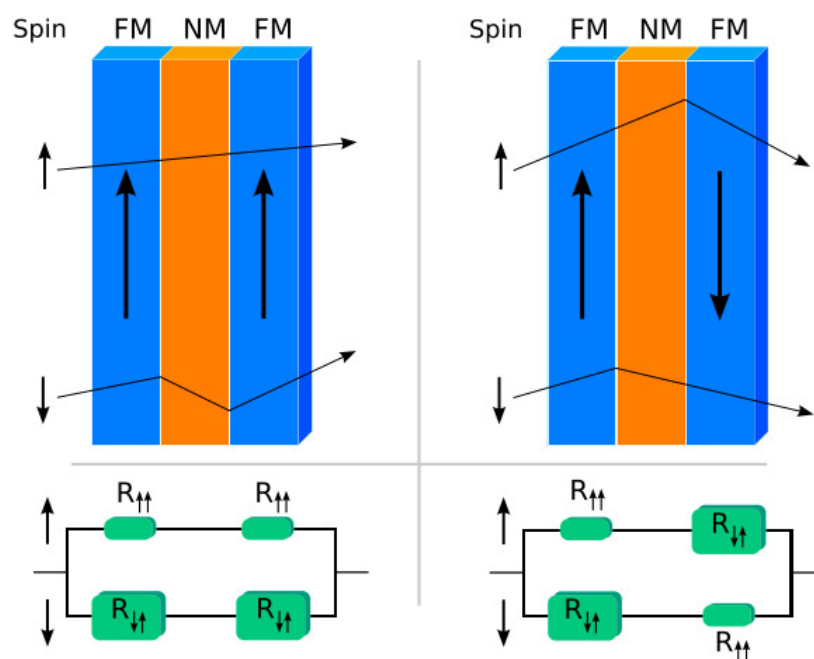
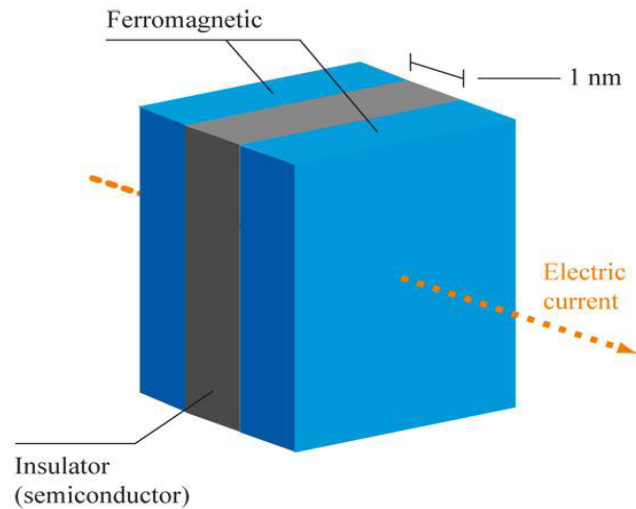


FIGURE I.8 : Principe de la magnétorésistance géante.

### I.2.2.2 Magnétorésistance Tunnel (MRT)

Magnétorésistance tunnel, TMR est l'effet des variations de résistance électrique entre deux régions ferromagnétiques, séparées par une mince couche diélectrique due à l'effet tunnel d'une porteuse polarisée par rotation induite par le champ magnétique. L'effet de la magnétorésistance tunnel est similaire à celui de la magnétorésistance géante, mais les régions ferromagnétiques sont séparées par des couches isolantes non conductrices.



**FIGURE. I.9** : Exemple d'une structure caractérisée par l'apparition d'un effet de magnétorésistance tunnel [19].

Récemment, la mémoire vive magnétorésistive (MRAM) a été créée sur la base de la résistance magnétique à effet tunnel. L'effet est également utilisé dans les têtes de lecture des disques durs. Cet effet est l'un des principaux effets qui peuvent être mis en pratique dans les dispositifs spintroniques.

### I.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre on a commencé par définir les matériaux semi-conducteurs, leurs types et leurs applications. Nous avons aussi rapporté dans ce chapitre les notions de base sur les matériaux demi-métalliques et leurs applications. Dans le chapitre suivant, nous allons étudier les différentes techniques de modélisation numérique basé sur la simulation quantiques de premiers principes « *ab-initio* » en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées.

## REFERENCES

- [1] Benstaali Wissam, Thèse doctorat « Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition » Université de Mostaganem des sciences et de la technologie (2014).
- [2] P. Kiréev, La physique des semi-conducteurs, Editions Mir-Moscou (1975)
- [3] C. Kittel, Physique de l'état solide, Dunod Paris (1983).
- [4] R.A. Groot, F.M. Mueller, P.G. Van Engen and K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1984)
- [5] Emmanuel Favre-Nicolin, Thèse de doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier (2003)
- [6] K. Schwarz, *J. Phys. F: Met. Phys* 16 L211 (1986)
- [7] K. A. Shaw, E. Lochner, D. M. Lind, R. C. DiBari, P. Stoyanov, , & B. Singer, *J. Appl. Phys* 79, 5841 (1996).
- [8] W.E. Pickett and D. J. Singh. *Phys. Rev. B* 53, 1146 (1996)
- [9] I. I. Mazin *Appl. Phys. Lett* 77, 3000 (2000)
- [10] S.F.Cheng, B. Nadgomy, K. Bussmann, E.E. Carpenter, B.N. Das, G. Trotter, M.P. Raphael, & Harris, *Ieee transactions*, 37(4), 2176 (2001)
- [11] Min Sik Park, S. K. Kwon, and B. I. Min *Phys. Rev. B* 64, 100403(R) (2001)
- [12] J. H. Park, S. K. Kwon, and B. I. Min *Phys. Rev. B* 65, 174401 (2002)
- [13] Iosif Galanakis and Phivos Mavropoulos. *Phys. Rev. B* 67, 104417 (2003)
- [14] X-H. Xie, Y-Q Xu, and B-G Liu, *Phys. Rev. Lett* 91, 037204 (2003)
- [15] H. Shoren, F. Ikemoto, K. Yoshida, N. Tanaka, and K. Motizuki, *Physica E* 10, 242 (2001).
- [16] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett* 61, 2472 (1988)
- [17] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn *Phys. Rev. B* 39, 4828 (1989)
- [18] Maria marins de castro suza, Thèse de doctorat « Commutation précessionnelle de mémoire magnétique avec polariseur à anisotropie perpendiculaire », Université de Grenoble (2011).
- [19] O. Baklickaja . Nobel Prizes ,Giant magnetoresistance (2007)



***CHAPITRE II***

***METHODOLOGIE DE CALCUL***

## II.1 INTRODUCTION

Au cours des 30 dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité a été la méthode dominante pour la simulation de la mécanique quantique des systèmes périodiques. Récemment, cette méthode a été adoptée par les chimistes quantiques et est devenue très largement utilisée pour la simulation des surfaces d'énergies dans les molécules. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une théorie de l'état fondamental dans laquelle l'accent est mis sur la densité de charge en tant que quantité physique adéquate. La DFT s'est avérée très efficace en décrivant les propriétés structurales et électroniques dans une vaste classe de matériaux, allant des atomes et molécules à des cristaux simples. De plus, la DFT est simple en termes de calcul. Pour ces raisons, elle est devenue un outil commun dans les calculs des premiers principes visant à décrire ou même à prédire les propriétés des systèmes moléculaires et de la matière condensée. A la fin des années 1920, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi. Au milieu des années 1960 viendra les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. La DFT a été développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

## II.2 EQUATION DE SCHRÖDINGER

L'équation de Schrödinger, parfois appelée l'équation d'onde de Schrödinger, est une équation différentielle partielle indépendante de temps. L'équation de Schrödinger indépendante [1-4] du temps peut être exprimée en raccourci mathématique comme : l'équation qui s'applique aux électrons voyageant à des vitesses non relativistes (cela nécessite des ajustements avant de pouvoir appliquer les éléments de masse élevée.) L'équation Schrödinger est représentée comme suit:

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

Avec :

$\hat{H}$  : L'opérateur Hamiltonien,

$\psi$ : La fonction d'onde du système.

$E$  : Son propre énergie.

### II.3 RESOLUTION DE L'EQUATION DU SCHRÖDINGER

La résolution de l'équation de Schrödinger, qui correspond simplement à la recherche des valeurs et des vecteurs propres de H, revient à diagonaliser l'Hamiltonien qui sera représenté par la forme suivante :

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{T}_e \quad (II.2)$$

Où

$\hat{T}_n = -\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2$  : est l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{T}_e = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2$  : est l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{n-n} = +\frac{1}{2} \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}$  : est l'énergie potentielle de répulsion entre deux noyaux.

$\hat{V}_{n-e} = -\sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|}$  : est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{j < i} \frac{1}{|r_i - r_j|}$  : est l'énergie potentielle de répulsion entre deux électrons.

Avec

- $\nabla_i$ : l'opérateur gradient de la particule  $i$ .
- $R$  ( $\alpha = 1 \dots N$ ) sont les positions des noyaux,  $N$  est le nombre d'atomes dans le système.
- $r_i$  ( $i = 1 \dots n$ ) représente les coordonnées des électrons,  $n$  est le nombre d'électrons.
- Les indices  $\alpha$  et  $\beta$  se rapportent aux noyaux et les indices  $i$  et  $j$  aux électrons.

L'équation de Schrödinger à plusieurs électrons avec l'Hamiltonien est très difficile à résoudre. L'objectif extrême de la plupart des approches de la chimie quantique est de simplifier et approximer la résolution analytique de l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps. Pratiquement, pour les systèmes polyélectroniques, cette tâche s'effectue en deux étapes primordiales :

- La première approximation est l'approximation de Born-Oppenheimer qui est le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique. Cette approximation permet de ramener le polyélectronique à un problème de ' $N$  électrons'.
- La deuxième approximation est celle de Hartree-Fock qui consiste à adopter des approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique résultante de

l'approximation de Born-Oppenheimer ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer, introduite par Max Born et J. Robert Oppenheimer en 1927, sépare le mouvement des électrons dans une molécule du mouvement des noyaux. La séparation est basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et se déplacent plus lentement. Par conséquent, même si les noyaux se déplacent, les électrons peuvent répondre à leurs nouvelles positions presque instantanément. Il est permis de considérer les noyaux comme stationnaires dans un arrangement donné et ensuite de résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons dans ce cadre stationnaire des noyaux. Afin d'explorer comment l'énergie de la molécule change au fur et à mesure que les noyaux changent de position, une série d'arrangements statiques peuvent être sélectionnés et l'équation de Schrödinger résolue pour les électrons dans chaque arrangement stationnaire [5]. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien de l'équation (II.1) dans l'approximation de Born-Oppenheimer [6] peut donc se réduire à un Hamiltonien électronique:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

### II.3.2 Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants (1928) [6]. Le potentiel de Hartree signifie que l'électron considéré subit un champ électrostatique des noyaux et un champ électrostatique moyen créé par tous les électrons restants. L'approximation de Hartree réduit un grand nombre de problèmes d'un électron dans l'équation de Schrödinger. De ce fait, la fonction d'onde  $\psi$  à  $n$  électrons se ramène à un produit de  $n$  fonctions d'ondes  $\psi_i$  à un seul électron :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.4})$$

### II.3.3 Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [7] est une extension de l'approximation de Hartree pour inclure la symétrie de permutation de la fonction d'onde qui conduit à l'interaction

d'échange. Dû au principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que la fonction d'onde totale pour le système doit être antisymétrique sous l'échange de particules. La théorie de Hartree Fock est l'une des théories approximatives les plus simples pour résoudre l'Hamiltonien à plusieurs corps. Elle est basée sur une approximation simple de la véritable fonction d'onde à plusieurs corps : que la fonction d'onde est donnée par un seul déterminant de Slater [8] de N spin-orbitals :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.5})$$

$\psi_i(\vec{r}_i)$  : est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$  : est le facteur de normalisation.

De nombreuses approches ont été développées pour aller au-delà de la méthode d'Hartree-Fock et prendre en considération des corrélations électroniques, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (méthodes DFT) [9-12]. Qui consistent à décrire le système en fonction de sa densité monoélectronique.

## II.4 THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE (DFT)

La DFT a été très populaire pour les calculs en physique des solides depuis les années 1970. La théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique de calcul utilisée pour prédire les propriétés des molécules et des matériaux. C'est une méthode d'étude de la structure électronique des systèmes à plusieurs corps et elle repose sur la détermination de la densité électronique d'un système donné plutôt que sur sa fonction d'onde. Le formalisme de densité fonctionnelle (DF) montre que l'état fondamental et d'autres propriétés d'un système d'électrons dans un champ externe peuvent être déterminés à partir de la connaissance de la distribution de densité électronique  $n(r)$  seule. Fermi [13] et Thomas [14] ont reconnu la nature fondamentale de la densité de l'électron et l'ont appliqué aux atomes, et Dirac [15] a montré comment les effets d'échange pourraient être incorporés dans cette image. La grande importance de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. Les théorèmes constituant la théorie de base de la fonctionnelle de la densité ont été formulés par Hohenberg, Kohn et Sham [16- 21].

## II.5 THEOREMES DE HOHENBERG-KOHN ET DE KOHN-SHAM

### II.5.1 Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964). Les théorèmes de Hohenberg-Kohn concernent tout système constitué d'électrons se déplaçant sous l'influence d'un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . Elle repose sur deux théorèmes :

**Théorème1 :** Hohenberg et Kohn ont proposé leur premier théorème, qui souligne que l'énergie de l'état fondamental dépend uniquement de la densité électronique, ce qui signifie qu'il s'agit d'une fonction de densité électronique. L'énergie de l'état fondamental d'un système peut s'écrire sous la forme :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (\text{II.6})$$

Où

$\rho(r)$  : la densité électronique

$F[\rho(r)]$  : une fonctionnelle de  $\rho$ , indépendante de  $V_{ext}$  (universelle)

$\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$  : représente l'interaction noyaux-électrons.

**Théorème2 :** Leur deuxième théorème a prouvé qu'en minimisant l'énergie du système en fonction de la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental peut être obtenue.

$$E_0 = \min E[\rho(r)] \quad (\text{II.7})$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn  $F[\rho(r)]$  est composée en deux termes :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II.8})$$

Telle que :

$T[\rho(r)]$  : L'énergie cinétique.

$V_{ee}[\rho(r)]$  : L'interaction électron-électron.

Le problème est de déterminer ces deux termes inconnus  $T$  et  $V_{ee}$ . W. Kohn et L. J. Sham [22-27] ont présenté l'équation suivante :

$$F[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.9})$$

Où

$T_{gaz}$  : l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité  $\rho$  sans interactions.

$E_H$  : l'interaction coulombienne d'Hartree.

$E_{xc}$  : l'énergie d'échange-corrélation qui décrit toutes les contributions quantiques à N-corps, qui ne sont pas prises en compte dans l'approximation de Hartree et qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [28-32]. L'égalité entre les équations (II.8) et (II.9) donne :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{ V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)] \} + \{ T[\rho(r)] - T_{gaz}[\rho(r)] \} \quad (\text{II.10})$$

Le problème à deux inconnues est devenu donc un problème à une inconnue :  $E_{xc}$ . L'une des méthodes utilisées pour résoudre ce problème est la formulation de Kohn-Sham.

### II.5.2 Théorème de Kohn et Sham

L'état fondamental du système d'interaction est uniquement défini par la densité de l'état fondamental  $n$ , Kohn et Sham introduisent la notion d'un système auxiliaire fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif  $V_{eff}$  au lieu d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$ , , c'est ce qui nous rend à écrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn- Sham :

- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel immergent les électrons :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.11})$$

Où :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad : \text{Le potentiel de Hartree des électrons.}$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad : \text{Le potentiel d'échange-corrélation.}$$

- La seconde utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les fonctions d'onde à une seule particule ( $\varphi_i$ ) :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.12})$$

Avec  $\varepsilon_i$  et  $\varphi_i(r)$  sont, respectivement, l'énergie d'une orbitale Kohn- Sham et la fonction d'onde propre à une particule.

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des  $N$  fonctions mono électroniques  $\varphi_i$  :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.13})$$

L'équation (II.12) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif bien défini dans l'équation (II.11) et  $\varphi_i(r)$  peuvent être utilisés pour déterminer la densité d'électrons.

### II.5.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre les équations de Kohn-Sham, de manière auto-cohérente « *ou Self-Consistent Field SCF* », l'ensemble de ces équations aux valeurs propres. Où on injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on calcule  $V_{eff}(r)$  avec l'équation (II.11) comme deuxième étape, cette dernière nous permet de résoudre l'équation différentielle (II.12) pour  $\varphi_i$ , dans la dernière procédure, les solutions sont réinjectées dans l'équation (II.13) pour calculer une nouvelle densité qui nous permet de calculer un nouveau potentiel  $V_{eff}(r)$  ...et ainsi de suite. La procédure itérative continuée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les procédures sont regroupées dans le diagramme ci-dessous.

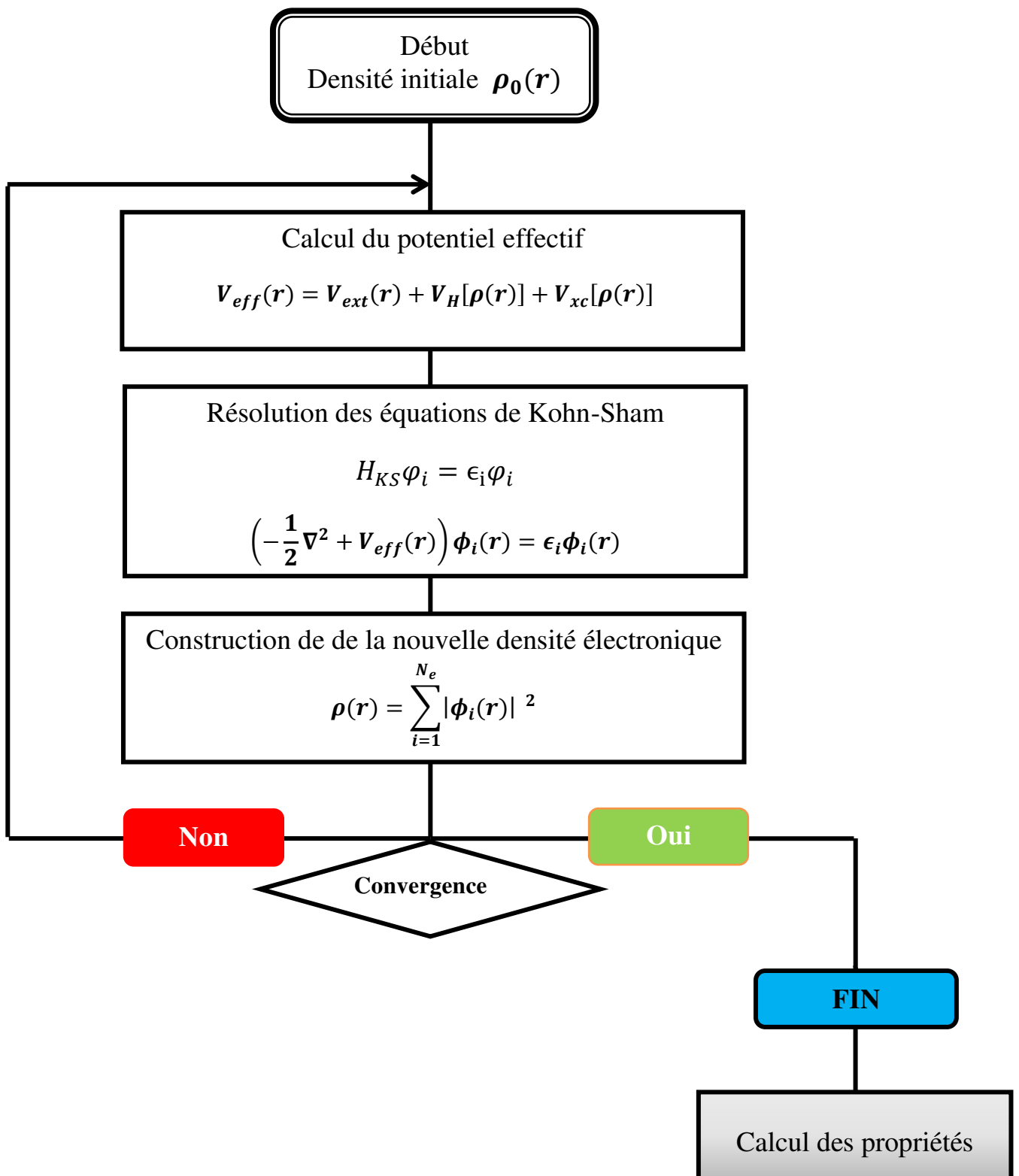


FIGURE. II.1: Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn Sham.

## II.6 LA FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE-CORRELATION

Les équations de Kohn-Sham sont donc très exactes : aucune approximation n'a encore été faite ; nous avons simplement cartographié le système entièrement en interaction sur un système auxiliaire non-interactif qui produit la même densité de l'état fondamental. Comme mentionné précédemment, l'énergie cinétique de Kohn-Sham n'est pas la véritable énergie cinétique; nous pouvons utiliser cela pour définir formellement l'énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}[n(r)] = T[n(r)] - T_s[n(r)] + E_{ee}[n(r)] - E_H[n(r)] \quad (\text{II.14})$$

Où  $T_s[n(r)]$  et  $E_{ee}[n(r)]$  sont respectivement l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction électron-électron.

La définition ci-dessus est telle qu'elle garantit que la formulation de Kohn-Sham est exacte. Cependant, la forme réelle de  $E_{xc}$  n'est pas connue ; Nous devons donc introduire des fonctionnelles approximatives basées sur la densité électronique pour décrire ce terme. Deux approximations communes (sous diverses formes) sont utilisées : l'approximation de densité locale (LDA) [33] et l'approximation de gradient généralisée (GGA) [34].

### II.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approche, un système inhomogène réel est divisé en volumes infinitésimaux, et la densité d'électrons dans chacun des volumes est considérée comme constante. L'énergie d'échange pour la densité dans chaque volume est alors supposée être l'énergie d'échange obtenue à partir du gaz électronique uniforme pour cette densité. Ainsi, l'énergie d'échange-corrélation totale du système peut s'écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int n(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[n(r)] d^3r \quad (\text{II.15})$$

$\epsilon_{xc}^{LDA}[n(r)]$  : est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c-à-d. un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité  $n(r)$ .

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[n(r)] = \epsilon_x^{LDA}[n(r)] + \epsilon_c^{LDA}[n(r)] \quad (\text{II.16})$$

L'expression analytique de l'énergie d'échange est connue exactement d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [35]:

$$\epsilon_x^S[n(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.17})$$

Les fonctionnelles LDA modernes ont tendance à être extrêmement similaires, ne diffèrent que par la façon dont leurs contributions de corrélation ont été ajustées aux données de gaz d'électrons libres à corps multiples. Les fonctionnelles Perdew-Zunger (PZ) [36], Perdew-Wang (PW) [37] et Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [38] sont toutes des fonctionnelles LDA courantes.

### II.6.2 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

La densité uniforme locale (LDA) à chaque point donné n'est pas une approximation raisonnable pour les densités électroniques, et que le gradient de densité ( $\nabla n(r)$ ) doit être inclus. La GGA est souvent appelé fonctionnelle "semi-locale" en raison de sa dépendance au  $\nabla n(r)$ . Pour de nombreuses propriétés, par exemple des géométries et des énergies de molécules et de solides à l'état fondamental, la GGA peut donner de meilleurs résultats que la LDA. En particulier pour les liaisons covalentes et les systèmes faiblement liés, les résultats de la GGA sont de loin supérieurs à la LDA. La forme fonctionnelle de GGA est considérée comme une correction de l'échange et de la corrélation de la LDA. L'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r) |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.18})$$

Où  $\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r) |\nabla\rho(r)|]$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène.

On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) [39], PW (Perdew-Wang) [40] ou bien encore mPW (*modified* Perdew-Wang) [41] et P (Perdew 86) [42] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [43] sont construites de cette manière.

### II.6.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin

La théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham [44] est largement utilisée pour les calculs de structure électronique auto-cohérente des propriétés de l'état fondamental des atomes, des molécules, et des solides. Dans cette théorie, seule l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  comme fonctionnelle des densités de spin électronique  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  doit être approchée.

Les fonctionnelles les plus populaires ont une forme appropriée pour des densités variant lentement : l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) [45,46] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int [\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad (\text{II.19})$$

et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [47] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.20})$$

$\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  symbolise respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire.

En comparaison avec la LSDA, la GGA tend à améliorer les énergies totales [47], les énergies d'atomisation [47-49], les barrières énergétiques et les différences d'énergie structurale [50-52]. La GGA élargisse et assouplisse les liaisons [49], un effet qui corrige parfois [53] et parfois sur – correcte [54] la prédiction de la LSDA. En règle générale, la GGA favorise davantage l'inhomogénéité de densité que le LSDA.

#### II.6.4 Les approximations LDA et GGA avec la correction d'Hubbard

L'idée de base de DFT + U est de traiter l'interaction de Coulomb forte sur site des électrons localisés, qui n'est pas correctement décrite par les deux approximations LDA ou GGA, avec un terme supplémentaire de type Hubbard. Les interactions de Coulomb sur site sont particulièrement fortes pour les électrons d et f localisés, mais peuvent également être importantes pour les orbitales p localisées. La force des interactions sur site est généralement décrite par les paramètres U (sur site Coulomb) et J (échange sur site). Ces paramètres U et J peuvent être extraits de calculs ab-initio, mais sont généralement obtenus de manière semi-empirique. Les corrections DFT + U peuvent être introduites dans les calculs ab-initio de différentes manières. Les deux branches principales sont celles introduites par Liechtenstein et al. [45], dans laquelle U et J entrent comme corrections indépendantes dans les calculs, et celui proposé par Anasimov et al. [46], où un seul paramètre efficace  $U_{\text{eff}} = U - J$  rend compte de l'interaction coulombienne, négligeant ainsi les termes multipolaires supérieurs.

L'énergie de la fonctionnelle DFT+U est donnée par :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m',\sigma}^2) \quad (\text{II.21})$$

#### II.6.5 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Les approximations de la fonctionnelles de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA) sont le choix standard pour l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc} = E_x + E_c$  pour effectuer des calculs sur des solides périodiques avec la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité [47] de Kohn-Sham, dont les équations sont :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff},\sigma}^{\text{KS}}(r)\right)\psi_{i,\sigma}(r) = \epsilon_{i,\sigma}\psi_{i,\sigma}(r) \quad (\text{II.22})$$

Où

$\psi_{i,\sigma}$  : sont les fonctions d'onde à un électron.

$v_{\text{eff},\sigma}^{\text{KS}}$  : est le potentiel effectif de kohn et sham qui égale la somme de trois termes :

$$v_{\text{eff},\sigma}^{\text{KS}} = V_{\text{ext}} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad (\text{II.23})$$

Avec  $V_{\text{ext}}, V_H, V_{xc,\sigma}$  sont le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange - corrélation (xc), respectivement. Dans ce cas, le dernier terme ( $V_{xc,\sigma}$ ) doit être approximé tandis que les deux autres termes sont calculés avec précision.

Les approximations populaires pour l'énergie d'échange-corrélation sont les LDA et GGA. Bien que la méthode de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité soit une méthode rapide et fiable pour calculer la structure électronique, les propriétés de l'état excité comme la bande interdite sont fortement sous-estimées pour de nombreux semi-conducteurs et isolants. Récemment, Tran et Blaha [48] ont proposé un système alternatif pour améliorer le calcul de la bande interdite dans la DFT en modifiant le potentiel de Becke-Johnson qui est comme suit:

$$V_{x,\sigma}^{\text{BJ}}(r) = V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.24})$$

Où

$\rho_\sigma(r)$  : est la densité des électrons,

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad (\text{II.25})$$

$t_\sigma(r)$  : est la densité de l'énergie cinétique,

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \phi_{i,\sigma}(r) \quad (\text{II.26})$$

$$V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)}\right) \quad (\text{II.27})$$

$V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r)$  est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [49] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

Le terme  $x_\sigma$  dans l'équation (II.27) a été déterminé à partir de  $\rho_\sigma(r)$ ,  $\nabla\rho_\sigma(r)$ ,  $\nabla^2\rho_\sigma(r)$  et  $t_\sigma(r)$  ; tandis que le terme  $b_\sigma(r)$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[ \frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.28})$$

L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

Tran et Blaha ont introduit un paramètre « c » pour modifier les pondérations relatives des deux termes du potentiel BJ et le potentiel modifié (TB-MBJ) :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.29})$$

Dans l'équation (I.45), une prescription pour calculer c est donnée par :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.30})$$

$V_{cell}$  : est le volume de la maille élémentaire ;

$\alpha$  et  $\beta$  : sont des paramètres ajustables ( $\alpha = -0.012$  (sans dimension) et  $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ ) ;

Les mérites et les limites de cette prescription sont discutés dans la référence [50].

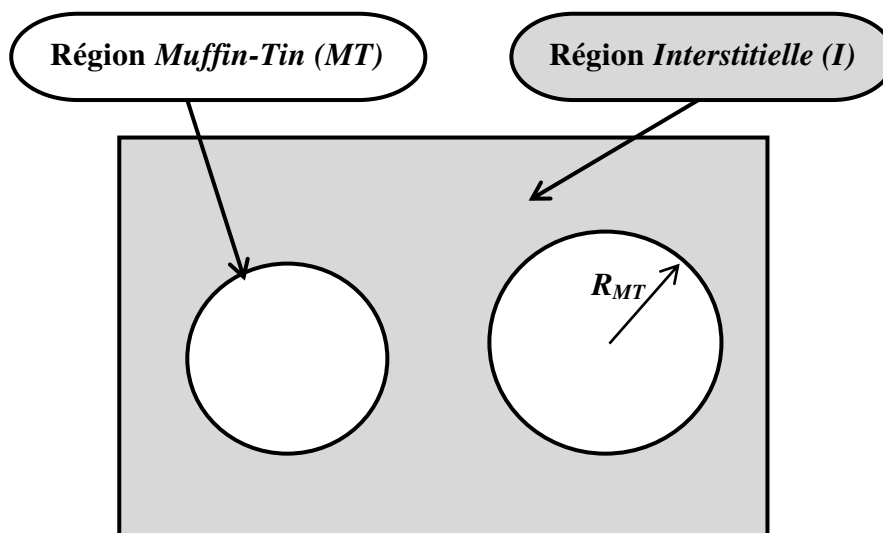
## II.7 METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES ET LINEARISEES

La méthode LAPW (lineared augmented plane wave) est une approche de structure électronique couramment utilisée pour les calculs fonctionnels de densité et est implémentée dans plusieurs codes informatiques largement utilisés, tels que WIEN2k, ELK, FLEUR et autres. Elle est généralement considérée comme l'approche la plus précise pour effectuer des calculs fonctionnels de densité. Cette présentation fournit une vue d'ensemble pratique du LAPW et des méthodes connexes basées sur les ondes planes augmentées. L'accent est mis sur les aspects de la méthodologie qui affectent les calculs dans la pratique. L'objectif est de fournir des informations utiles aux chercheurs effectuant des calculs LAPW en utilisant les codes existants.

### II.7.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 *Slater* a développé la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) [51] pour décrire le potentiel cristallin. *Slater* a exposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin. Suivant cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions (Figure II-2) :

- ∞ la région Muffin-Tin (MT), prise près du noyau atomique, définie par des sphères «Muffin-Tin» (MT) de rayon  $R_\alpha$ . Où le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de *Schrödinger* ».
- ∞ la région interstitielle (I) située entre les atomes, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.



**FIGURE. II.2** : Représentation des régions Muffin-Tin «MT».

Les deux régions sont définies par les fonctions d'ondes :

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

Où

$R_\alpha$  est le rayon de la sphère  $MT$ ,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire,  $C_G$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .  $G$  est le vecteur de l'espace réciproque.  $K$  est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ).  $r$  est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère et  $U_l(r)$  est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui est donnée par :

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

Avec  $E_l$  est l'énergie de linéarisation et  $V(r)$  est le potentiel *Muffin-Tin*.

Les fonctions radiales définies par cette équation (II.32) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même Hamiltonien qui disparaît sur la frontière de la sphère [52, 53]. Le chevauchement de ces derniers est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.33})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales correspondantes aux énergies  $E_1$  et  $E_2$ , respectivement. *Slater* justifie le choix particulier de ces fonctions [53-56] en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de *Schrödinger* dans le cas d'un potentiel constant, cependant, les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère muffin-tin  $MT$ , les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existant dans la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II.34})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère.

$R$  : est le rayon de la sphère  $MT$ .

Les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$ . Ces deux termes sont appelés les coefficients variationnels dans la méthode *APW*. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (*APW*). En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Cela signifie que les

bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode *APW*, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.34). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère *MT*, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Pour défaire ce problème, plusieurs modifications à la méthode *APW* ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* et par *Andersen* [51, 57].

## II.7.2 Principe de la méthode LAPW

En 1975, Anderson [58] a proposé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) [59, 60]. Cette méthode était destinée pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham* afin de trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Dans la méthode *LAPW*, les fonctions de base à l'intérieur des sphères *MT* sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies exactement comme dans la méthode *APW* et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire à la condition suivante :

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

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  assurent, à la surface de la sphère *MT*, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPW*) de la méthode *FP-LAPW* :

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

Où  $B_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie, comme les coefficients  $A_{lm}$  pour la fonction radiale  $U_l$ .

Dans la méthode *LAPW*, les fonctions sont des ondes planes seulement dans la région interstitielle comme dans la méthode *APW*, par contre à l'intérieur des sphères, les fonctions sont des ondes planes linéairement augmentées qui possèdent plus de liberté variationnelle. La fonction radiale peut être développée en fonction de sa dérivée au voisinage de  $E_l$  par :

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

Où  $O((E - E_l)^2)$  : est l'erreur quadratique énergétique.

L'erreur introduite dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie de bande, est de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et  $(E - E_l)^4$ , respectivement. Mais, malgré cet ordre d'erreur, les ondes planes augmentées linéairement (*LAPW*) forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur de  $E_l$ , de traiter toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie. Dans le cas où ceci est impossible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode *APW*. En général, si  $U_l = 0$  à la surface de la sphère, sa dérivée sera  $\dot{U}_l \neq 0$ . Par conséquent, le problème de la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT* ne se posera pas dans la méthode *LAPW*.

Dans le but de généraliser la méthode *LAPW*, *Takeda* et *Kubler* ont proposé d'utiliser les  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode *LAPW* standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour garantir la convergence demande un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode *FP-LAPW* standard.

### II.7.3 Concept de la méthode FP-LAPW

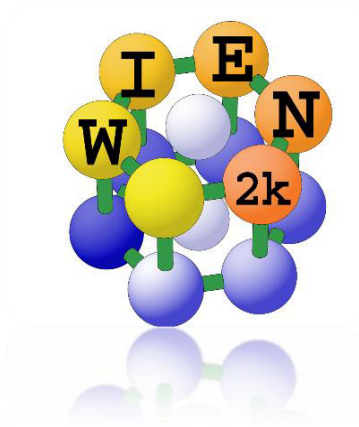
Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*FP-LAPW*) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférablement développés en harmonique du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de *Fourrier* dans les régions interstitielles. Donc, elle garantit la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iK r} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iK r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

## II.8 LE CODE WIEN2K



Historiquement, le code de simulation WIEN a été développé par P. Blaha et K. Schwartz [61,62] de l'institut de chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2K. Le code Wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Il comporte plusieurs programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT.

La procédure de calcul passe par :

### a) Initialisation

Dans l'initialisation, la première étape est de créer un fichier d'entrée *case.struct*. Ce fichier contient tous les détails de la structure telle que le type du réseau, le groupe d'espace, les paramètres de maille et les positions des atomes à l'intérieur de la cellule. Après avoir généré le fichier *case.struct* on peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init\_lapw*, qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. Les programmes nécessaires sont :

**NN** : un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance  $f$ , d'habitude pris égal à 2) et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifier le chevauchement des sphères muffin tin.

**SGROUP** : ce programme détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non équivalents et produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié. Le fichier de sortie est appelé *case.struct-sgroup*.

**SYMMETRY** : est un programme qui génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier *case.struct\_st*, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**LSTART** : un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par DSTART et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence.

**KGEM** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1<sup>ère</sup> Z.B.

**DSTART** : génère une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

#### ***b) Calcul auto-cohérent***

Quand les étapes d'initialisation sont terminées. Le cycle SCF est lancé et répété jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée (Figure II-3). Ce cycle passe par les étapes suivantes :

**LAPW0** : calcul le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb  $V_C$  et du potentiel d'échange et corrélation  $V_{xc}$  à partir de la densité.

**ORB** : calcul le potentiel dépendant des orbitales pour la DFT+U.

**LAPW1** : trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres par une méthode de diagonalisation.

**LAPW2** : calcul l'énergie de Fermi et les densités de valence.

**LAPWDM** : calcul la matrice de densité nécessaire pour le potentiel des orbitales générés par ORB.

**LCORE** : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.

**MIXER** : Mélange les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, les densités d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont présentés dans l'organigramme suivant (Figure II-3).

c) **Détermination des propriétés**

Après la convergence du cycle *SCF*, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés optiques...etc.

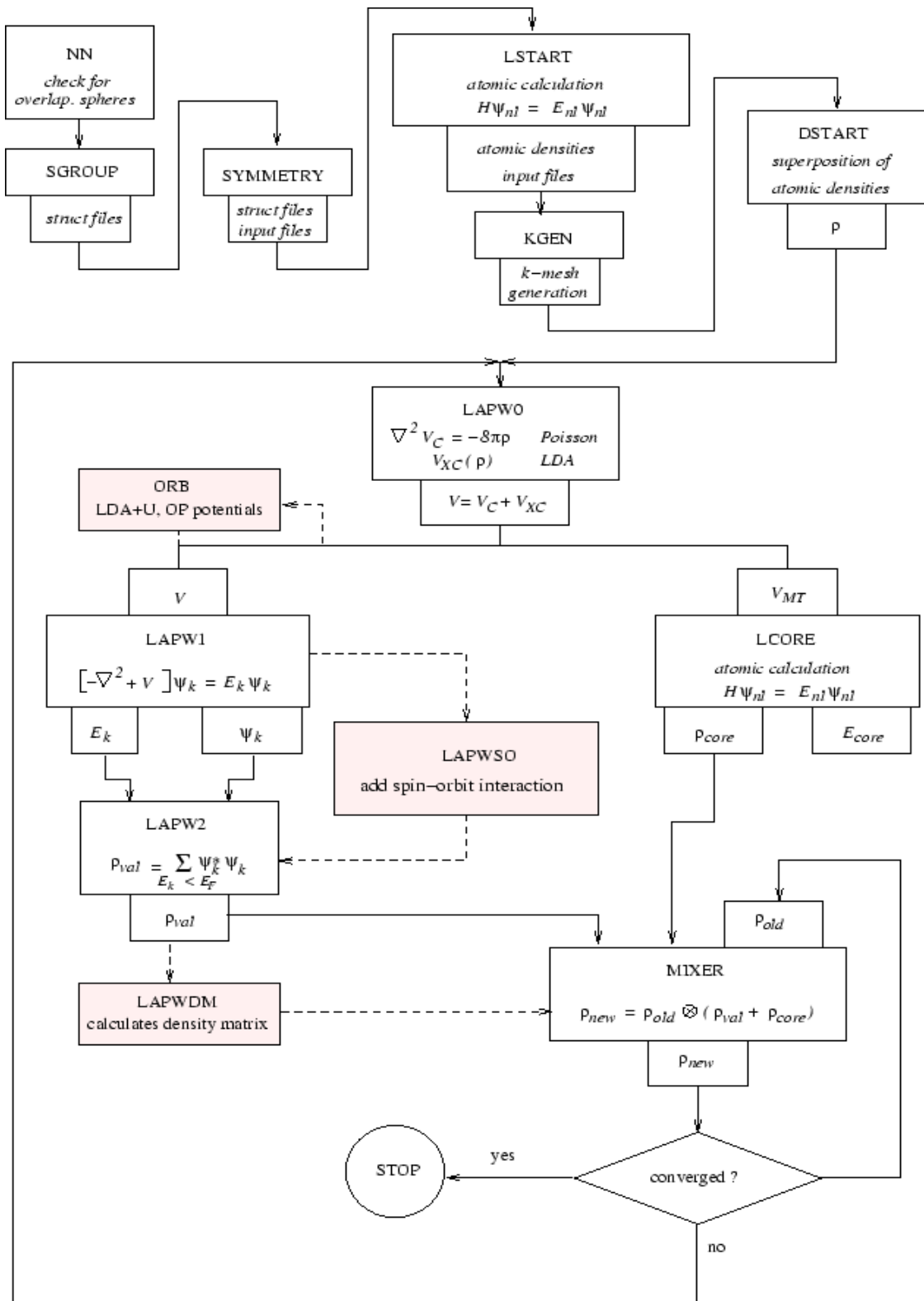


FIGURE. II.3: Organigramme du code Wien2K [63].

## II.9 CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce chapitre les détails de calcul qui nous servira tout au long de ce travail. Nous avons décrit les principales méthodes et les approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à une étude ab-initio basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) nécessitant un certain nombre d'approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et celle de Becke et Johnson modifiée « TB-mBJ », qui permet d'éliminer la sous-estimation des énergies de gap. Nous avons aussi donné un aperçu sur le principe de fonctionnement du code utilisé dans notre thèse qui est le Wien2k développé par P. Blaha et K. Schwartz de l'Université Technique de Vienne.

Les deux chapitres suivants vont être consacrés au développement des différents résultats obtenus.

## REFERENCES

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physik* 79, 361 (1926).
- [2] I. N. Levine. 5th ed. Prentice Hall, New Jersey, (2000).
- [3] A. Szabo and N. S. Ostlund. Dover Publications. New York, (1996).
- [4] A. R. Leach. Addison Wesley Longman Limited, (1996).
- [5] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [6] D R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24**, 89-110(1928).
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [8] J. C. Slater. *J.Phys. Rev. B.*36 ,57 (1930).
- [9] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, NewYork (1999).
- [10] H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.* 178-180, 699 (1998).
- [11] W. Koch and M. C. Holthausen, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
- [12] H. Paulsen and A. X. Trautwein, *Top. Curr. Chem.* 235, 197 (2004).
- [13] E. Fermi. *Rend.Accad.Naz.Lincei.* 6, 602 (1927).
- [14] L. H. Thomas. *Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542 (1927).
- [15] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26, 376-385 (1930).
- [16] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B.* 136 864-870, (1994).
- [18] L. J. Sham and W. Kohn. *Phys. Rev.* 145, 561 (1966).

- [19] J. Harris and R. O. Jones, *J. Phys.* F4, 1170 (1974).
- [20] R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* 81, 2403 (1984).
- [21] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
- [22] C. O. Alonbladh and A. C. Pedroza, *Phys. Rev. A.* 29, 2322 (1984).
- [23] A. Savin, H. Stolle and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* 70, 407 (1986).
- [24] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989).
- [25] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B.* **46**, 12947 (1992).
- [26] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951)
- [27] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [28] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [29] S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [30] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38, 3098 (1988)
- [31] J.P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, *Phys. Rev. B.* 54, 16533-16539 (1996)
- [32] C. Adamo et V. Barone, *J. Chem. Phys.* 108, 664 (1998)
- [33] J.P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B.* 33, 8800-8802 (1986)
- [34] J.P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868 (1996)
- [35] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Springer-Verlag, Berlin, (1990)
- [36] P. M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **1**, 567 (1967).
- [37] N. Elyashar and D.D. koelling, *Phys. Rev. B.* **13**, 5362 (1976).
- [38] 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); **48**, 4978(E) (1993).
- [39] D. Becke, *J. Chem. Phys.* **96**, 2155 (1992).
- [40] E. I. Proynov, E. Ruiz, A. Vela, and D. R. Salahub, *Int. J. Quantum Chem.* **S29**, 61 (1995)
- [41] B. Hammer, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3971 (1993)
- [42] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 660 (1996)
- [43] V. Ozolins and M. Körling, *Phys. Rev. B* **48**, 18 304 (1993).
- [44] C. Filippi, D. J. Singh, and C. Umrigar, *Phys. Rev. B* **50**, 14 947 (1994).
- [45] A. I. Liechtenstein, V.I. Anisimov and J. Zaane, *Phys. Rev. B.* 52, R5467 (1995).
- [46] S. L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, *Phys. Rev. B.* 57, 1505 (1998).
- [47] Hohenberg P and Kohn W *Phys. Rev.* **136** , B864(1964)
- [48] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [49] A. D. Becke and M. R. Rouseel, *Phys. Rev. A* 39, 3761 (1989).
- [50] D. Koller, Tran F and Blaha P, *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011)

- 
- [51] O.K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060-3083 (1975).
- [52] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [53] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27, 811 (1970).
- [54] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B7, 1295 (1974).
- [55] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1985).
- [56] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [57] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975)
- [58] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662-665 (1979).
- [59] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [60] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F5, 661 (1979).
- [61] P. Blaha et al. WIEN97, Technical University. Vienna, (1997).
- [62] P. Blaha et al. «An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties». Techn. Universitat. Wien, Austria, (2001)
- [63] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).

**CHAPITRE.III :**

***ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES,  
ELASTIQUES, ELECTRONIQUES,  
THERMODYNAMIQUES ET THERMELECTRIQUES DES  
ANTIPEROVSKITES  $X_3AuO(X=K, Rb)$***

### III.1 INTRODUCTION

Les anti-pérovskites cubiques ont un immense intérêt technologique en raison de leur grande stabilité et de leur grande dureté ce qui les rend utiles dans les milieux à haute température, pour les outils de coupage, et dans les applications de revêtement dur. Ces composés possèdent une large gamme de propriétés telles que les propriétés supraconductrices, magnétiques, semi-conductrices et métalliques [1-5]. Ainsi, il est très indispensable de rechercher de nouveaux anti-perovskites avec des propriétés physiques significatives, ce qui est approprié dans la technologie moderne des semi-conducteurs. Récemment, l'existence de l'or anionique ( $Au^{-1}$ ) dans certains alliages a suscité de l'intérêt en raison de son affinité électronique, qui est très similaire à l'iode [6]. L'étude de la chimie de l'or anionique ( $Au^{-1}$ ) est d'une grande importance en raison de leurs excellentes propriétés, allant du métal pour le  $KAu$  au semi-conducteur pour le  $RbAu$  et le  $CsAu$  [7-9].

En outre, l'or anionique a fait l'objet d'une attention significative depuis l'ajustement de la hauteur de contact Schottky aux contacts  $Au$  avec les semi-conducteurs [10] jusqu'au développement des propriétés d'émission de champ [11]. La présence d'anions d'or est également importante dans les processus catalytiques [12,13]. Plusieurs composés contenant de l'or anionique ( $Au^{-1}$ ) ont également été rapportés, tels que  $A_3AuO$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) [14,15] et  $Ba_8As_5Au$  [16]. Afin d'acquies une connaissance plus approfondie et plus claire de la chimie de l'auride et de ses caractères de liaison, Claus Feldmann et Martin Jansen utilisent les rayons X pour caractériser les deux matériaux  $Rb_3AuO$  et  $K_3AuO$ . Les nouveaux oxydes ternaires  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  contiennent des anions aurides selon la description ionique  $(M^+)_3 Au^{-1}O^{2-}$  ( $M = K, Rb$ ). Une méthode appropriée à cette fin est la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS). En particulier, la structure XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) indique efficacement la présence d'anions aurides dans les deux composés  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  [17,18]. En utilisant cette méthode, ils ont découvert que  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  se cristallisent dans le type de structure anti-perovskite cubique idéal (anti- $CaTiO_3$ ).

L'or adopte la position Ca, l'oxygène la position Ti, avec ( $a = 5,240 \text{ \AA}$ ) pour  $K_3AuO$  et ( $a = 5,501 \text{ \AA}$ ) pour  $Rb_3AuO$  [19].

L'objectif de travail dans cette première partie est d'utiliser des calculs ab-initio pour étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des deux nouveaux oxydes ternaires contenant un atome d'or anionique  $X_3AuO$  ( $X = K, Rb$ ) en

utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) avec les deux approximations GGA-PBE et TB-mBJ.

## III.2 DETAILS DE CALCUL

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [20-22], implémentés dans le code WIEN2K [23]. Les constantes de réseau expérimentales sont de 5,240 Å et 5,501 Å pour  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$ , respectivement [19,24]. De plus, pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) développée par Perdew-Burke-Eenzerhof (PBE) [25]. Le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) [26-30] est utilisé pour obtenir un gap énergétique plus proche de l'expérimental. Les oxydes ternaires considérés  $X_3AuO$  ( $X = K, Rb$ ) ont été étudiés dans une structure idéale anti-perovskite cubique (groupe spatial Pm-3m). Nous avons utilisé un maillage de 1000 K-points dans l'ensemble de la zone de Brillouin pour effectuer des calculs de champ auto-cohérent (SCF). La séparation d'énergie entre les états noyau et valence est maintenue à -6,0 Ry. Les fonctions d'onde plane sont limitées à  $R_{MT} * K_{Max}$  est égal à 7,0, où  $R_{MT}$  le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{Max}$  est le maximum du vecteur d'onde K. Les rayons MT sont pris comme étant 2,50 (u.a) pour Au, 1,8 (u.a) pour O, 1,95 (u.a) pour K et 2,29 (u.a) pour Rb.

La configuration électronique de chaque élément utilisé dans ce chapitre est la suivante :

**Au** :  $[Xe]^{54} 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$  ;

**O** :  $1s^2 2s^2 2p^4$ ;

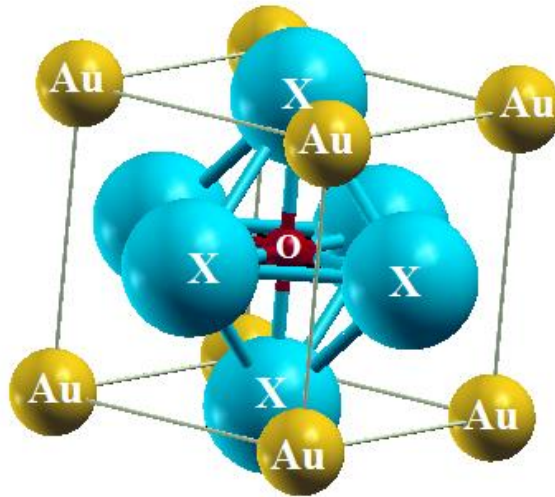
**K** :  $[Ar]^{18} 4s^1$ ;

**Rb** :  $[Kr]^{36} 5s^1$ .

## III.3 PROPRIETES STRUCTURALES

Les deux oxydes ternaires  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  adoptent la structure anti-perovskite cubique simple. Ces oxydes cristallisent dans le groupe d'espace Pm-3m (numéro 221) décrite par  $a=b=c$  et  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Dans la structure, les trois atomes de potassium et Rubidium

occupent les milieux des faces du cube  $[(0.5, 0.5, 0), (0, 0.5, 0.5), (0.5, 0, 0.5)]$ , l'atome d'oxygène est situé au centre de cube  $(0.5, 0.5, 0.5)$  possédant la coordinance 6 et l'atome d'or occupe les sommets  $(0, 0, 0)$ . La structure cristallographique de ces structures cubiques a été obtenue en utilisant le module complémentaire de la visualisation des structures xcrsden implémenté dans le code wien2k.



**FIGURE. III.1** : Représentation de la structure du  $X_3AuO$  utilisée.

Pour déterminer la stabilité magnétique de nos matériaux anti-perovskites  $X_3AuO$ , nous avons effectué un calcul dans les trois états : non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et anti-ferromagnétique (AFM). L'état magnétique le plus stable de nos composés anti-pérovskites correspond à la phase qui a l'énergie la plus minimale. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état de Murnaghan (1944) [31] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ [(V_0/V)^{2/3} - 1]^3 Bp + [(V_0/V)^{2/3} - 1]^2 [6 - 4(V_0/V)^{2/3}] \right\} \quad (III.1)$$

Où  $E_0$  et  $V_0$  sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles.

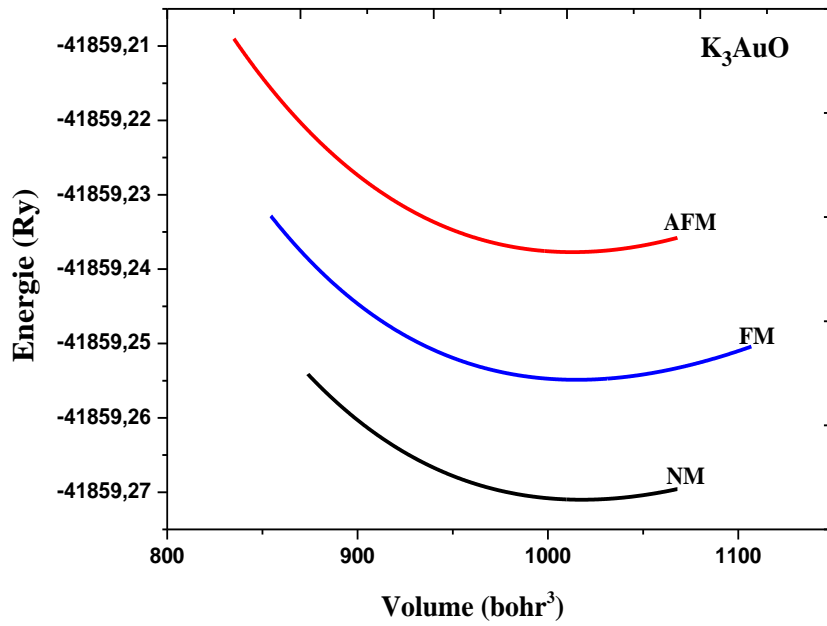


FIGURE. III.2 : Variation de l'énergie totale de  $K_3AuO$  en fonction du volume.

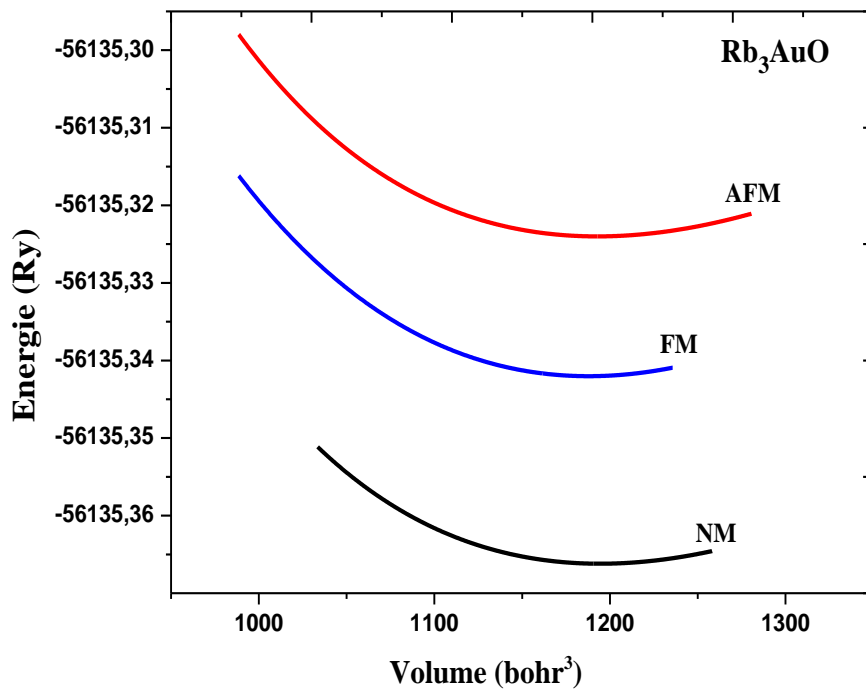


FIGURE. III.3 : Variation de l'énergie totale de  $Rb_3AuO$  en fonction du volume.

Les figures III.2 et III.3 montrent la variation des énergies totale en fonction du volume dans les trois états magnétiques en utilisant l'approximation GGA-PBE. Selon les courbes énergie-volume du système; il est évident que les deux composés présentent l'état non-magnétique (NM) le plus stable. Les résultats concernant l'énergie de l'état fondamental sont rapportés dans le tableau III.1.

**TABLEAU. III.1** : Les énergies de l'état fondamental pour les trois configurations.

Composé	Etat	Energie Totale (Ry) GGA
<b>K<sub>3</sub>AuO</b>	<b>FM</b>	-41859.254880
	<b>NM</b>	-41859.271004
	<b>AFM</b>	-41859.237705
<b>Rb<sub>3</sub>AuO</b>	<b>FM</b>	-56135.323993
	<b>NM</b>	-56135.366196
	<b>AFM</b>	-56135.316120

Par ailleurs, les résultats obtenus liés aux paramètres structuraux tels que : le paramètre du réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$ , sa dérivée  $B_p$  et le volume  $V_0$ , sont regroupés sur le tableau III.2 avec les valeurs expérimentales [19, 24, 32].

**TABLEAU. III.2** : Les paramètres structuraux  $a_0$ ,  $B_0$ ,  $B_p$  et  $V_0$ .

Paramètres	Méthode	K <sub>3</sub> AuO	Rb <sub>3</sub> AuO
<b>a<sub>0</sub> (Å)</b>	<b>GGA-PBE</b>  <b>Exp.</b>	5.242	5.512
		5.240 [19]	5.5010 [19],[24]
<b>B<sub>0</sub> (GPa)</b>		18.4472	15.4590
<b>B<sub>p</sub></b>		-	-
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>		4.5583	4.8072
		-	-
		144.04	167.46
		143.9 [19]	166.55 [32], 166.4 [24]

Les paramètres de maille obtenus sont : 5.242 Å pour  $K_3AuO$  et 5,512 Å pour  $Rb_3AuO$ , ce qui est en bon accord avec les valeurs expérimentales [19,24]. D'après le tableau III.2, la valeur du paramètre de maille  $a_0$  augmente avec l'augmentation du rayon atomique de l'élément  $X$  :  $a_0(Rb_3AuO) > a_0(K_3AuO)$  ; Sachant que  $(R_{Rb} = 1,72 \text{ \AA}) > (R_K = 1,64 \text{ \AA})$  [33]. Lorsqu'on compare les résultats obtenus du volume utilisant l'approximation GGA-PBE, les résultats calculés s'écartent du résultat mesuré dans les limites de 0,09% pour  $K_3AuO$  et de 0,50% pour  $Rb_3AuO$  [19,32]. Notons qu'aucun résultat expérimental ou théorique concernant le module de compressibilité ( $B_0$ ) et sa dérivée de pression ( $B_p$ ) pour les composés  $X_3AuO$  n'est disponible dans la littérature.

### III.4 PROPRIETES ELASTIQUES

Les propriétés élastiques des matériaux solides ont une signification considérable en science et en technologie. L'élasticité est la propriété des matériaux solides de retrouver leur forme et leur taille d'origine après élimination des forces qui les déforment. Les matériaux solides se déforment lorsque les forces adéquate sont appliquées sur eux. Cette déformation est décrite par des propriétés élastiques à travers les constantes  $C_{ij}$ , qui traduisent la réponse mécanique à la déformation du matériau (contrainte et déformation) au sein du régime élastique. Les constantes élastiques  $C_{ij}$  jouent un rôle critique en fournissant des informations valables sur la stabilité structurale, les caractéristiques de liaison et le caractère anisotrope, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion. Nous considérons trois types de déformation avec un module d'élasticité spécifique pour chacun :

1. Le module de Young mesure la résistance d'un solide à une modification de sa longueur.
2. Le module de cisaillement mesure la résistance au mouvement des plans dans un solide parallèle les uns aux autres.
3. Le module de compressibilité mesure la résistance des solides aux modifications de leur volume.

Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  :

- La constante élastique  $C_{11}$  reflète la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales.
- La constante  $C_{12}$  n'a pas de signification physique simple mais son combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubique, comme exemple la constante de cisaillement tétraogonal

$C'$ , qui présente la résistance à la déformation de cisaillement à travers le plan (110) le long de la direction [110], peut être estimé en combinant entre  $C_{12}$  et de  $C_{11}$  via la relation :  $C' = (C_{11} - C_{12}) / 2$ .

- La constante  $C_{44}$  représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010].

Dans ce travail, nous suivons la méthode introduite par T. Charpin [34] qui consiste à appliquer une déformation donnée et à en déduire la contrainte implémentée dans le code WIEN2K.

Les valeurs des constantes  $C_{ij}$  obtenues sont résumées dans le tableau III.3. Ces résultats montrent clairement que les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de  $C_{11}$  par rapport à  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , signifiant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement [35].

Les trois constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  pour les deux anti-perovskites  $X_3AuO$  sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques [36]:

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{12} < B < C_{11}. \quad (III.2)$$

Le calcul du module de compressibilité  $B_0$  est lié aux constantes élastiques par la relation suivante :

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

**TABLEAU. III.3:** les constants élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et le module de compressibilité calculés utilisant l'approximation GGA.

Composés	Méthode	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B_0$
$K_3AuO$	GGA-PBE	39.08	8.28	9.86	18.55
$Rb_3AuO$		34.26	6.31	7.76	15.63

On remarque que le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques données dans le tableau III.3 possède presque la même valeur que celle obtenue à partir des propriétés structurales (tableau.III.2) pour les deux matériaux étudiés. Le module de compressibilité des composés  $X_3AuO$  augmente dans la séquence:  $B(Rb_3AuO) < B(K_3AuO)$ , ce qui est en bon accord avec la relation entre  $B$  et les paramètres de maille ( $B \sim Vol^{-1}$  [37,38]). Cette simple tendance (un paramètre de maille plus grande conduit à un module de

compressibilité plus petit) a été démontré également pour divers matériaux de type pérovskite [39,40, 41-43]. En conséquence,  $K_3AuO$  montre une compressibilité minimale  $\beta = 1 / B$ , alors que  $Rb_3AuO$  adopte la compressibilité maximale

De plus, d'autres propriétés élastiques importantes pour diverses applications technologiques sont déterminées, telles que le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ , qui sont habituellement mesurés pour les matériaux polycristallins lors de la recherche de leur dureté. Elles sont calculées à partir des constantes élastiques selon les expressions suivantes [44-46] :

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

$$Y = 9BG/(3B + G) \quad (III.5)$$

$$\nu = (3B - Y)/6B \quad (III.6)$$

Les limites de Reuss et de Voigt [47-49] pour le module de cisaillement  $G$  sont données par :

$$G_v = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (III.7)$$

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

$$G = (G_v + G_R)/2 \quad (III.9)$$

Les valeurs calculées du facteur anisotrope de Zener  $A$ , du module de cisaillement  $G$ , du module de Young  $E$ , du coefficient de Poisson  $\nu$ , de la dérivée de module de compressibilité  $\beta$  et de l'indicateur de Pugh ( $B / G$ ) pour les composés  $X_3AuO$  ( $X=K, Rb$ ) sont énumérées dans le tableau III.4.

D'après ce tableau, on peut mentionner les points suivants:

- (1) Le facteur d'anisotropie  $A$  calculé est différent à l'unité pour les deux composés  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$ , ce qui confirme l'anisotropie mécanique des deux composés.
- (2) Le coefficient de poisson ( $\nu$ ) des deux composés est inférieur à 0.26, ce qui nous permet de dire que, selon la règle de Frantsevich [50], nos composés sont des matériaux fragiles.
- (3) La fragilité de nos composés est également affirmée par le facteur  $B / G$  selon le critère de Pugh [51].

(4) Les faibles valeurs des modules de Young indiquent que ces matériaux sont de natures fragiles

**TABLEAU. III.4** : facteur d'anisotrope A, le module de cisaillement G, le module de Young Y, le coefficient de Poisson  $\nu$ , le facteur de Pugh B/G et le dérivé de module de compressibilité calculés en utilisant GGA.

composés	Methode	A	G	Y	B/G	$\nu$	$\beta$
<b>K<sub>3</sub>AuO</b>	<b>GGA- PBE</b>	0.64	11.80	29.21	1.57	0.23	0.05
<b>Rb<sub>3</sub>AuO</b>		0.55	9.84	24.4	1.59	0.24	0.06

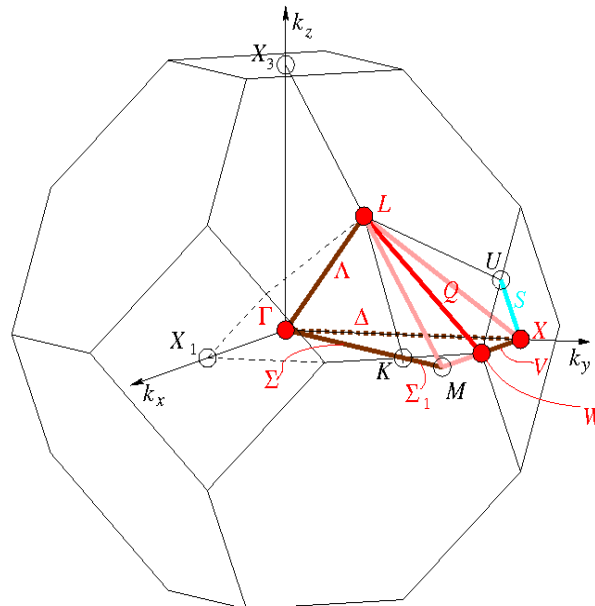
### III.5 PROPRIETES ELECTRONIQUES

Dans le but d'explorer la structure électronique, nous avons calculé la structure de bande et la densité d'état de nos matériaux en utilisant, les deux méthodes GGA-PBE et mBJ-GGA.

#### III.5.1 Structures de bandes d'énergie

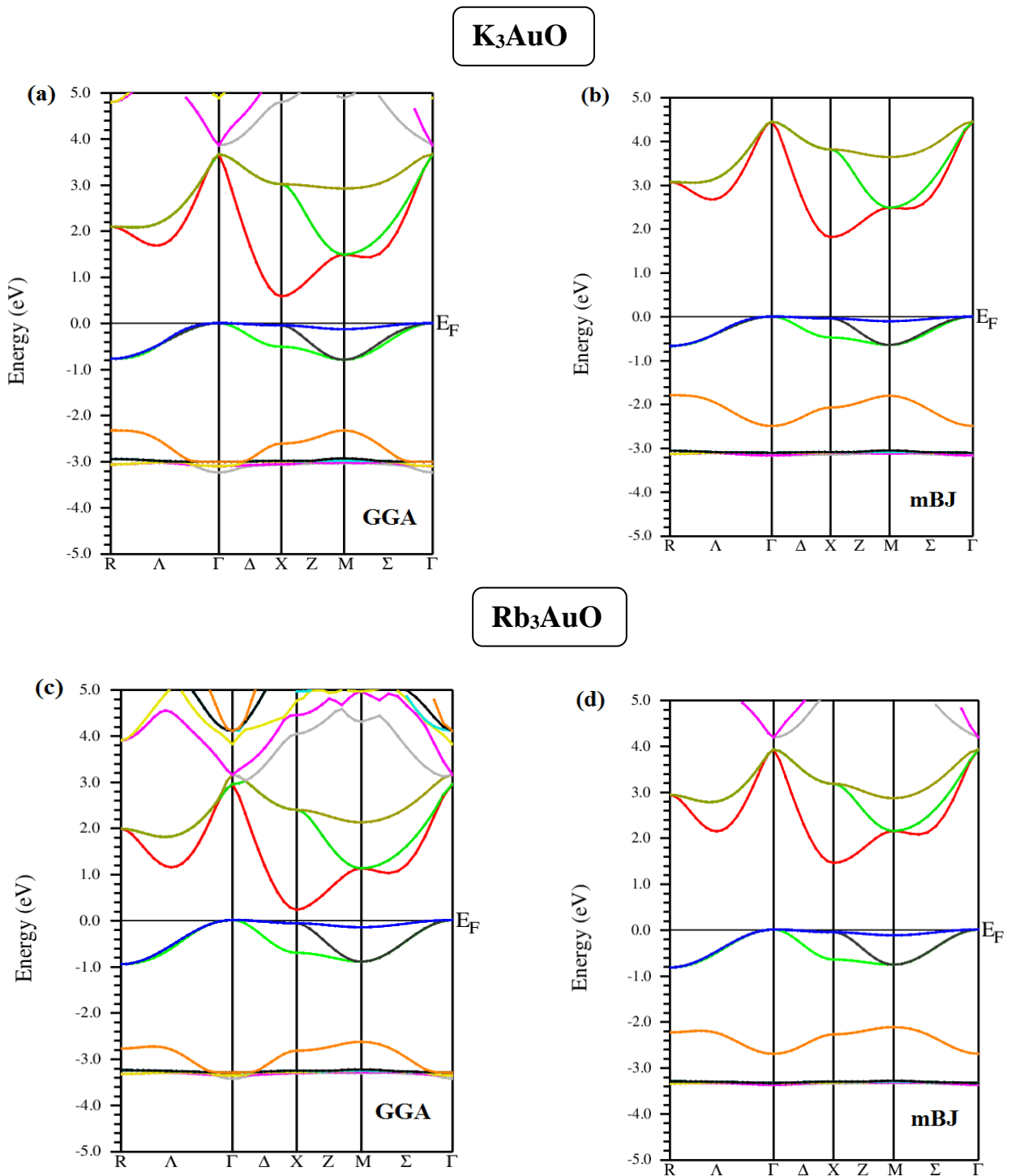
La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche utile de visualiser la différence entre les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs et de tracer les énergies disponibles pour les électrons dans les matériaux. Au lieu d'avoir des énergies discrètes comme dans le cas des atomes libres, les états énergétiques disponibles forment des bandes d'énergie. Un paramètre important dans la théorie des bandes est le niveau de Fermi, la plus haute énergie occupée par les électrons du système à la température de 0 K. La position du niveau de Fermi par rapport à la bande de conduction est un facteur crucial dans la détermination des propriétés électroniques. L'étude de la structure de bandes électronique est une étape très importants car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles des matériaux dans différents domaines. Les calculs des structures de bandes pour nos composés  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin associée à la structure cubique simple, calculés à 0 GPa avec les paramètres de maille optimisés. La zone de Brillouin a une importance particulière en physique des semi-conducteurs puisqu'elles correspondent à leurs bandes d'énergies. Cette zone est le volume minimal du réseau réciproque, défini par la maille primitive de *Wigner Seitz* qui représente la première zone de Brillouin caractérisée par des lignes de haute symétrie :  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$  et des points de haute symétrie :  $\Gamma$ , L, U, X, W, K ; appelés points critiques. Ces points sont liés à des directions, elles-mêmes décrites par des symboles.

(Voir Fig III.4). Les quatre points k de haute symétrie de la ZB pour le réseau cubique possèdent les coordonnées suivante ;  $\Gamma$  (0 0 0), R (0.5 0.5 0.5), M (0.5 0.5 0) et X (0.5 0 0).



**FIGURE. III.4** : Première zone de Brillouin avec les types de k-vecteurs du groupe spatial  $Fm\bar{3}m$  (Diagramme pour la classe des cristaux arithmétiques) [52].

La figure III.5 représente les structures de bandes électroniques des deux antipérovskites  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associé à la structure cubique simple, calculés à 0 GPa avec les paramètres de maille obtenus, en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA. On observe que le maximum de la bande de valence (VBM) se situe au point  $\Gamma$ , alors que le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point  $X$ , donc  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  indique une bande interdite indirecte ( $\Gamma$ - $X$ ) de valeurs 0,47 eV et 0,14 eV pour GGA-PBE et 1,72 eV et 1,34 eV lors de l'utilisation de TB-mBJ, respectivement. En conséquence, les deux antipérovskites  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  sont des matériaux semi-conducteurs à gap indirect.



**FIGURE. III.5** : Structure de bandes électroniques des matériaux  $\text{K}_3\text{AuO}$  et  $\text{Rb}_3\text{AuO}$  calculées à 0 GPa avec la GGA-PBE et la TB-mBJ.

### III.5.2 Densité d'états (DOS)

La densité électronique des états (*Density Of States* « *DOS* ») est l'une des propriétés électroniques les plus intéressantes dans la physique de l'état solide. Plusieurs propriétés telles que la chaleur spécifique, la susceptibilité paramagnétique et d'autres phénomènes de transport des solides dépendent de cette fonction. En effet, les calculs de la densité électronique des états nous permettent de déterminer la distribution générale des états en fonction de l'énergie, de connaître la nature et les états responsables des liaisons, le type d'hybridation, de déterminer le caractère prédominant pour chaque région et peuvent également déterminer la valeur de l'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs [53]. Pour mieux comprendre la structure de la bande électronique de nos matériaux, nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS : total density of state) ainsi que les densités d'états partiels (PDOS : partial density of state) avec les approximations GGA-PBE et TB-mBJ projetées entre -5 et 15 eV. Le niveau d'énergie 0 eV dans ces figures indique le niveau de Fermi. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.6. Les caractéristiques générales des densités d'états des deux composés présentent une ressemblance, à l'exception des valeurs de l'énergie la bande interdite et de la position des pics.

Pour les deux antipérovskites considérés  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$ , on observe que ces deux matériaux présentent un comportement semi-conducteur avec des valeurs différentes d'énergie de gap relatif à la méthode utilisée GGA et mBJ-GGA. En appliquant la méthode GGA-PBE, la densité d'état totale des deux composés montre clairement l'existence de deux régions dans la bande de valence comme le montre la figure (III.5 (a, c)). La première région est autour du niveau de Fermi entre [-1.06eV, 0.01eV]. Cette région est due principalement à l'état *p* d'oxygène avec une faible contribution des états *p* de *potassium* et *Rubidium*. La deuxième région est localisée dans un intervalle entre [-3.53eV, -2.22eV]. Elle est composée principalement des états *s* et *d* de l'or.

Alors que, lors de l'utilisation de l'approximation TB-mBJ, la bande de valence des deux antipérovskites  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  est composée de trois régions comme le montre la figure (III.6 (b-d)). La première région comprise entre [-3.47eV, -2.95eV] est contribué principalement par l'état *d* de l'or. La seconde région est située à environ [-2.70eV, 1.70eV] provient de l'état *s* de l'or.

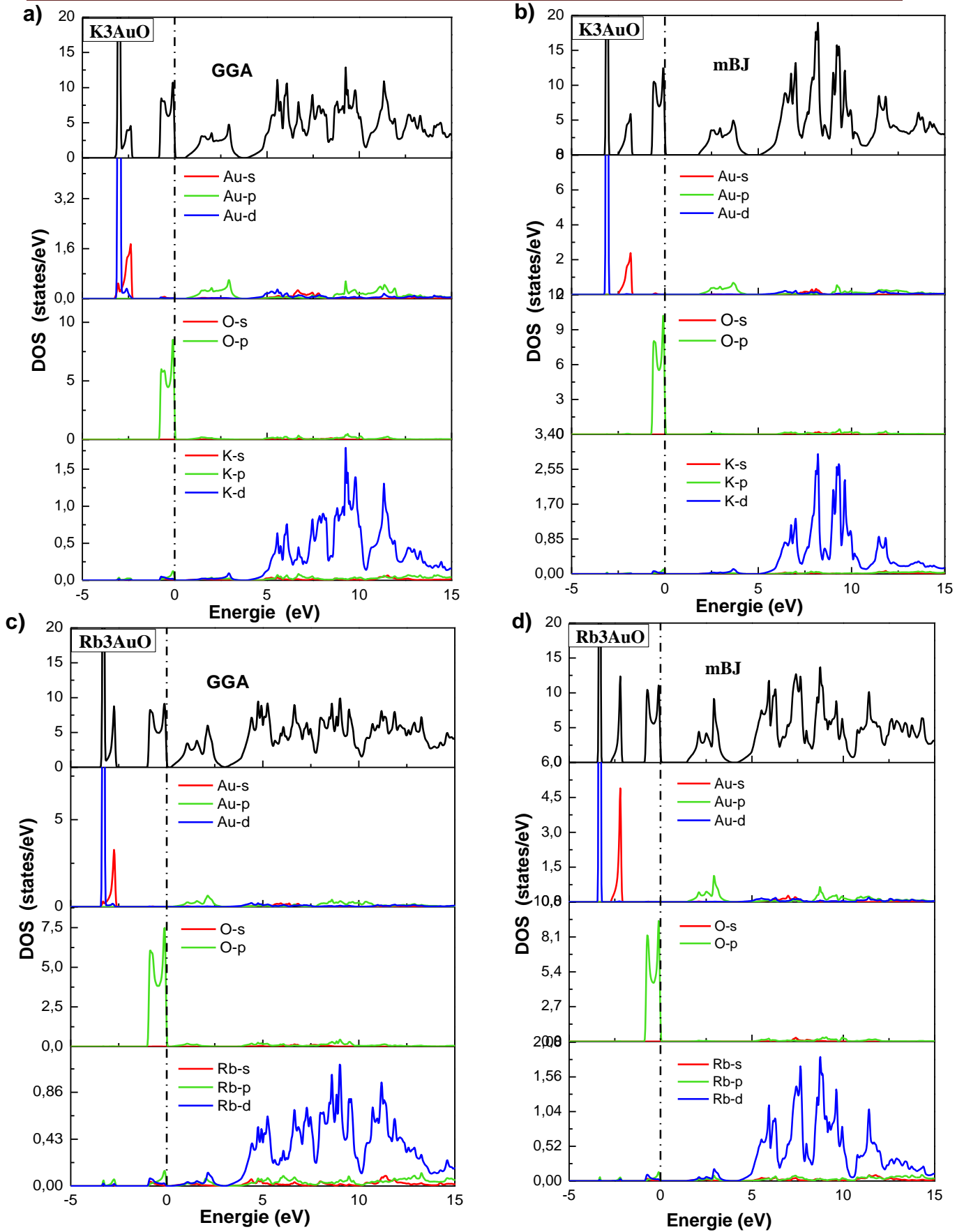


FIGURE. III.6 : Densité d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  calculées en employant la GGA et la TB- mBJ.

La dernière région est autour de niveau de Fermi comprise entre  $[-0.77\text{eV}, 0.01\text{eV}]$ . Elle est du principalement à l'état *p d'oxygène*. Tandis que, pour les deux matériaux en utilisant les deux approximations, la bande de conduction est constituée de deux régions distinctes. La première région est composée principalement par l'état *p de l'or*. La deuxième région est située entre  $[3.02\text{eV}, 15\text{eV}]$ . Elle est principalement dominée par les états inoccupés *d de potassium et de Rubidium* avec une petite contribution de l'état *p de l'or*.

### III.6 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques sont très importantes pour expliquer certaines caractéristiques des semi-conducteurs en particulier à des températures et pressions élevées. Pour déterminer les propriétés thermodynamiques de  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  sous température et pression, nous avons effectué des calculs ab-initio en appliquant l'approximation quasi-harmonique de Debye [54-58] mis en œuvre dans le programme de Gibbs. Dans la suite de cette section nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution du volume  $V$ , capacité calorifique à volume constant  $C_V$ , coefficient de dilatation thermique  $\alpha$ , la température de Debye ( $\theta_D$ ) et le module de compressibilité  $B_0$  des deux composés  $X_3AuO(X=K, Rb)$  en fonction de la température allant de 0 K à une température inférieure au point de fusion ( $T_m$ ), 799 K et 850 K pour  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$ , respectivement [59] pour des pressions de : 0, 5, 10, 15 et 20 GPa.

#### ➤ Modèle quasi-harmonique

Pour étudier les propriétés thermiques des antipérovskites  $X_3AuO(X=K, Rb)$ , on utilise le modèle de Debye quasi-harmonique, dans lequel la fonction de Gibbs non équilibrée  $G^*(V; P, T)$  peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta_D(V), T) \quad (III.10)$$

Avec :  $E(V)$  est l'énergie totale par cellule unitaire,  $PV$  correspond à la constante de pression hydrostatique,  $\theta(V)$  est la température de Debye et  $A_{vib}$  est le terme de vibration, qui peut être écrit selon le modèle de Debye de la densité d'état de phonon [56, 60]:

$$A_{vib} = nK_B T \left[ \frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left( 1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (III.11)$$

Avec:  $n$  est le nombre d'atomes par formula unit (par molécule),  $K_B$  est la constante de Boltzmann,  $D \left( \frac{\theta_D}{T} \right)$  représente l'intégrale de Debye et  $\theta_D$  est la température de Debye qui est exprimé par la relation suivante [60] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left(6\pi^2 n V^{1/2}\right)^{1/3} f(v) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{III. 12})$$

Où : M est la masse moléculaire par unité de cellule,  $v$  s'appelle coefficient de poisson qui a été calculé à partir des constantes élastiques et  $f(v)$  est donné comme suit [62] :

$$f(v) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+v}{1-2v} \right)^{3/2} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+v}{1-v} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III. 13})$$

Le terme  $B_S$  est le module de masse adiabatique, désigne la compressibilité du cristal, qui est approximé par la compressibilité statique [63] :

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III. 14})$$

Où  $E(V)$  est l'énergie totale du cristal à  $T=0\text{K}$ .

Donc la fonction de Gibbs non équilibrée  $G^*(V, P, T)$  en fonction de  $V$ ,  $P$  et  $T$  peut être minimisée par rapport au volume  $V$  comme suit:

$$\left[ \frac{\partial G^*(V, P, T)}{V \partial} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{III. 15})$$

Par la réduction de l'équation (III.15), nous pouvons obtenir l'équation thermique de l'équation (EOS)  $V(P, T)$ . La capacité thermique  $C_V$ , l'entropie  $S$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  sont donnés par les équations suivantes [64]:

$$S = nK_B \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{III. 16})$$

$$C_V = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_V = 3nK_B \left[ 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{III. 17})$$

$$v = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III. 18})$$

### III.6.1 Volume V

La figure III.7 représente la dépendance en température du volume  $V$  de  $\text{K}_3\text{AuO}$  et  $\text{Rb}_3\text{AuO}$  pour les pressions 0, 5, 10, 15 et 20 GPa.

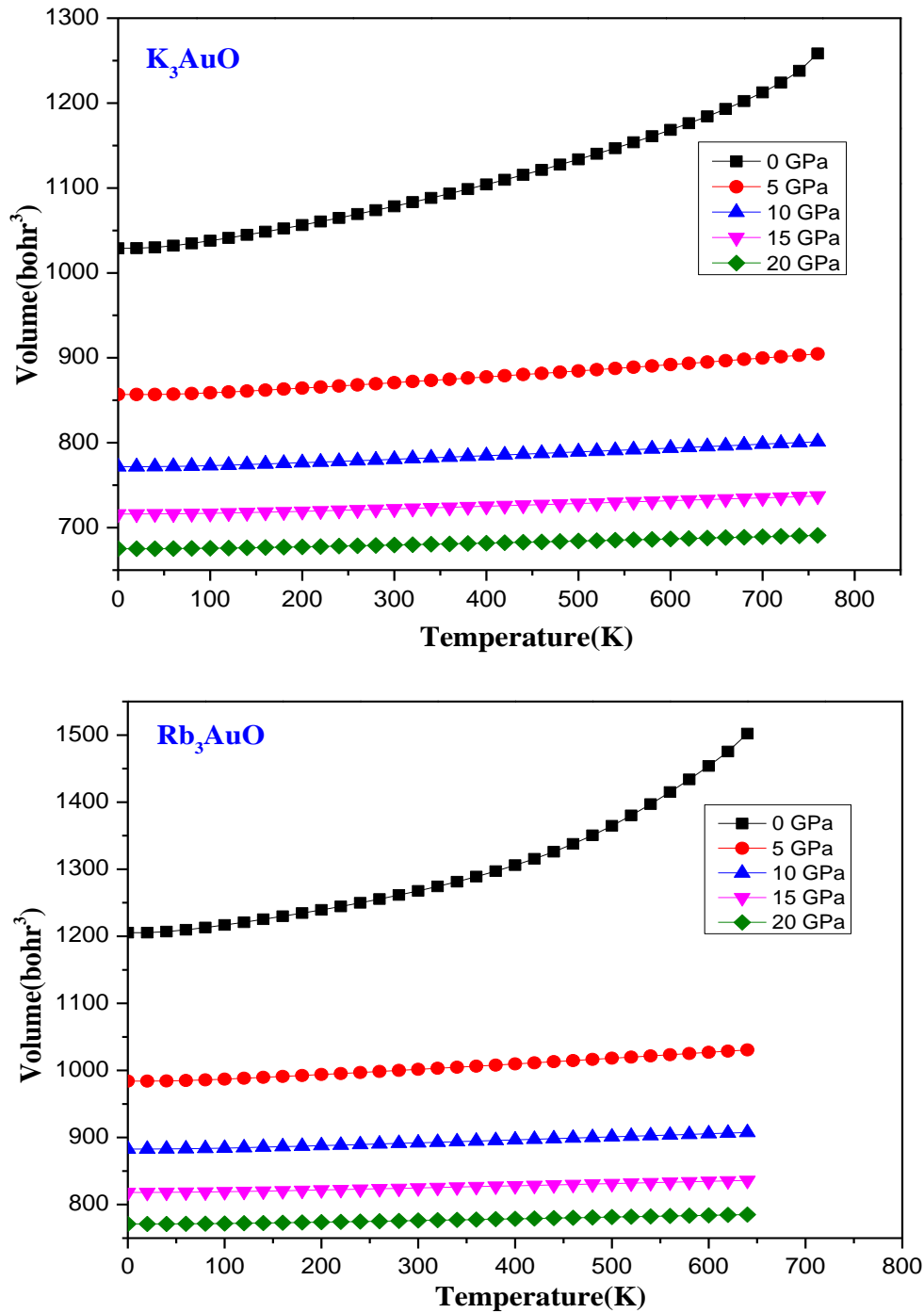


FIGURE. III.7: Volume de  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  en fonction de température différentes pressions.

Comme le montre les deux figures, les deux composés ont des allures presque similaires avec une petite différence de volume. On observe une augmentation très modérée du volume avec une augmentation de la température pour ( $T < 100$ ), cependant pour ( $T > 100$ ) le volume restant

constant pour différentes pressions. À la température ambiante et à une pression nulle, le volume de cellules primitives d'équilibre calculé est de  $159,57 \text{ bohr}^3$  et  $187,66 \text{ bohr}^3$  pour  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$ , respectivement.

### III.6.2 Capacité calorifique à volume constante $C_V$

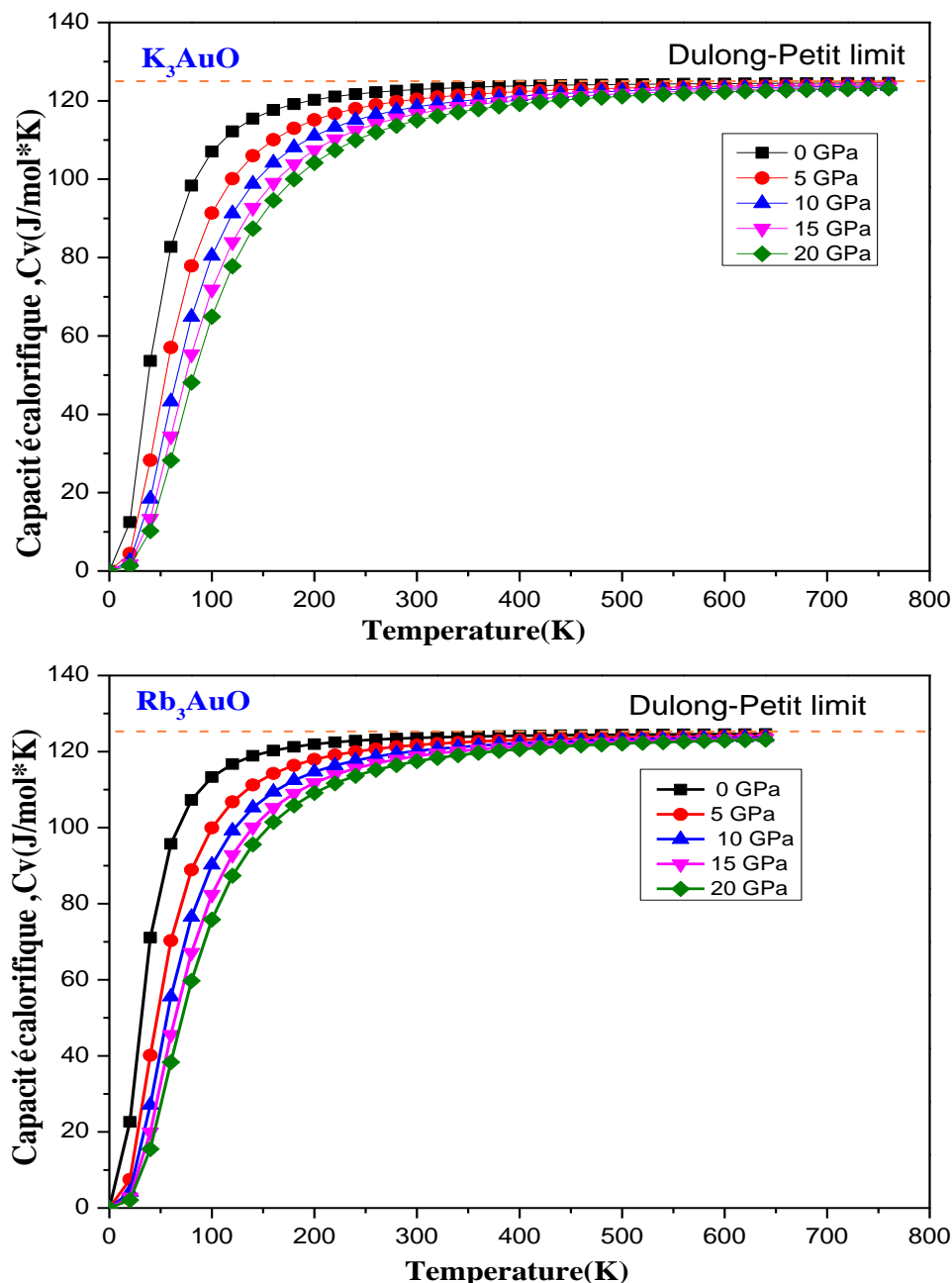


FIGURE. III.8 : Evolution de la capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) de  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  en fonction de la température pour différentes pressions

La capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) d'un matériau est une propriété physique très importante, définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter sa température d'un degré (Kelvin ou Celsius). Elle s'exprime en joules par Kelvin (J/K). La capacité calorifique à

volume constante  $C_V$  est une grandeur extensive : plus la quantité de matière est importante, plus la capacité thermique est grande. Nous avons reporté sur la figure III.8 les variations de la chaleur spécifique à volume constant ( $C_V$ ) en fonction de la température, entre 0 et 800 K, à  $P = 0, 5, 10, 15, 20$  GPa pour le  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$ . On remarque que pour les deux matériaux antipérovskites  $X_3AuO$  ( $X= K, Rb$ ), la capacité thermique affiche le même comportement sous température. A basse température ( $T < 300$ ), la capacité calorifique a volume constant augmente rapidement, ce qui est proportionnel à  $T^3$  [65]. En revanche, à haute température elle augmente lentement et converge vers la limite de Dulong-Petit ( $C_V \approx 3nR = 124.65 J.mol^{-1}K^{-1}$ ) [66-69], ce comportement est commun à tous les solides à haute température. Les valeurs de  $C_V$  obtenues à  $T = 300 K$  et  $P = 0$  GPa sont égales à 122.89 et 123.60  $J.mol^{-1}K^{-1}$  pour  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$ , respectivement.

### III.6.3 Coefficient d'expansion thermique

Le coefficient d'expansion thermique ou de dilatation thermique d'un solide notée  $\alpha$  est l'aptitude d'un matériau soumis à une variation de température à se dilater ou à se contracter (amplitude des vibrations atomiques de la structure) ou la tendance de la matière à changer de taille avec une température variable. Plus le coefficient de dilatation est faible, moins le matériau se déformera. La variation du coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  en fonction de la température pour  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  est schématisée sur la figure III.9. Cette figure affiche un comportement identique pour le coefficient d'expansion thermique en fonction de la température dans les deux cas  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$ .

Le coefficient d'expansion thermique augmente plus rapidement avec la température à pression nulle, tandis que le taux de leur croissance avec la température décroît considérablement quand la pression augmente comme la montre clairement les figures précitées. À haute pression et haute température,  $\alpha$  converge vers une valeur constante. En outre, il peut être remarqué à partir de la figure III.8 qu'à une pression donnée,  $\alpha$  augmente très rapidement en fonction de la température entre 0 et 300 K. Par contre au-delà de 300 K, la variation de l'expansion thermique en température s'approche graduellement de la variation linéaire et le taux de leur croissance devient modéré ce qui signifie que la dépendance en température pour le coefficient d'expansion thermique ( $\alpha$ ) est faible à haute température. À 300 K et 0 GPa, le coefficient d'expansion thermique prend les valeurs  $19.52 \times 10^{-5}$  et  $23.48 \times 10^{-5} K^{-1}$  pour  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  respectivement.

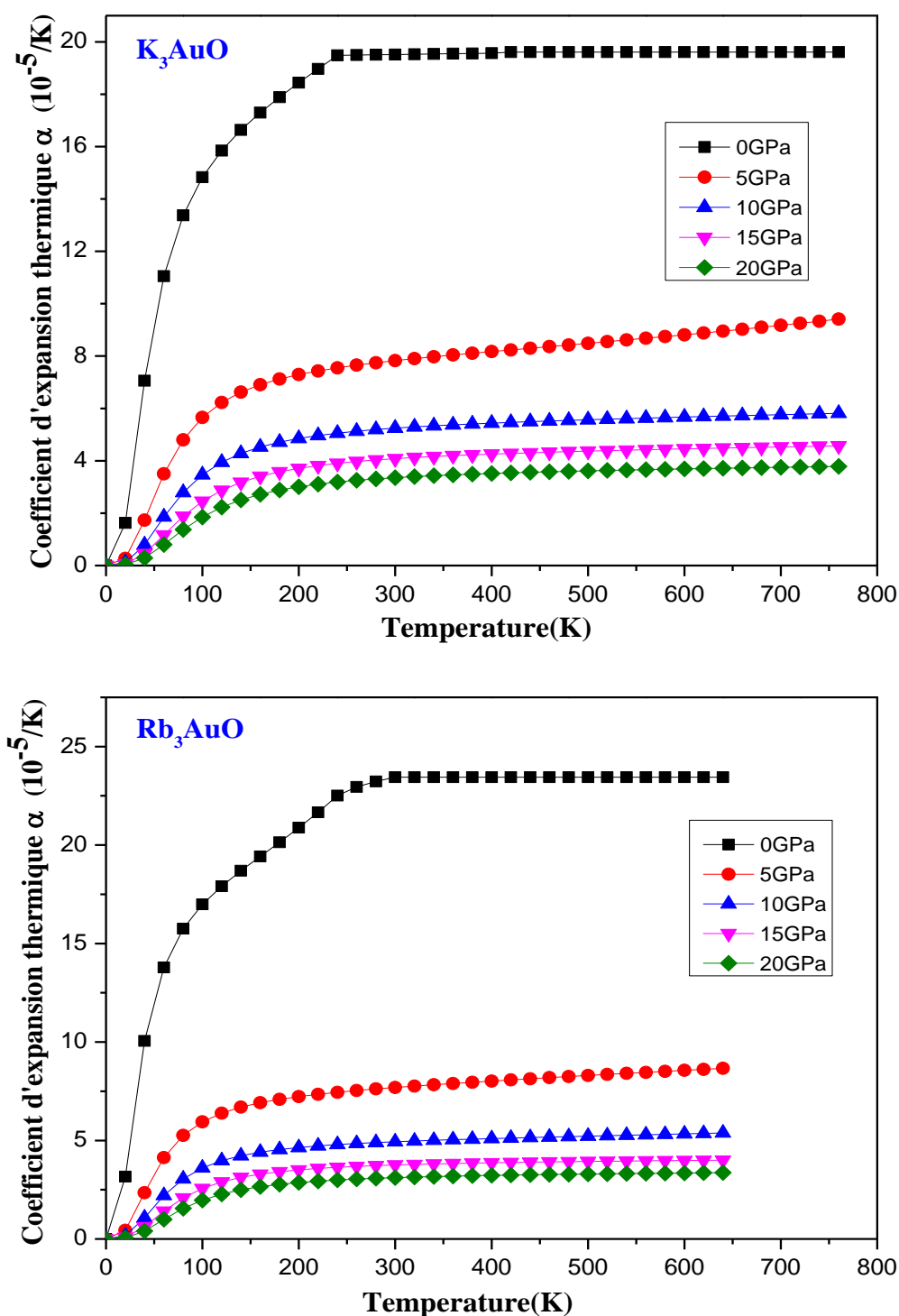


FIGURE. III.9 : Variation du coefficient d'expansion thermique de  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  en fonction de la température à différentes pressions.

### III.6.4 Température de Debye $\Theta_D$

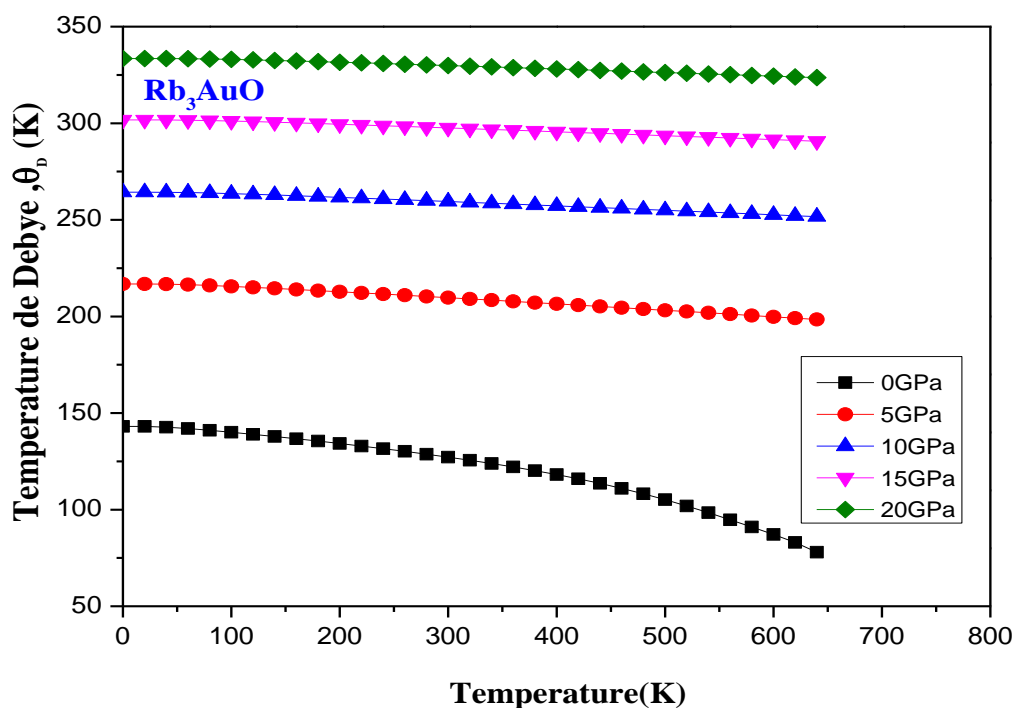
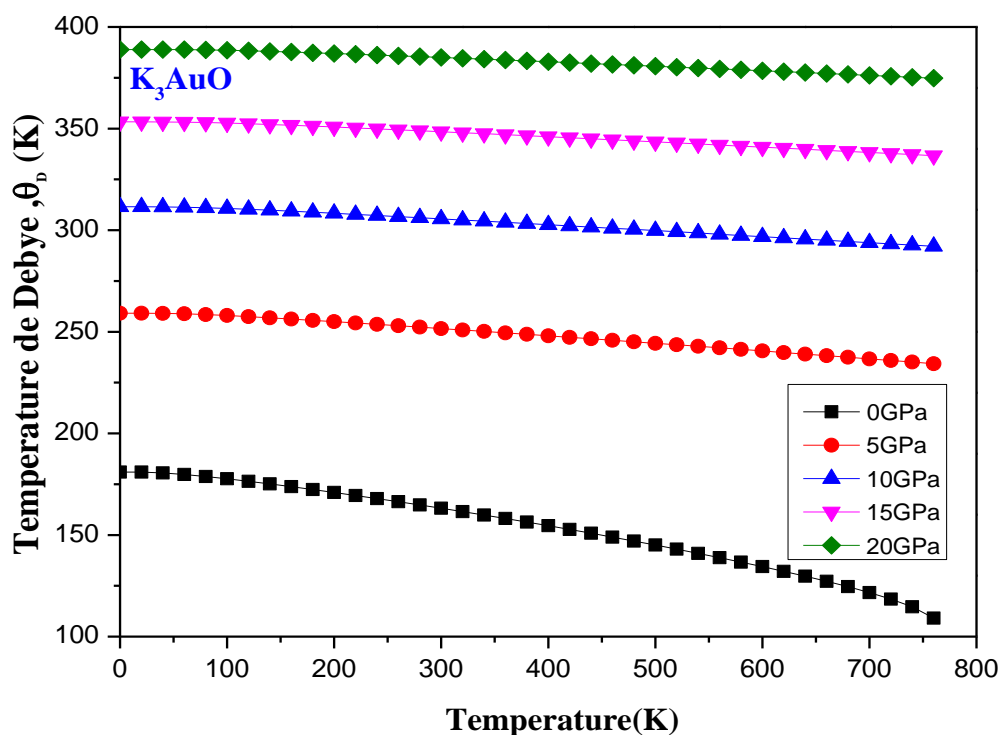


FIGURE. III.10: Variation de la température de Debye de  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  avec la température pour différentes pressions.

La température de Debye  $\Theta_D$  est un paramètre empirique. Elle est définie comme la température la plus élevée qui peut être atteinte grâce à une seule vibration normale. La température de Debye est un paramètre fondamental qui nous fournit des informations précieuses sur diverses propriétés physiques, notamment les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion.

La figure III.10 montre la variation de la température de Debye en fonction de la température pour les deux matériaux  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  à différentes pressions. La température de Debye est approximativement constante pour  $T < 100$  K. Quand la température augmente, la température de Debye  $\Theta_D$  décroît linéairement pour chaque pression. De plus, il est clair que, pour une température constante, la température de Debye des composés  $X_3AuO$  augmente approximativement linéaire avec les diminutions de volume, Fig. III.9. Les valeurs calculées pour  $\Theta_D$  à pression et température nulle sont égales à 163.17 K (pour  $K_3AuO$ ) et 127.18 K (pour  $Rb_3AuO$ ).

### **III.6.5 Module de compressibilité**

Le module d'élasticité ou de compressibilité  $B_0$  est une constante qui décrit la résistance d'un matériau à la compression. Elle est définie comme le rapport entre l'augmentation de la pression et la diminution du volume d'un matériau qui en résulte. Nous avons reporté sur la figure III.11 la variation du module de compression en fonction de la température, entre 0 et 800 K, à  $P = 0, 5, 10, 15, 20$  GPa de  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$ . La première remarque qu'on peut tirer de ces deux figures est que le module de compressibilité affiche le même comportement sous température pour les deux anti-perovskites considérés. Pour les différentes pressions ; 0, 5, 10, 15 et 20 GPa, le module de compressibilité  $B_0$  de  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  est inversement proportionnel à la température ; la compressibilité de ces matériaux diminue avec l'augmentation de la température. A basse température ( $T < 100$  K), le changement dans la valeur de  $B_0$  est très faible, par contre pour des hautes températures, la décroissance de la valeur de  $B_0$  devient de plus en plus importante. Le module de compressibilité  $B_0$  trouvé à 0 GPa est de 17.98 GPa pour  $K_3AuO$  et 15.06 GPa pour  $Rb_3AuO$ . Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues à partir des propriétés structurales voir tableau III.2.

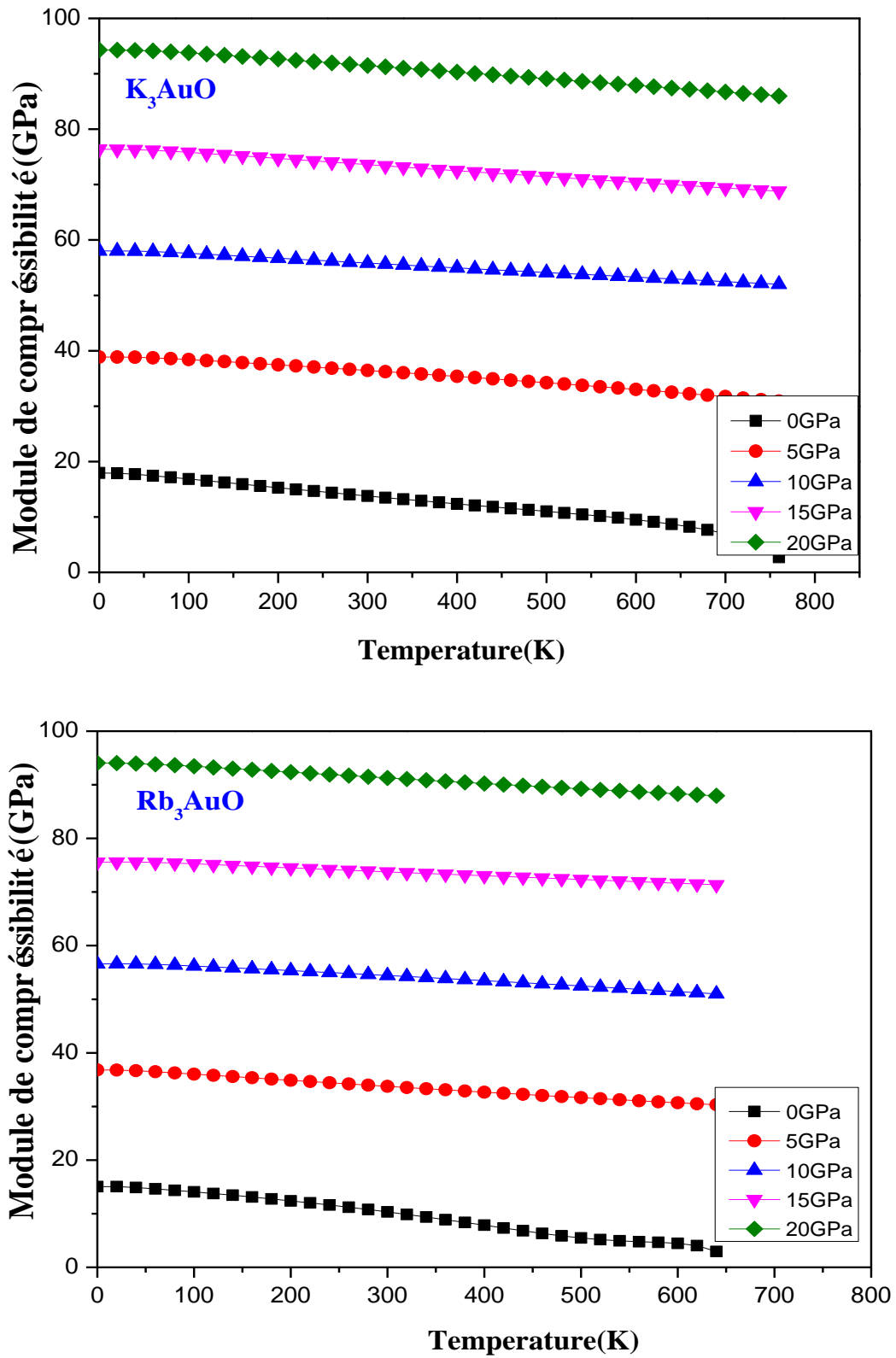


FIGURE. III.11 : Variation du module de compressibilité  $B$  de  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  en fonction de la température pour différentes pressions.

### III.7 PROPRIETES THERMOELECTRIQUES

Au cours de la dernière décennie, les chercheurs ont été impliqués dans la recherche des matériaux plus efficaces pour la réfrigération électronique et la production d'énergie [70]. Les matériaux thermoélectriques deviennent de plus en plus importants en tant que sources d'énergie alternatives. Un matériau thermoélectrique est un matériau qui peut être utilisé pour convertir de l'énergie thermique en énergie électrique ou pour fournir une réfrigération directement à partir de l'énergie électrique. L'efficacité thermoélectrique d'un matériau est quantifiée par un facteur de mérite ( $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ ) [71-73], qui contient trois grandeurs physiques; Coefficient de Seebeck (S), conductivité électrique ( $\sigma$ ) et conductivité thermique ( $\kappa$ ). Le coefficient Seebeck nous indique combien de volts par degré de différence de température sont générés. La conductivité électrique détermine la manière dont un matériau conduit l'électricité, et la conductivité thermique est une mesure de la qualité de transmission de la chaleur. Le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique ( $\sigma$ ), la conductivité thermique ( $\kappa$ ) et le facteur de mérite (ZT) sont calculés à l'aide des équations rapportées dans les références [74-75] et représentés dans la figure III.12 pour les deux composés  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$ . De plus, le code BoltzTrap [76] tel qu'implémenté dans le code Wien2k est appliqué pour étudier les propriétés de transport des matériaux  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$ . Afin d'assurer la convergence de nos propriétés thermoélectriques, un grand nombre de k-points est utilisé. Dans le cas présent, les propriétés thermoélectriques sont calculées dans une plage de température de 50 à 900 K.

#### III.7.1 Coefficient de Seebeck (S)

Le coefficient de Seebeck, également appelé « pouvoir thermoélectrique » (en anglais thermopower), permet de quantifier le rapport entre le potentiel électrique et le potentiel thermique, il est donné par la formule suivante [77] :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{III. 19})$$

Il s'exprime en  $\mu\text{V/K}$ . Un Seebeck positif reflète un type-p de porteurs (trous) tandis qu'un Seebeck négatif reflète un type-n de porteurs (les électrons). Il a été établi par l'expérience que les valeurs pour les matériaux usuels sont de l'ordre des microvolts  $\mu\text{V/K}$ . La figure III.12 (a) représente l'évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$ . La valeur positive du coefficient de Seebeck suggère une conduction du matériau faite

par des trous, par conséquent ces matériaux sont de type p. D'après cette figure, On observe que le coefficient de Seebeck augmente rapidement avec la température et atteint sa valeur maximale de 217,51  $\mu\text{V/K}$  et 205,31  $\mu\text{V/K}$  à  $T=250\text{ K}$  et  $T=350\text{ K}$  pour  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  respectivement, puis diminue pour atteindre une valeur de 183,54  $\mu\text{V/K}$  à  $T=800\text{ K}$  pour les deux composés. La valeur du coefficient de Seebeck à la température ambiante est de 215,68  $\mu\text{V/K}$  et 203,83  $\mu\text{V/K}$  pour  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  respectivement. Par conséquent, les semi-conducteurs étudiés présentent de bonnes caractéristiques thermoélectriques.

### III.7.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique  $\sigma/\tau$  est une propriété fondamentale d'un matériau. Elle caractérise l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique. Pour un bon dispositif thermoélectrique, les matériaux doivent avoir une conductivité électrique élevée [78].

Les courbes de conductivité électrique en fonction de la température sont illustrées dans la figure (III.12 (b)) pour les deux anti-perovskites  $K_3AuO$  et de  $Rb_3AuO$ . La conductivité électrique augmente de manière linéaire avec la température. De plus, à une température donnée, elle est approximativement la même pour deux anti-perovskites. À  $T=800\text{ K}$ , les deux matériaux possèdent une valeur maximale de conductivité électrique de  $28,61 \cdot 10^{18} (\Omega \cdot \text{ms})^{-1}$  et  $30,07 \cdot 10^{18} (\Omega \cdot \text{ms})^{-1}$ , respectivement, ce qui signifie que les composés  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  ont une excellente conductivité électrique [79].

### III.7.3 Conductivité thermique

Dans les matériaux semi-conducteurs, la chaleur est transférée principalement à cause des vibrations du réseau, alors que dans les métaux, les électrons libres ont une bonne source de conductivité thermique [78,80]. La conductivité thermique ( $\kappa$ ) se compose principalement de 2 conductivités : la conductivité électronique ( $\kappa_{el}$ ) et celle du réseau ( $\kappa_L$ ) tel que :

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_L \quad (\text{III.20})$$

Où :  $\kappa_L$  dépend des porteurs de charges et  $\kappa_{el}$  dépend de la vibration du réseau et de la propagation des phonons, elle peut donc être modifiée.

Les conductivités thermiques calculées en fonction de la température sont affichées sur la figure III.12 (c). A partir de cette figure, la conductivité thermique des composés examinés reste pratiquement la même jusqu'à la température  $T=400$  K puis elle augmente progressivement avec la température pour atteindre la valeur maximale de  $11,78.10^{14}$  W/mK et  $10,31.10^{14}$  W/mK à  $T=800$  K en raison des vibrations électroniques pour  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  respectivement.

#### **III.7.4 Le facteur de mérite ZT**

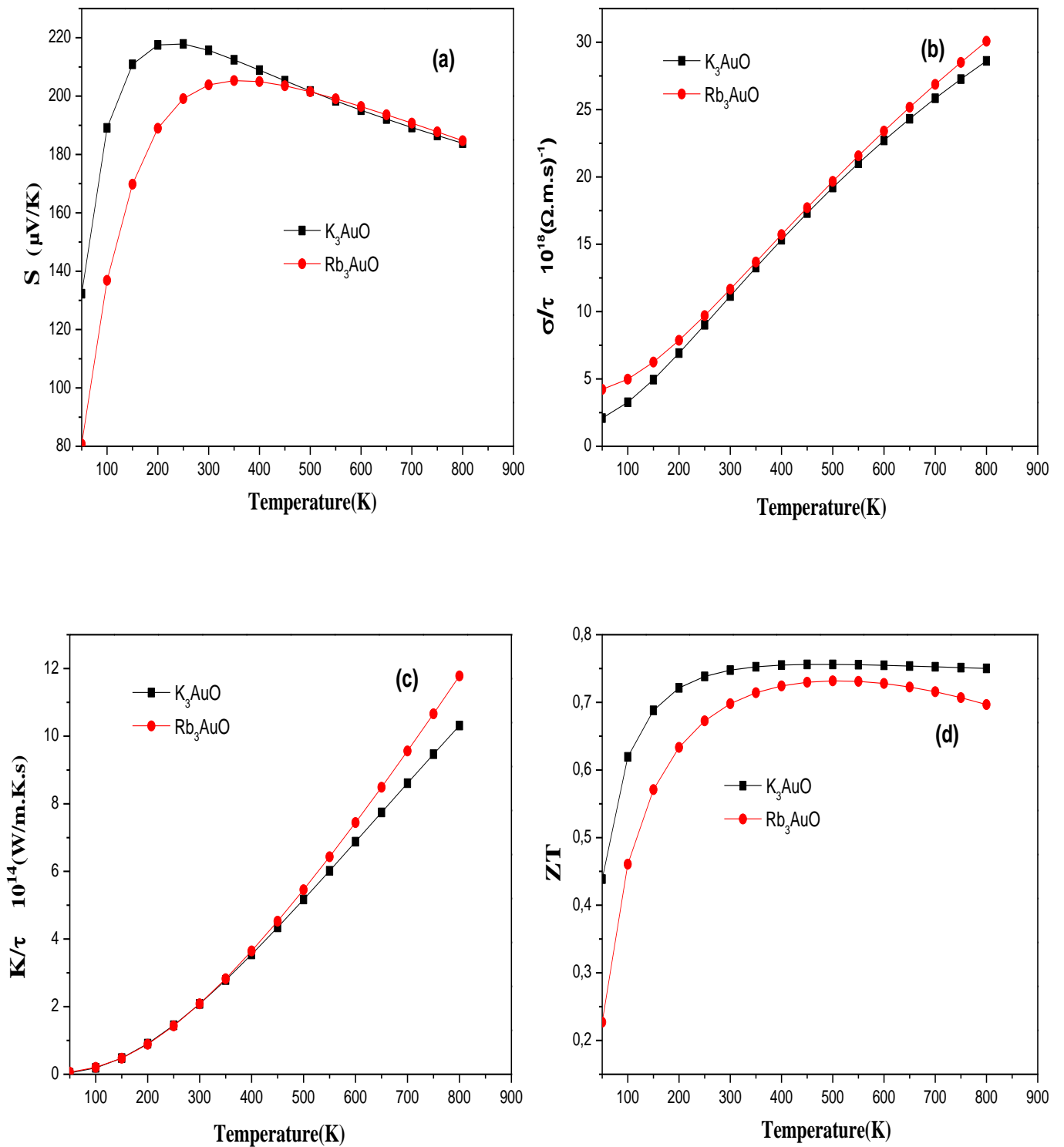
Le facteur de mérite est une quantité sans dimension déterminée pour mesurer la performance thermoélectrique globale des matériaux et composés. Il est donné par la relation suivante :

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{k} \quad (\text{III.21})$$

Où  $T$  est la température,  $S$  est le coefficient Seebeck,  $\sigma$  est la conductivité électrique et  $k$  est la conductivité thermique. Selon cette formule, un bon matériau thermoélectrique est celui qui présente un coefficient de Seebeck élevé, une bonne conductivité électrique et une faible conductivité thermique.

Les courbes de facteurs mérite ( $ZT$ ) pour  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  sont représentées à la figure III.12 (d). On observe que le facteur  $ZT$  de  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  augmente rapidement avec une augmentation de la température pour atteindre sa valeur maximale de 0,75 et 0,73 à  $T=500$  K et au delà de cette température il reste constant avec l'augmentation de la température.

Ainsi, les anti-pérovskites considérés  $X_3AuO$  ( $X = K, Rb$ ) sont des matériaux très prometteurs pour les applications thermoélectriques à haute température.



**FIGURE. III.12 :** Evolution des paramètres thermoélectriques de  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  en fonction de la température : (a) Seebeck ; (b) Conductivité électrique ; (c) Conductivité thermique et (d) Facteur de mérite.

### III.8 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques thermodynamiques et thermoélectriques des antipérovskites cubique  $X_3AuO$  ( $X=K, Rb$ ) en utilisant la méthode d'onde plane augmentée et linéarisée (FP-LAPW) de la densité fonctionnelle de la théorie DFT. Nos principaux résultats et conclusions peuvent être résumés comme suit:

- En premier lieu, notre étude a porté sur la stabilité magnétique pour les deux matériaux, où nous avons pris en considération la phase ferromagnétique (FM), non magnétique (NM) et antiferromagnétique (AFM) pour chaque composé. Moyennant le calcul de l'énergie totale, on a trouvé que la phase la plus stable pour ces deux composés est la phase non ferromagnétique. Ainsi que, nos résultats des paramètres de maille optimisés sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentales existants.
- Pour la structure de bande électronique et la densité d'états, l'approximation TB-mBJ a amélioré la valeur de la bande interdite comparée à la GGA-PBE. De plus, ces résultats montrent que les deux composés  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  ont un comportement semi-conducteur à gap indirect.
- Les constants élastiques calculés obéissent aux conditions de stabilité mécanique. Selon les modules élastiques déterminés, nos matériaux sont de nature anisotropie et fragile.
- En employant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques des deux composés  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  sous l'effet de la température entre 0 et 800 K et de la pression entre 0 et 20 GPa. Les résultats de nos calculs ont montré que la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  converge graduellement vers la limite de Dulong-Petit.
- En fin, en utilisant le code *BoltzTrap*, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques en fonction de la température telle que le Coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique ( $\sigma$ ), la conductivité thermique (k) et le facteur de mérite (ZT). Les résultats indiquent que les antipérovskites considérés  $X_3AuO$  ( $X = K, Rb$ ) sont des matériaux très prometteur pour les applications thermoélectriques à haute température.

## REFERENCES

- [1] G.Vaitheeswaran, V.Kanchana , A. Svane and A. Delin. *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 326214 (2007)
- [2] S.Ram and V.Kanchana .*Solid State Commun.* 181, 54(2014)
- [3] J. Ramanna, Yedukondalu N, K. Ramesh Babu and G. Vaitheeswaran . *Solid State Sci.* 20, 120(2013)
- [4] V. Kanchana and S. Ram. *Intermetallics.* 23, 39(2012)
- [5] V. Kanchana . *EPL J.* 87, 26006 (2009)
- [6] H. Hotop H and W.C Lineberger *J. Phys. Chem.Ref.* 4, 539(1975)
- [7] W. Spicer , A. Sommer and J. White. *Phys. Rev.* 115, 57(1959)
- [8] T. Liu. *Phys .Rev B.* 12, 3008(1975)
- [9] F. Wooten and G. Condas. *Phys .Rev.*131 657(1963)
- [10] G.Wertheim, J. Rowe , C. Chiang, R. Malic and D. Buchanan .*Surf .Sci.* 330 ,27(1995)
- [11] D.P ernatskii and V.G Pavlov 2006 *Tech .Phys. Lett.* 32, 579(2006)
- [12] R.Vansanten and H.Kuipers 1987 *Adv .Catal.* 35, 265(1987)
- [13] J. Zomerdijk and M.Hall. *Cat.Rev .Sci Eng.* 23, 163(1981)
- [14] C. Feldmann and M. Jansen *Angew .Chem .Int .Ed .Engl.* 32, 1049(1993)
- [15] C. Feldmann and M.Z Jansen . *Anorg. Allg. Chem.* 621, 201(1995)
- [16] J. Nuss and M.Z Jansen.*Kristallogr .NCS.* 217, 313(2002)
- [17] D.C Koningsberger and R. Prins. *Wiley: New York* (1988)
- [18] B.K. Aganval . *X-ray Spectroscopy.*Springer. Berlin(1979)
- [19] G. Kienast, L. Verma, K. Klemm and Z. anorg .allg. Chem. 310, 143(1961)
- [20] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev. B.* 136, 864 (1964)
- [21] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* 140, 1133(1965).
- [22] J.C. Slater. *Adv. Quant. Chem.* 6, 1 (1972)
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz.Wien, Austria ( 2001).
- [24] G. K. Wertheim, R. L. Cohen, Ci. Crecelius, K. W. West and J. H. Werniqk, *Phys. Rev. B.* 20, 860 (1979).
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [26] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev . B33-B34,* 8822 (1986).
- [27] J. P. Perdew, *Electronic structure of solids.*11, (1991).
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, *Int J Quantum Chem.* 57, 309(1996).

- [29] C. Azahaf, H. Zaari, A. Abbassi, H. Ez-Zahraouy, A. Benyoussef, *Opt. Quantum Electron.* 47, 2889 (2015).
- [30] M. Marezio, J. P. Remeika and P. D. Dernier, *Acta Cryst. B.* 26, 1970(2008).
- [31] F. Birch, *Phys Rev.* 71, 809(1947).
- [32] A.F. Holleman and E. Wiberg. *Walter de Gruyter & Co.* 703, 47(1960).
- [33] R.L. Moreira and A. Dias. *J. Phys. Chem. Solids* 68 1617(2007)
- [34] Thomas Charpin, Lab.Géométraux de l'IPGP, Paris, France.
- [35] V.V. Bannikov, I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, *J. Struct. Chem.* 51, 170(2010).
- [36] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, New York, (1972).
- [37] M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 32, 7988 (1985).
- [38] R.D. King-Smith, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 49, 5828 (1994).
- [39] V.V. Bannikov, I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, *Phys. Solid State.* 49, 1626 (2007).
- [40] B.V. Beznosikov, *J. Struct. Chem.* 44, 885 (2003).
- [41] R.D. King-Smith and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B.* 49, 5828 (1994).
- [42] I.R. Shein, V.V. Bannikov and A.L. Ivanovskii, *Physica C.* 468, 1(2008).
- [43] V.V. Bannikov, I.R. Shein and A.L. Ivanovskii, *J. Struct. Chem.* 51, 170(2010).
- [44] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds.I* (1995).
- [45] W. Voigt, *Lehrbush der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, (1928).
- [46] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, Mc Graw-Hill, New York, (1973).
- [47] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond.* 65, 909(1953)
- [48] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, (1928).
- [49] A. Reuss and *Z. Angew, Mater. Phys.* 9, 49(1929).
- [50] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, and S.A. Bokuta, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators*, ed. I.N. Frantsevich (Kiev: Naukova Dumka,). 60 (1983).
- [51] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
- [52] M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, E. S. Tasci, J. M. Perez-Mato and H. Wondratschek. *Acta Cryst. A.*70 (2014)
- [53] M. Sachs., *Solid State Theory*, (New York, McGraw-Hill Book Company,).159-160; 238-242 (1963).
- [54] M.A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158, 57(2004).
- [55] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem.* 368, 245(1996).

- [56] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Phys. Rev. B. 66 144112 (2002).
- [57] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendas, J. Phys. Chem. 102, 595(1998)
- [58] E. Francisco, M.A. Blanco and G. Sanjurjo, Phys. Rev. B. 63, 94107(2001).
- [59] Martin Jansen. Chem. Soc. Rev. 37, 1826–1835(2008)
- [60] M.A Blanco, A.M. Pendás, E. Francisco, J.M. Recio and R. Franco. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 368, 245-255(1996).
- [61] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Marin Pendás, J. Phys. Chem. 102, 1595–1601(1998).
- [62] F. Peng, H.Z. Fu and X.D. Yang, Physica B. 403, 2851–2855(2008).
- [63] R.Hill. Proceedings of the Physical Society. Section A, 65(5), 349 (1952).
- [64] P.Debye .Ann. Phys. 39, 789(1912)
- [65] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Res. 31, 1(2001).
- [66] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45, 823 (1954).
- [67] D. H. Chung, W. R. Buessem, J. Appl. Phys. 38, 201(1967).
- [68] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24, 909(1963).
- [69] T.M. Tritt . Semiconductors and Semimetals.69, (2000)
- [70] S. Sousuf and D.C.Gupta. Indian J. Phys.91, 33(2017)
- [71] T.M. Bhat and D.C. Gupta . RSC. Adv.6, 80302(2016)
- [72] T.M. Bhat and D.C. Gupta .J. Electron Mater.45, 6012(2016)
- [73] S.Yousuf and D.C.Gupta .Mat. Chem.Phy. 192, 33(2017)
- [74] S.A.Khandy and D.C.Gupta . Int J Quantum Chem.
- [75] G.K.H.Madsen and D.J .Singh.Comput. Phys. Commun. 175, 67–71 (2006)
- [76] S.O.Kasap, thermoelectrical effects in metals: thermocouples, e-Booklet, (1990-2001)
- [77] O. Rabin, L. Yu-Ming, M.S. Dresselhaus, Applied Physics Letters,79. 81 (2001).
- [78] R.B. Behrametal. MaterialsScienceinSemiconductorProcessing.41, 297–303 (2016)
- [79] R. Nuwayhid , D.Rowe, and G.Min G.Renewable energy. 28, 205-222 (2003)

# **CHAPITRE IV**

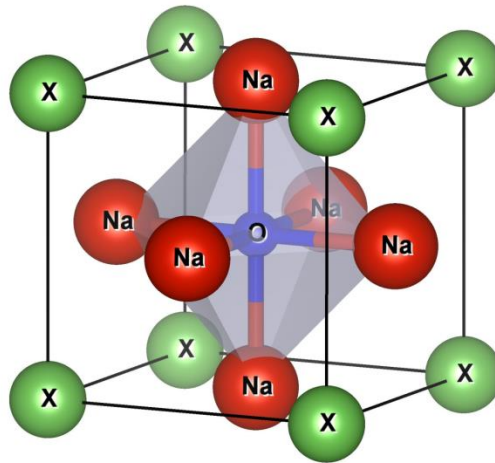
***ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES,  
ELASTIQUES, ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES DE  
L'ANTIPEROVSKITE  $\text{Na}_3\text{PtO}$***

## IV.1 INTRODUCTION

La structure anti-pérovskite cubique possède des propriétés magnétiques particulières, notamment la Magnéto-résistance Géante (GMR) [1], un coefficient de résistance thermique, à température ambiante, presque nul [2], la magnétostriction [3] et des propriétés thermoélectriques (TE) intéressantes [4]. Ils sont très appropriés pour la spintronique. La plupart des matériaux anti-pérovskites sont de nature métallique et seuls quelques-uns d'entre eux présentent des propriétés semi-conductrices telles que les antipérovskites à base de sodium Na<sub>3</sub>OBr, Na<sub>3</sub>OCl et K<sub>3</sub>OBr; cependant, ces composés peuvent dans certains cas posséder un caractère demi-métallique. Une étude de l'anti-pérovskite FeCo<sub>3</sub>N donne un écart énergétique de 0,2 eV au niveau de Fermi, dans le spin Up de la structure de bande, et un comportement demi-métallique est alors prévu [5]. Récemment, J. Ramanna [6] a étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des matériaux antipérovskites Na<sub>3</sub>OCl, Na<sub>3</sub>OBr et K<sub>3</sub>OBr en utilisant deux méthodes ; l'approche des pseudopotentiels (PW-PP) et la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW) avec l'approximation de gradient généralisée (GGA) révèlent le caractère isolant de ces matériaux. En 2009, Medkour et al. [7] démontrent par des propriétés structurales, élastiques et électroniques, des calculs de matériaux ACTi<sub>3</sub> (A = Al, In et Tl), un comportement métallique de ces derniers. Le but de ce chapitre est de prédire les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de l'antipérovskite Na<sub>3</sub>PtO à l'aide de la méthode FP-LAPW avec les approximations GGA, GGA + U et de Tran-Blaha modifiée Becke-Johnson (TB-mBJ).

## IV.2 DETAIL DE CALCUL

L'antipérovskite considéré Na<sub>3</sub>PtO a été étudié dans la structure cubique idéale (groupe spatial Pm-3m) constituée d'atomes de platine aux sommets, d'oxygène au centre de la maille et de sodium aux centres de faces du cube (voir Fig. 1). Les positions atomiques sont Na: 3c (1/2, 1/2, 0); Pt: 1a (0, 0, 0) et O: 1b (1/2, 1/2, 1/2). Nos calculs ont été effectués en utilisant la méthode FP-LPW à onde plane augmentée linéaire à potentiel total dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k. Nous avons adopté les valeurs des sphères muffin-tin (MT) égales à 3 a.u. pour le sodium (Na), 1,60 a.u. pour l'oxygène (O) et 2 a.u. pour platine (Pt).

FIGURE. IV.1: la structure cristalline de  $\text{Na}_3\text{PtO}$ 

L'énergie de coupure séparant les états noyau et de valence de l'atome est égale à  $-6,0$  Ry. La valeur de  $R_{\text{MT}} * K_{\text{max}}$  a été prise égale à  $8,0$  et un nombre de points  $k$  de  $7 \times 7 \times 7$  dans la zone de Brillouin (BZ). De plus, les calculs de structure de bande ont été effectués en utilisant l'approximation de gradient généralisée GGA et GGA + U comparés au potentiel d'échange modifié de Becke – Johnson (TB-mBJ) [8-10] qui donne des valeurs de gaps plus proche de l'expérimental. Afin de réaliser la convergence auto-cohérente, la différence d'énergie totale du cristal (par unité de cellule) ne dépassait pas  $0,1$  mRy. Dans cette étude, pour  $\text{Na}_3\text{PtO}$ , les orbitales  $5d$  (pour le Pt) ont été traitées à l'aide de l'approche GGA+ U avec la valeur de  $U_{\text{eff}} = 4,0$ [11].

### IV.3 PROPRIETES STRUCTURALES

La détermination des propriétés structurales dans la physique des matériaux présente un intérêt majeur, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés. Nous avons étudié le matériau antipérovskite  $\text{Na}_3\text{PtO}$  dans la structure cubique pour prédire l'état magnétique la plus stable. Par conséquent, pour savoir quel type d'ordre magnétique correspond à la structure la plus stable, les calculs ont été effectués dans trois états: non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Il n'existe pas de constante de réseau disponible pour le composé anti-pérovskite cubique considéré. Par conséquent, les constantes de réseau sont optimisées en minimisant l'énergie totale de divers volumes autour du volume de la cellule à l'équilibre. Les courbes de l'énergie totale calculée par rapport au volume pour chaque état à l'aide de l'approximation GGA-PBE sont présentées sur la Figure IV.2. Selon les courbes énergie-volume du système; il est évident que le composé  $\text{Na}_3\text{PtO}$

possède l'état ferromagnétique (FM) le plus stable parce qu'il a une énergie la plus basse par rapport aux autres états, comme le montre la Fig. IV.2. L'évolution de l'énergie totale en fonction du volume cellulaire a été ajustée avec l'équation d'état de Murnaghan afin de déterminer les propriétés d'états ; telles que la constante de réseau à l'équilibre  $a_0$ , le volume  $V_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée  $B_p$ .

**TABLEAU.IV.1** : Les paramètres structurales calculés :  $a_0$ ,  $B_0$ ,  $B_p$  et  $V$ .

Composés	Méthode	$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B_p$	$V$ (Å <sup>3</sup> )
Na <sub>3</sub> PtO	GGA-PBE	4.575	33.50	4.685	95.21
Na <sub>3</sub> ClO[12]	Exp.	4.496	34.20	-	-
Na <sub>3</sub> BrO[12]	Exp.	4.573	31.10	-	-

Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compressibilité  $B_0$  et sa première dérivée  $B_p$  obtenue sont énumérées dans le tableau IV.1. La constante de réseau à l'équilibre calculée à l'aide des approximations GGA-PBE est en bon accord avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales de d'autres composés Na<sub>3</sub>ClO et Na<sub>3</sub>BrO [12].

Les propriétés structurales du composé Na<sub>3</sub>PtO en phase ferromagnétique sont déterminées en calculant l'énergie totale de plusieurs volumes différents à l'aide d'approximations GGA et GGA + U. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV.3. Les énergies totales en fonction des volumes modifiés de la cellule sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan cité dans le chapitre (III).

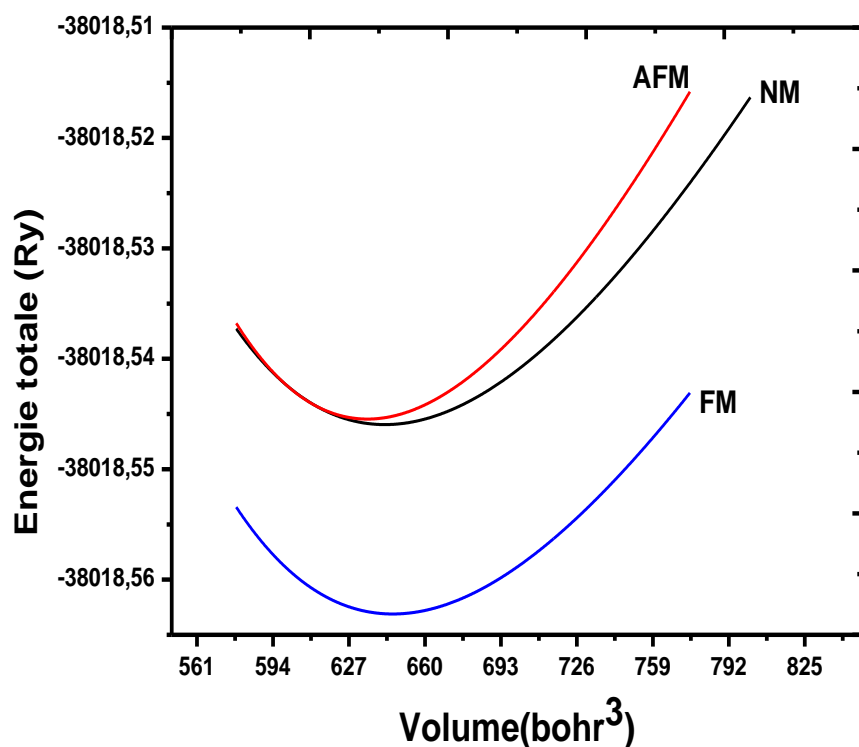


FIGURE. IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant GGA-PBE dans différents états magnétiques Ferromagnétique (FM), non-magnétique (NM) et anti ferromagnétique (AFM).

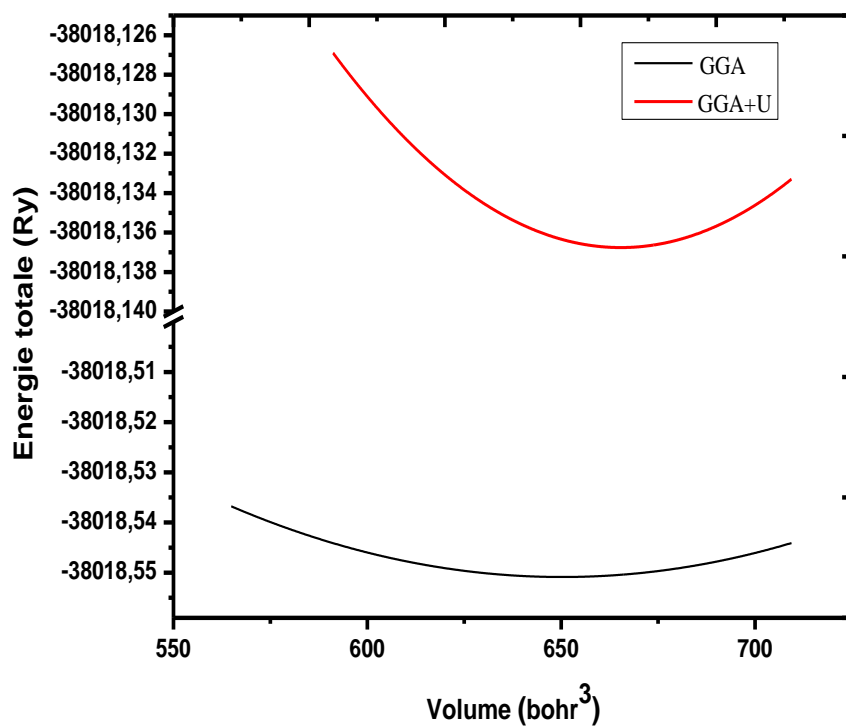


FIGURE. IV.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant GGA et GGA+U.

## IV.4 PROPRIETES ELASTIQUES

L'élasticité d'un cristal cubique peut être décrite par seulement trois coefficients de constante d'élasticité indépendants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Les constantes élastiques calculées pour le matériau antipérovskite  $\text{Na}_3\text{PtO}$  à pression nulle sont présentées dans le tableau IV.2. On remarque que, les valeurs des trois constantes élastiques sont positives et valident les critères généralisés de stabilité mécanique:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{IV.1})$$

Les valeurs calculées du facteur anisotrope de Zener  $A$ , du module de cisaillement  $G$ , du module de compressibilité  $B_0$ , de la pression de Cauchy  $CP$ , de l'indicateur de Pugh ( $B/G$ ) en utilisant la GGA pour ce composé sont regroupés dans le tableau IV.2.

La valeur du module de compressibilité  $B_0$  trouvé est en bon accord avec celle déterminée à partir des propriétés structurales ( $B_0 = 33.50$  GPa). Le coefficient de Poisson  $\nu$  donne la nature des liaisons entre les atomes. Pour une liaison covalente, la valeur de  $\nu$  est assez faible ; elle est définie comme étant égale à 0,1 ; 0,25 pour une liaison ionique et 0,33 pour la liaison métallique [13]. La valeur calculée du coefficient de Poisson pour le matériau  $\text{Na}_3\text{OPt}$  est de 0.42, ce qui conduit à un caractère métallique. La règle de Frantsevich[14] nous informe sur le caractère malléable (ductile) ou fragile des matériaux. Lorsque  $\nu$  est supérieur à 0.33, on parle d'un matériau ductile. Au contraire, si  $\nu$  est inférieur à 0.33, le matériau est fragile. A partir du tableau 2, on peut déduire que  $\text{Na}_3\text{OPt}$  est un matériau ductile. Ces résultats sont confirmés par la pression de Cauchy ( $CP$ ) et l'indice de ductilité de Pugh ( $B/G$ ). La pression de Cauchy est définie comme la différence entre les deux constantes élastiques ( $C_{12}-C_{44}$ ). Si la cette pression est positive, il s'agit d'un matériau ductile et fragile si la pression est négative. La pression de Cauchy calculée est positive pour la structure  $\text{Na}_3\text{PtO}$ , ce qui confirme clairement la nature ductile. Un autre indice de ductilité est le rapport ( $B/G$ ). Un rapport élevé de  $B/G$  est associé à la nature ductile, et un rapport faible à la nature fragile des matériaux. Un nombre critique de 1,75 s'avère être la limite entre le domaine ductile et le domaine fragile. Dans notre cas, le rapport calculé ( $B/G$ ) est supérieur à la valeur critique qui reflète la nature ductile.

**TABLEAU. IV.2:** Constantes élastiques calculées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , module d'élasticité ( $B$ ), module de cisaillement ( $G$ ), coefficient de poisson ( $\nu$ ), anisotropie  $A$ , la pression de Cauchy  $CP$  et l'indicateur de Pugh ( $B/G$ ) pour le composé  $Na_3PtO$ .

Paramètres	Na <sub>3</sub> PtO	Autre.calc.[Na <sub>3</sub> BrO] <sub>[12]</sub>
<b>C<sub>11</sub></b>	50.76	68.50
<b>C<sub>12</sub></b>	24.87	14.4
<b>C<sub>44</sub></b>	2.77	19.00
<b>B<sub>0</sub></b>	33.50	34.2
<b><math>\nu</math></b>	0.42	0.22
<b>G</b>	5.44	22.91
<b>CP</b>	22.10	-4.60
<b>A</b>	0.21	0.70,
<b>B/G</b>	6.15	1.49

L'anisotropie élastique de tout cristal peut être caractérisée par le rapport d'anisotropie de Zener  $A$  qui exprime le rapport des deux coefficients extrêmes d'élasticité de cisaillement. Lorsque  $A$  est égal à l'unité les propriétés élastiques sont isotropes, mais elles peuvent différer de l'isotropie si  $A$  est supérieur ou inférieur à l'unité. Dans notre cas, la différence de l'unité est notée, ce qui confirme l'anisotropie mécanique de ce composé. Le caractère anisotrope obtenu pour ce composé est en bon accord avec d'autres résultats [12] démontrés dans le tableau IV.2.

## IV.5 PROPRIETES ELECTRONIQUES

### IV.5.1 Structure de bande

Pour calculer la structure de bande électronique de l'antipérovskite  $Na_3OPt$ , nous avons utilisé les trois approximations : la GGA-PBE, la GGA+U et la TB-mBJ, implémentées dans le code Wien2k. La structure de bande d'énergie électronique de notre matériau ferromagnétique  $Na_3PtO$  a été calculée le long des lignes de symétrie élevées dans la zone de Brillouin.

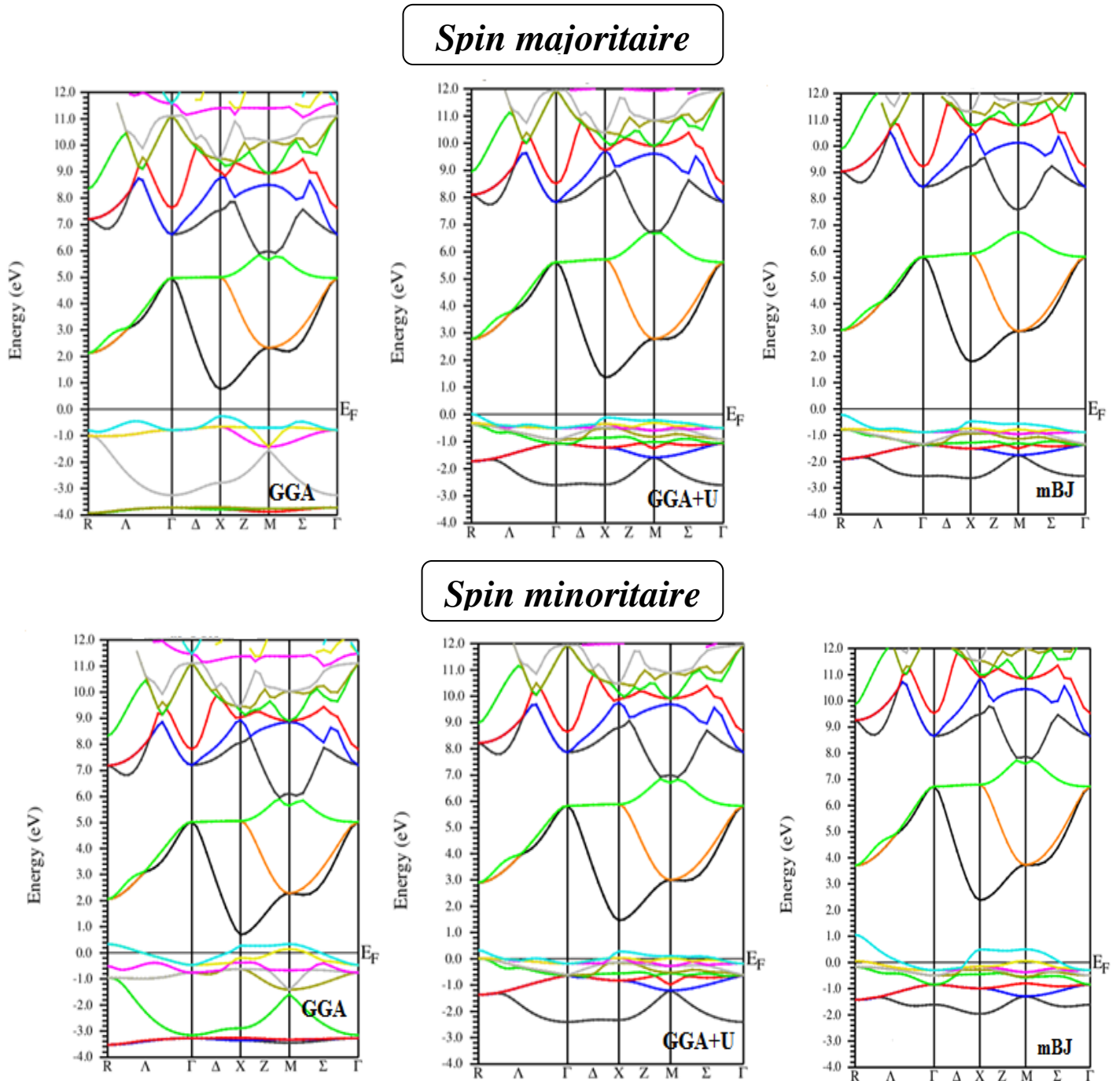


FIGURE. IV.4 : Structure de bandes du  $\text{Na}_3\text{PtO}$  en utilisant la GGA, GGA+U et la TB-mBJ-GGA

Le comportement métallique est observé pour le spin minoritaire alors que le spin majoritaire a un caractère semi-conducteur avec un gap d'énergie de 1.3eV, 1.7 eV et 2,23eV lors de l'utilisation de l'approximation GGA, GGA+U et TB-mBJ, respectivement. La structure de bande du matériau  $\text{Na}_3\text{PtO}$  est une bande interdite indirecte puisqu'elle apparaît le long de la

direction (**R-X**) entre la valeur la plus élevée d'énergie de la bande de valence et la plus faible énergie de la bande de conduction. Les résultats obtenus sont schématisés dans la figure IV.4. Les résultats révèlent un caractère demi-métallique en appliquant les trois méthodes GGA, GGA+U et TB-mBJ (Fig.IV.4).

### IV.5.2 Densité d'état

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) on peut déterminer le caractère prédominant de chaque région. Les états  $4f^{14}5d^96s^1$  pour l'atome de platine (Pt),  $2s^22p^4$  pour l'oxygène (O) et  $3s^1$  pour le sodium (Na) sont traités comme électrons de valence.

A partir des figures IV.5 (a-c) nous pouvons clairement voir que la densité totale des états montre un caractère demi-métallique du composé Na<sub>3</sub>PtO. Le spin minoritaire a un comportement métallique, tandis que le spin majoritaire présente un caractère semi-conducteur qui résulte en une polarisation de spin complète (100%) des porteurs de charge et rend ce composé exploitable pour les futurs dispositifs spintroniques.

D'autre part, la densité partielle des états montre que la contribution majeure aux bandes de valence et de conduction dans le canal de spin minoritaire autour du niveau de Fermi est principalement due à l'orbite  $5d$  de l'atome de platine avec une faible contribution de  $2p$  d'oxygène pour les trois approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.

Pour l'approximation GGA (fig. IV.5 (a)), on observe que dans la bande de valence, la région comprise entre [-3,93 eV, -3,27 eV] est principalement dominée par l'orbite  $5d$  de Pt et  $2p$  de Sodium, tandis qu'entre [-3,08 eV, -0,33 eV] est dominé par l'état  $2p$  d'oxygène avec une faible contribution des états  $3s$  et  $2p$  de sodium. Alors que la bande de conduction est principalement due aux contributions des états  $3s$  et  $2p$  de sodium.

Pour les figes. IV.5 (b-c) les courbes sont presque identiques en utilisant les deux approximations GGA+U et mBJ-GGA. On remarque un caractère similaire de la densité totale et partielle des états à l'exception de la largeur de la bande interdite et des positions de pics pour lesquelles on observe la différence.

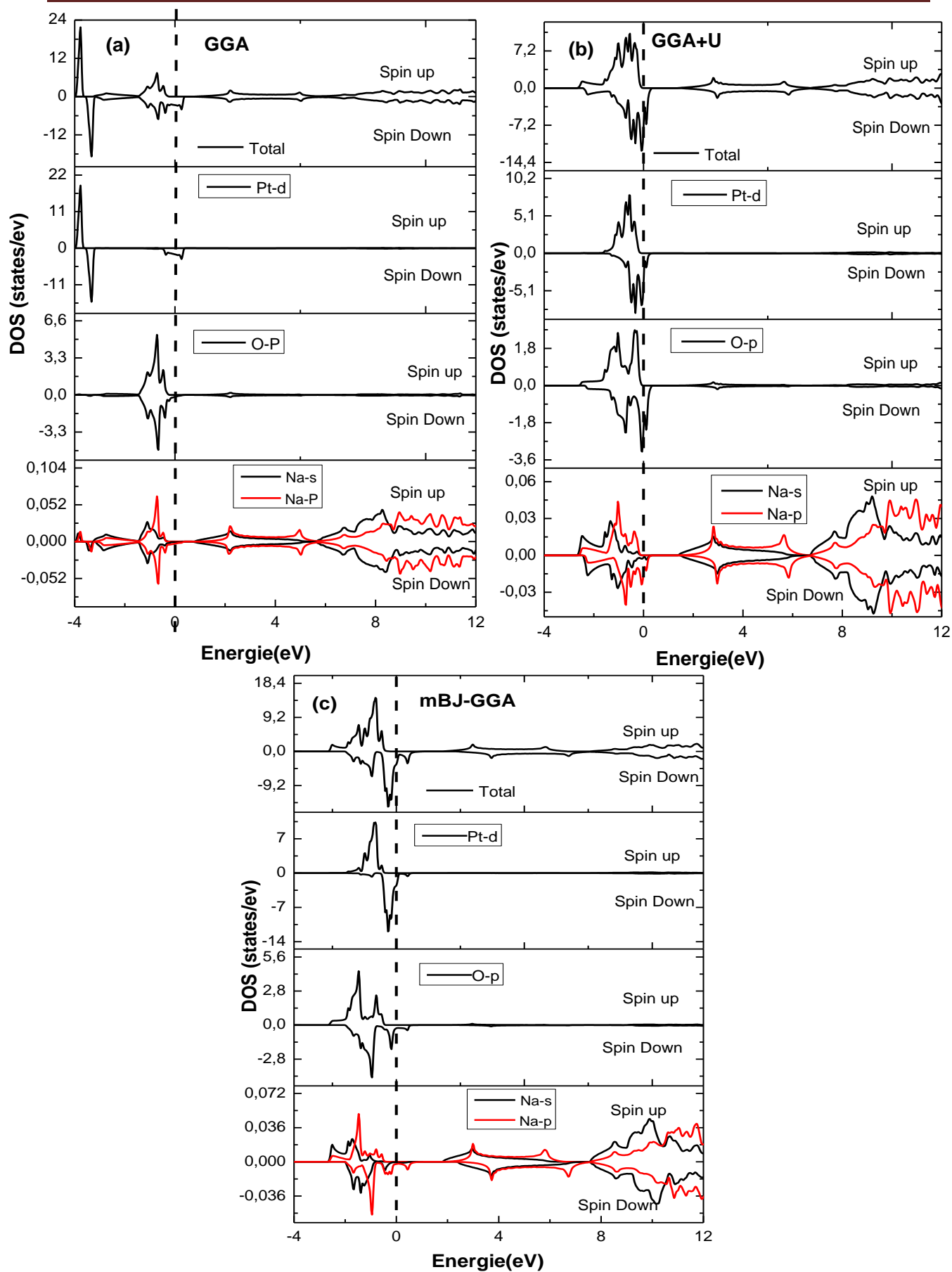


FIGURE. IV.5 : Densité d'Etats Totale et Partielle du  $\text{Na}_3\text{PtO}$  calculée en utilisant les approximations (a)GGA, (b) GGA+U et (c) mBJ-GGA.

Après l'introduction du coefficient d'Hubbard ( $U=4\text{eV}$ ), la figure IV.5 (b) montre une diminution de la contribution d'orbitale  $5d$  de *Platine* dans la bande de valence et leur déplacement vers des énergies élevées d'où l'apparition d'un écart de bande en spin majoritaire. De plus, en utilisant l'approximation mBJ-GGA, la demi-métalllicité du composé  $\text{Na}_3\text{PtO}$  est conservée. A partir de la figure IV.5 (c), on observe qu'il y a une hybridation visible entre les orbitales  $5d$  de *platine* et  $2p$  d'*oxygène* autour du niveau de Fermi pour le spin majoritaire. La mBJ-GGA donne une bande énergétique plus large que l'approximation GGA+U. Ce comportement est dû en fait que la méthode GGA+U sous-estime l'écart de bande interdite, tandis que le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha donne les écarts d'énergie exacts et permet de prédire avec succès la valeur de cet écart.

## IV.6 PROPRIETES MAGNETIQUE

Les matériaux magnétiques jouent un rôle très important dans les recherches actuelles dans divers domaines et surtout en application de « *la spintronique* ». Nous avons étudié les propriétés magnétiques de notre matériau  $\text{Na}_3\text{PtO}$ , afin de prédire leur nature magnétique et de calculer le moment magnétique total, partielle et le moment magnétique pour chaque atome correspondant à chaque composé. Les moments magnétiques totaux, locaux et interstitiels calculés (en magnéton de Bohr  $\mu_B$ ) du composé antipérovskite  $\text{Na}_3\text{OPt}$  sont résumés dans le tableau IV.3, en utilisant les trois approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.

TABLEAU.IV.3 : Moments Magnétiques Partiels, Totaux et Interstitiels de  $\text{Na}_3\text{PtO}$ .

Moment magnétiques	GGA	GGA+U	TB-mBJ
$\mu_{\text{Na}}$	-0.0007	-0.0034	-0.001
$\mu_{\text{Pt}}$	0.498	1.0428	0.434
$\mu_{\text{O}}$	0.343	0.0207	0.238
$\mu_{\text{inst}}$	0.169	-0.053	0.331
$\mu_{\text{tot}}$	1.009	1.0002	1.000

Le tableau IV.3 montre que, le moment magnétique total du composé  $\text{Na}_3\text{PtO}$  est dû principalement au moment magnétique du *Platine* (Pt) avec une très légère contribution du *d'oxygène* (O) et de la région interstitielle, la valeur négative du moment magnétique de *sodium* (Na) réduit le moment magnétique total. D'autre part, la valeur entière du moment magnétique total confirme le comportement demi-métallique de notre matériau, ce qui rend ce dernier très bon candidat pour les applications en spintronique.

## IV.7 ENERGIE DE COHESION ET L'ENERGIE DE FORMATION

Les propriétés des matériaux dépendent très souvent directement ou indirectement de la structure d'un cristal. Il est donc extrêmement important de connaître la structure et de comprendre pourquoi une structure particulière est adoptée. L'énergie de cohésion est l'énergie nécessaire pour séparer un solide en atomes neutres et isolés. L'énergie de cohésion représente une mesure de la force de liaison dans un solide.

L'enthalpie de formation d'un cristal  $\Delta H_f$  est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable).

Afin de déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser le composé antipérovskite  $\text{Na}_3\text{PtO}$ , l'enthalpie de formation ( $\Delta H_f$ ) et l'énergie de cohésion ( $E_{\text{coh}}$ ) sont obtenues selon les équations suivantes :

$$\Delta H_f = E_{\text{tot}}(\text{Na}_3\text{PtO}) - [3 E_c(\text{Na}) + E_c(\text{O}) + E_c(\text{Pt})] \quad (\text{IV.2})$$

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{tot}}(\text{Na}_3\text{PtO}) - [3 E_a(\text{Na}) + E_a(\text{O}) + E_a(\text{Pt})] \quad (\text{IV.3})$$

Où  $E_{\text{tot}}$  est l'énergie totale de l'antipérovskite  $\text{Na}_3\text{PtO}$  obtenues dans nos calculs en utilisant la méthode FP-LAPW-GGA ;

$E_c(\text{Na})$ ,  $E_c(\text{O})$  et  $E_c(\text{Pt})$  sont l'énergie totale des atomes Na, O et Pt, respectivement, dans la structure de cristal élémentaire stable.

$E_a(\text{Na})$ ,  $E_a(\text{O})$  et  $E_a(\text{Pt})$  désignent les énergies atomiques isolées de l'atome de Na, de l'atome de O et de l'atome Pt, respectivement. Les valeurs calculées de ces deux constants sont indiquées dans le tableau IV.4.

**TABLEAU.IV.4 :** *Enthalpie de formation ( $\Delta H_f$ ) et l'énergie cohésion ( $E_{\text{coh}}$ ) calculées pour le  $\text{Na}_3\text{PtO}$*

Composé	$\Delta H_f(\text{Ry})$	$E_{\text{coh}}(\text{Ry})$
$\text{Na}_3\text{PtO}$	-0.429236	-0.484625

D'après le tableau ci-dessus, les valeurs d'énergie cohésive et d'enthalpie de formation de composé  $\text{Na}_3\text{PtO}$  sont négatives, ce qui confirme la possibilité de synthétiser ce matériau.

## IV.8 CONCLUSION

Dans de ce quatrième chapitre, nous avons déterminé les propriétés physiques principales tels que les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques du matériau antipérovskite Na<sub>3</sub>PtO. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux [12].

Nous avons prédit les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de l'antipérovskite Na<sub>3</sub>OPt en utilisant la méthode FP-LAPW avec les trois approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA. Les constants élastiques calculés révèlent que le matériau étudié est mécaniquement stable, anisotrope et ductile. Les calculs de polarisation de spin montrent que le Na<sub>3</sub>PtO est un matériau ferromagnétique demi-métallique avec un semi-conducteur de spin majoritaire à bande interdite indirecte. Par conséquent, le calcul des propriétés magnétiques et électroniques montre que ce composé présente un caractère à la fois ferromagnétique et demi-métallique, ce qui est prometteur pour des applications en spintronique. Les valeurs négatives calculées pour l'énergie de formation (Enthalpie) et l'énergie de cohésion, montrent que ce composé peut être synthétisé expérimentalement.

## REFERENCES

- [1] K. Kamishima, T. Goto, H. Nakagawa et al., *Phys. Rev. B* 63, 24426 (2001).
- [2] Y. Sun, C. Wang, L. Chu, Y. Wen, M. Nie, and F. Liu. *Scripta Materialia* 62, 686 (2010).
- [3] K. Asano, K. Koyama, and K. Takenaka, *Appl. Phys. Lett.* 92, 161909 (2008).
- [4] S.V.Ovsiannikov and V.V. Shchennikov, *Chemistry of Material* 22, 635(2010).
- [5] Yasuhiko Takahashi ,Yoji Imai ,Toshiya Kumagai. *J. Magn. and Mang. Mater.* 323, 2941 (2011).
- [6] J. Ramanna. *J.Solid State Sciences* 20, 122 (2013)
- [7] Y.Medkour, A. Roumili, M. Boudissa, and D.Maouche. *J. Solid State Communications* 149, 726 (2009).
- [8] F. Tran, P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401(2009).
- [9] M. Rezaiguia, W. Benstaali, A. Abbad et al. *J. Supercond. Nov. Magn.* 30, 2582(2017)
- [10] D. Koller, F. Tran, P. Blaha. *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011).
- [11] N. Seriani et al. *physical review B* .76, 155421 (2007)
- [12] J. Ramanna, N. Yedukondalu, K. Ramesh Babu and G. Vaitheeswaran. *J. Solid. Stat. sci.* 20, 120 (2013).
- [13] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 31, 6 (2001).
- [14] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov and S.A. Bokuta. *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Ed. I.N. Frantsevich, Naukova. Dumka, (Kiev)* 66 (1983).

# ***CONCLUSION GENERALE***

## *CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES*

Dans cette thèse, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés structurales, élastiques, électroniques et les propriétés thermodynamiques ainsi que les propriétés de transport des anti-pérovskites à base d'oxygène  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$ , en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre des deux approximations; l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE et l'approche de Tran et Blaha (TB-mBJ). Les propriétés thermodynamiques des antiperovskites étudiés ont été calculées dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique de Debye via le programme **GIBBS**. De plus, nous avons employé le code **Boltz-TraP** pour faire une étude de prédiction sur l'influence de la température sur les paramètres thermoélectriques.

Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit :

Tout d'abord, notre étude a porté en premier lieu sur la stabilité magnétique des deux composés anti-perovskites  $X_3AuO$  ( $X= K, Rb$ ), où nous avons pris en considération les trois états : ferromagnétique (FM), non magnétique (NM) et antiferromagnétique (AFM) pour chaque structure. Moyennant le calcul de l'énergie totale, on a trouvé que l'état la plus stable pour les deux composés  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  est l'état non magnétique.

Ensuite, nous avons étudié les propriétés structurales des matériaux choisis. On a pu ainsi déterminer les paramètres des mailles à l'équilibre ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B_0$ ) et sa première dérivée ( $B_p$ ) en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE). Les paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les travaux expérimentaux.

L'étude des propriétés élastiques nous a permis de conclure que les deux composés sont caractérisés par une légère anisotropie. En plus, les valeurs des constantes élastiques monocristallines, calculées à 0 GPa avec la GGA-PBE obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure anti-pérovskite cubique. Plusieurs paramètres élastiques ont été ainsi calculés, comme le module d'élasticité isotrope, le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$  et le coefficient de poisson ( $\nu$ ). Les modules de compressibilités des deux composés  $X_3AuO$  vérifient la proportionnalité inverse avec le volume. En calculant les rapports  $B/G$  et en se basant sur la

suggestion de Pugh, on a montré que  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  sont classés comme des matériaux fragiles.

Nous avons également effectué des calculs sur la structure électronique en déterminant la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) qui ont montré que les deux anti-perovskites  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  sont des semi-conducteurs avec un gap indirect ( $\Gamma$ - $X$ ) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et TB-mBJ..

En employant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons exploré les propriétés thermodynamiques de  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  sous l'effet de la température entre 0 et 850 K et de la pression entre 0 et 20 GPa. Les résultats de nos calculs ont montré un comportement similaire pour l'ensemble des deux composés étudiés. Le paramètre de réseau augmente considérablement avec la température. Egalement, la capacité calorifique  $C_V$ , les deux composés ont la même allure à basse température ( $T < 300$  K), soit une augmentation en  $T^3$ . Tandis qu'à haute température,  $C_V$  converge graduellement vers la limite de Dulong-Petit. La température de Debye est constante à basse température ( $T < 100$  K) et décroît linéairement avec la température pour ( $T > 100$  K). Le même comportement est enregistré pour le module de compressibilité  $B_0$ .

Les résultats obtenus pour le calcul des propriétés thermoélectriques montrent que les deux composés anti-perovskites  $X_3AuO$  possèdent une grande conductivité électrique, ce qui est un avantage majeur pour les applications microélectroniques. Aussi, ils ont un coefficient de seebeck qui atteint  $183,54 \mu V / K$ , donc relativement élevé ce qui peut être exploité dans beaucoup d'applications dans ce domaine (comme thermocouples à haute température par exemple). Tandis que les conductivités thermiques augmentent avec la température. Nous avons obtenu des coefficients de mérites optimaux égaux à 0,75 et 0,73 à  $T=500$  K pour le  $K_3AuO$  et  $Rb_3AuO$  respectivement. Donc ces deux composés  $X_3AuO$  sont de bons candidats dans les applications thermoélectriques à haute température.

Dans le deuxième chapitre de résultats et discussion, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de l'antipérovskite  $Na_3PtO$  en utilisant la méthode FP-LAPW avec les trois approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA. A propos de l'étude des propriétés magnétiques, nous avons trouvé que ce matériau est ferromagnétique demi-métallique avec un semi-conducteur en spin up à un gap indirect avec

une valeur entière de moment magnétique total égale à  $1\mu_B$ . Les propriétés élastiques confirment sa stabilité mécanique. La valeur négative mesurée pour l'énergie de formation (Enthalpie) et l'énergie de cohésion, montrent que ce composé peut être synthétisé expérimentalement. Par conséquent le matériau  $\text{Na}_3\text{PtO}$  est de un candidat pour les applications en spintroniques.

En dernier, on peut dire que les résultats obtenus sur les propriétés physiques de ces matériaux sont très nombreuses et leur exploitation n'est pas encore terminée. Nous avons essayé d'exposer dans notre thèse les caractéristiques principales des matériaux antiprovkites et de nombreux détails pourront être éclaircis par une analyse approfondie sur d'autres propriétés non exploités.

# *Productions Scientifiques*

## PRODUCTION SCIENTIFIQUE

### 1- PUBLICATIONS INTERNATIONALES

- ✚ **O.YOUB**, Z AZIZ, B BOUABDELLAH, D CHENINE and T LANTRI, « First principles investigation of the structural, electronic, thermal and transport properties of new ternary auride  $X_3AuO$  ( $X = K$  and  $Rb$ ) semiconductors ». *Journal of Bulletin of Material Science* 2019. **42**, 183.
- ✚ **Oum Elkheir YOUB**, Zoubir AZIZ, Feyza Zahira MEGHOUFEL, Bouadjemi BOUABDELLAH, Djoher CHENINE and Tayeb LANTRI and Sabria TERKHI, « Electronic structures, elastic, magnetic properties and half-metallicity in  $PtONa_3$  antiperovskite ». *Journal of modern physics letters B*. 2019. (**Article accepté**)
- ✚ D. Chenine, Z. Aziz ,W. Benstaali ,B. Bouadjemi ,**O. Youb** ,T. Lantri , B. Abbar , S. Bentata , «Theoretical Investigation of Half-Metallic Ferromagnetism in Sodium-Based Fluoro-perovskite  $NaXF_3$  ( $X= V, Co$ ). *Journal of superconductivity and novel magnetism* , January 2018, 285–295.
- ✚ D. Chenine, Z. Aziz , A. Abbad , B. Bouadjemi , **O. Youb** ,T. Lantri , O. Lakel , S. Bentata, «Structural, electronic, optical and elastic properties of the cubic perovskite  $PbHfO_3$  through modified Becke–Johnson potential». *Chinese Journal of Physics*, December 2017, Pages 2514-2522.

## **2- COMMUNICATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES**

- + O.YOUB , Z. AZIZ « International conference on materials science (ICMS) », (12-14 Septembre) ,SETIF,Algeria 2018.**
- + O.YOUB, Z. AZIZ, D.CHENINE « 6ème Journée de la Recherche Doctorale, 26avril 2018, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, Algérie. »**
- + O.YOUB , Z. AZIZ « International symposium on materials chemistry», (19-21 march) Boumerdes, Algérie.2018.**
- + O.YOUB , Z. AZIZ «the 3rd international Workshop on thermodynamic of metallic alloys», 28-30 Novembre 2017, Batna, Algeria.**
- + O.YOUB , Z. AZIZ, D.CHENINE « 5ème Journée de la Recherche Doctorale», 20 avril 2017, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, Algérie ».**



# First principles investigation of the structural, electronic, thermal and transport properties of new ternary auride $X_3AuO$ ( $X = K$ and $Rb$ ) semiconductors

O YOUB\*, Z AZIZ, B BOUABDELLAH, D CHENINE and T LANTRI

Laboratory of Technology and Solid Properties, BP227 Abdelhamid Ibn Badis University, 27000 Mostaganem, Algeria

\*Author for correspondence (oumelkheiryoub@yahoo.com)

MS received 29 November 2018; accepted 20 February 2019

**Abstract.** We report the structural, electronic, thermal and transport properties of two new ternary aurides containing gold atom  $X_3AuO$  ( $X = K$  and  $Rb$ ) using the full-potential linearized augmented plane wave method, based on the density functional theory. To describe the exchange-correlation potential, we have employed the generalized gradient approximation–Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA–PBE) scheme of the GGA. The computed ground state properties are in good accordance with the experiments. Moreover, Tran–Blaha-modified Becke–Johnson (TB–mBJ) potential improves the electronic properties and gives accurate band gaps. Both anti-perovskites  $X_3AuO$  are semiconductors with an indirect band gap. Furthermore, the inclusion of spin–orbit coupling effects on the band structure along with TB–mBJ approximation splits the valence band of our compounds and reduces their band gap energy. The thermodynamic properties including heat capacity ( $C_V$ ), thermal expansion ( $\alpha$ ) and Debye temperature ( $\Theta_D$ ) are also estimated. The transport properties as function of temperature are calculated using the BoltzTrap code; therefore, these two materials are very appropriate for thermoelectric devices at high temperatures.

**Keywords.** DFT; electronic properties; spin–orbit coupling effect; GGA; first-principles calculations; thermal properties.

## 1. Introduction

Cubic inverse perovskites have immense technological interest considering their application in giant magneto resistance [1–5] and nearly zero temperature coefficient of resistance [6]. These compounds pose a wide range of properties, such as superconducting, magnetic, semiconducting and metallic properties [7–11]. Thus, it is very indispensable to search new inverse perovskites with significant physical properties which are appropriate in modern semiconductor technology.

Recently, the existence of anionic gold ( $Au^{-1}$ ) in some alloys has attracted attention due to its electron affinity, which is very similar to iodine [12]. The study of anionic gold ( $Au^{-1}$ ) chemistry is of great importance because of its excellent properties, which are ranging from metallic for  $KAu$  to semiconducting for  $RbAu$  and  $CsAu$  with  $CsAu$  having a band gap of  $\approx 2.6$  eV [13–15]. Moreover, materials contain gold involved significant attention from the adjustment of the Schottky contact height at Au contacts with semiconductors [16] to the development of field-emission properties [17]. The presence of Au-anions is also potentially important in catalytic processes [18,19]. Several compounds containing anionic gold ( $Au^{-1}$ ) have also been reported, such as  $A_3AuO$  ( $A = K, Rb$  and  $Cs$ ) [20,21] and  $Ba_8As_5Au$  [22]. To attain a deeper and clear knowledge about the chemistry of auride and its bonding characters, Feldmann and Jansen

[21] use an X-ray structure to synthesize novel  $Rb_3AuO$  and  $K_3AuO$ . The novel ternary oxides  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$  contain auride anions according to the ionic description  $(M^+)_3Au^{-1}O^{2-}$  ( $M = K$  and  $Rb$ ). An appropriate method for this purpose is X-ray absorption spectroscopy. In particular, the X-ray absorption near edge structure efficiently indicates the presence of auride anions in  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$  [23,24]. Using this method, they found that  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$  crystallize in the ideal cubic anti-perovskite structure type (anti- $CaTiO_3$ ). Gold adopts the Ca-position, oxygen adopts the Ti-position with  $a = 5.240$  Å for  $K_3AuO$  and  $a = 5.501$  Å for  $Rb_3AuO$  [25]. The purpose of this work is to use *ab-initio* calculations to study the structural, electronic, thermodynamic and thermoelectric properties of two novel ternary oxides containing anionic gold atom  $X_3AuO$  ( $X = K$  and  $Rb$ ) using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within generalized gradient approximation–Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA–PBE) and Tran–Blaha-modified Becke–Johnson (TB–mBJ) (with and without spin–orbit coupling (SOC)) approaches.

## 2. Method of calculations

In this paper, we investigated the structural, electronic, thermodynamic and thermoelectric properties using the

FP-LAPW method within the frame work of the density functional theory [26–28], implemented in the WIEN2K code [29]. The experimental lattice constants are 5.240 and 5.501 Å for  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$ , respectively [25,30]. Furthermore, for the exchange-correlation functional, we have used the GGA functional developed by PBE [31]. The TB–mBJ potential [32–36] was employed to achieve the most accurate band gaps. We have also performed a calculation including the spin–orbit effect on the band structure along with the TB–mBJ approximation. The considered ternary oxides  $X_3AuO$  ( $X = K$  and  $Rb$ ) were studied in an ideal cubic anti-perovskite structure (space group  $Pm-3m$ ). We have employed a mesh of 1000 k-points in the whole Brillouin zone to perform self-consistent field calculations. The energy separation between the core and valence states is maintained at  $-6.0$  Ry. To achieve energy and charge convergence, the  $R_{MT} * K_{Max}$  is equal to 7.0, where  $R_{MT}$  is the smallest muffin-tin (MT) radius and  $K_{Max}$  is the maximum value of the wave vector. The MT radii are taken as 2.50 Ry for Au, 1.8 Ry for O, 1.95 Ry for K and 2.29 Ry for Rb.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Structural properties

To determine the structural parameters of the studied compounds, we have employed the GGA–PBE approach. The new ternary oxides  $X_3AuO$  ( $X = K$  and  $Rb$ ) crystallize as anti-perovskites with cubic symmetry (space group  $Pm-3m$ ). The calculated ground states including lattice parameters ( $a_0$ ), bulk modulus ( $B_0$ ) and its pressure derivative ( $B_p$ ) at zero pressure are given in table 1 together with the experimental results for comparison [25,30,37]. The total energies for different volumes are calculated and fitted to the Birch–Murnaghan’s equation of state around the experimental unit-cell volume [38,39]. The obtained lattice parameters are  $a_0 = 5.242$  Å for  $K_3AuO$  and  $a_0 = 5.512$  Å for  $Rb_3AuO$ , which are in excellent agreement with the experimental results

[25,30];  $a_0 = 5.240$  and  $5.501$  Å for  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$ , respectively. From table 1, one can observe that the lattice constant  $a_0$  increases in the sequence as  $a_0$  ( $Rb_3AuO$ )  $>$   $a_0$  ( $K_3AuO$ ). Considering that the lattice constant increases with an increase in the atomic radius of alkali-metal ( $R_{Rb} = 1.72$  Å  $>$   $R_K = 1.64$  Å) [40]. When comparing the obtained results of the volume within GGA–PBE, the computed results deviate from the measured one within 0.09% for  $K_3AuO$  and 0.50% for  $Rb_3AuO$  [25,37]. No experimental or theoretical results for the bulk modulus ( $B_0$ ) and its pressure derivative ( $B_p$ ) are available in the literature for the  $X_3AuO$  compounds to be compared with the present calculations.

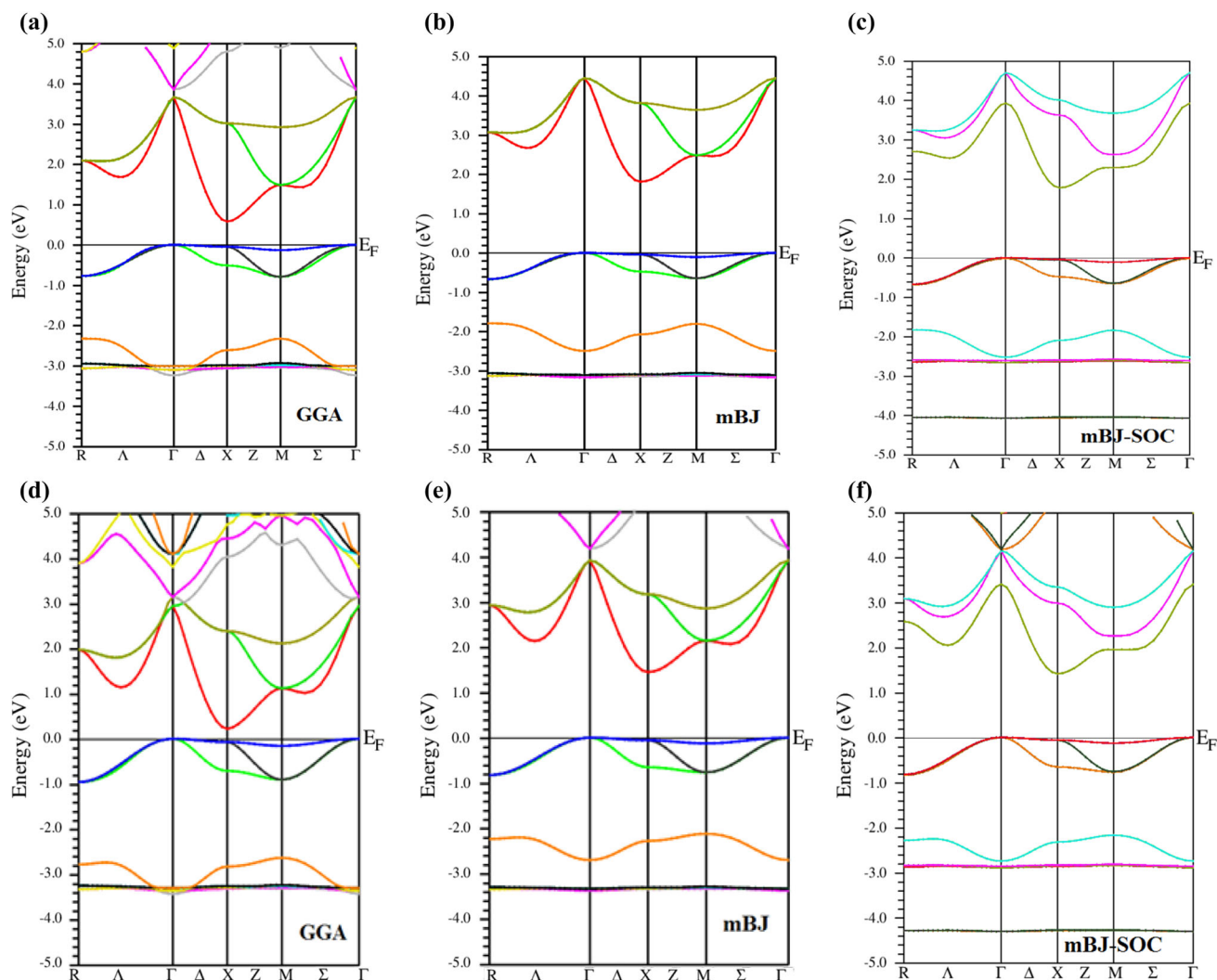
#### 3.2 Electronic properties

As the TB–mBJ seems to determine the most accurate band gap compared to the GGA–PBE, we used it to perform the calculations of the electronic structure of  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$  at the obtained equilibrium lattice parameters. Figure 1 displays the calculated band structures for both compounds along high symmetry directions in the Brillouin zone using GGA–PBE and TB–mBJ approaches (without SOC). From figure 1a, b, d and e, we observed that the valence band maximum (VBM) occurs at the  $\Gamma$ -point, while the conduction band minimum (CBM) is situated at the X-point, therefore,  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$  indicate an indirect band gap ( $\Gamma$ –X) values of 0.47 and 0.14 eV from GGA–PBE and 1.72 and 1.34 eV when using TB–mBJ, respectively. As is known, the presence of a heavy element in materials in the medium range of atomic numbers (up to about 54) [41] requires the use of the SOC effect. Then, we have calculated the band structure by including SOC effects along with the TB–mBJ approach and the results are presented in figure 1c and f. The inclusion of the SOC effect splits the valence band of the two materials. Therefore, the band gap energy between the CBM and VBM is reduced. To gain a deeper insight into the electronic band structure, the total and partial densities of states are computed and depicted in figure 2 using GGA–PBE and TB–mBJ approximations. The general features of the densities of states have similarity for both compounds, except for the band gap values and positions of the peaks. Applying the GGA–PBE method, we observe that the valence band of both studied compounds can be divided into two groups as shown in figure 2a–c. The top of the valence band is dominated by O-p states with weak hybridization with K-p (Rb-p) states. The second region is essentially dominated by Au-s and Au-d states. Whereas, when using the TB–mBJ approach, the valence band consists of three parts as shown in figure 2b–d. The first peak is composed predominantly of Au-d states, while the next peak corresponds to Au-s states and the topmost of the UVB states is mainly due to O-p orbitals. Moreover, the top of the conduction band is formed by Au-p states and the bottom band is essentially due to the unoccupied K-d (Rb-d) orbitals with a small contribution of Au-p for two compounds using both methods.

**Table 1.** Calculated structural equilibrium lattice constant  $a_0$ , bulk modulus  $B_0$ , its pressure derivatives  $B_p$  and the volume of the cubic  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$  using the GGA–PBE calculations in comparison with available experimental works.

Parameter	Method	$K_3AuO$	$Rb_3AuO$
$a_0$ (Å)	GGA–PBE	5.242	5.512
	Exp.	5.240 <sup>a</sup>	5.5010 <sup>a,b</sup>
$B_0$ (GPa)	GGA–PBE	18.4472	15.4590
	Exp.	—	—
$B_p$ (GPa)	GGA–PBE	4.5583	4.8072
	Exp.	—	—
$V$ (Å <sup>3</sup> )	GGA–PBE	144.04	167.46
	Exp.	143.9 <sup>a</sup>	166.55 <sup>c</sup> , 166.4 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ref. [25], <sup>b</sup>ref. [30], and <sup>c</sup>ref. [37].

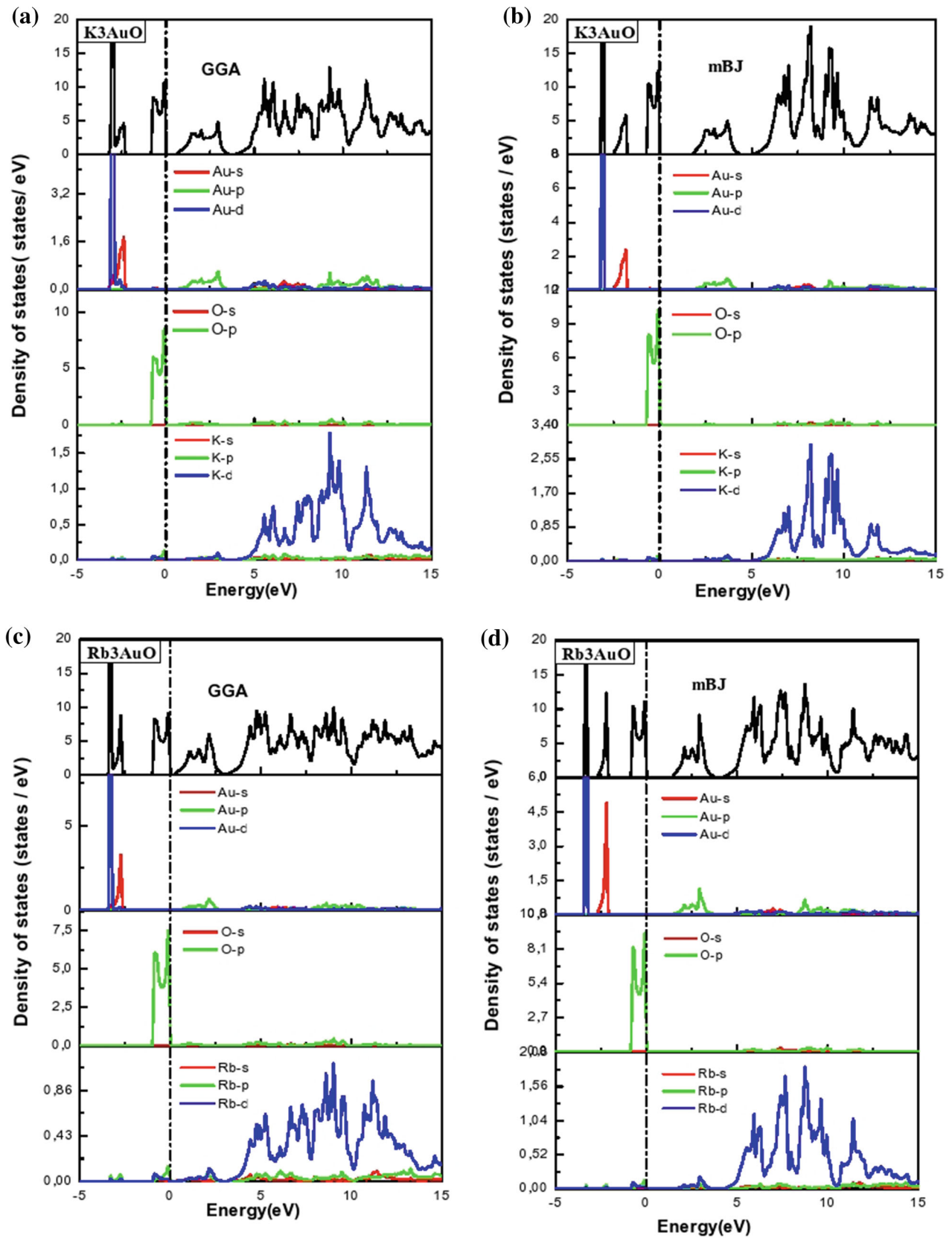


**Figure 1.** Calculated band structures for (a–c)  $\text{K}_3\text{AuO}$  and (d–f)  $\text{Rb}_3\text{AuO}$  at equilibrium lattice constants, using GGA–PBE and TB–mBJ approaches (with and without SOC effect). The Fermi level is located at ( $E_F = 0.0$  eV).

### 3.3 Thermodynamic properties

Thermodynamic properties are being very crucial in explaining some characteristics of semiconductors and semiconductor devices, especially at higher temperatures and pressures. The quasi-harmonic Debye model as implemented in the Gibbs program [42] is applied to calculate the volume  $V$ , heat capacity at constant volume  $C_V$ , thermal expansion  $\alpha$  and Debye temperature  $\Theta_D$ . The calculated results are obtained at temperature ranging from 0 K to a temperature below the melting point ( $T_m$ ), 799 and 850 K for  $\text{K}_3\text{AuO}$  and  $\text{Rb}_3\text{AuO}$ , respectively [43] and pressure from 0 to 20 GPa. Our results are shown in figure 3. Temperature dependences of the volume for  $\text{K}_3\text{AuO}$  and  $\text{Rb}_3\text{AuO}$  are displayed in figure 3a. It can be seen that both compounds have nearly similar characters with a small difference in volumes. We observe a very moderate increase in the volume with an increase in temperature for

$T < 100$ , however, for  $T > 100$ , the volume remains constant for different pressures. At room temperature and zero pressure, the calculated equilibrium primitive cell volume is 159.57 and 187.66  $\text{\AA}^3$  for  $\text{K}_3\text{AuO}$  and  $\text{Rb}_3\text{AuO}$ , respectively. Heat capacity  $C_V$  vs. temperature for  $\text{X}_3\text{AuO}$  ( $X = \text{K}$  and  $\text{Rb}$ ) are shown in figure 3b. For both anti-perovskite materials, heat capacity reveals similar features. From figure 3b, we can see that at low temperature ( $T < 300$ ),  $C_V$  increases rapidly, which is proportional to  $T^3$  [44]. Whereas, a tardily increase at high temperature reaching to the petit Dulong limit [45], which is common to all solids at high temperatures. Moreover, the tendency of matter to change its size with a changing temperature is described by another important thermodynamic parameter, i.e., the thermal expansion ( $\alpha$ ). The parameter  $\alpha$  as a function of temperature for both compounds is presented in figure 3c.  $\alpha$  increases rapidly with  $T$  at low temperature and converges to a constant



**Figure 2.** Total and partial densities of states of the cubic anti-perovskites (a and b)  $K_3AuO$  and (c and d)  $Rb_3AuO$  using GGA-PBE and TB-mBJ approximations. The Fermi level is set to 0 eV.

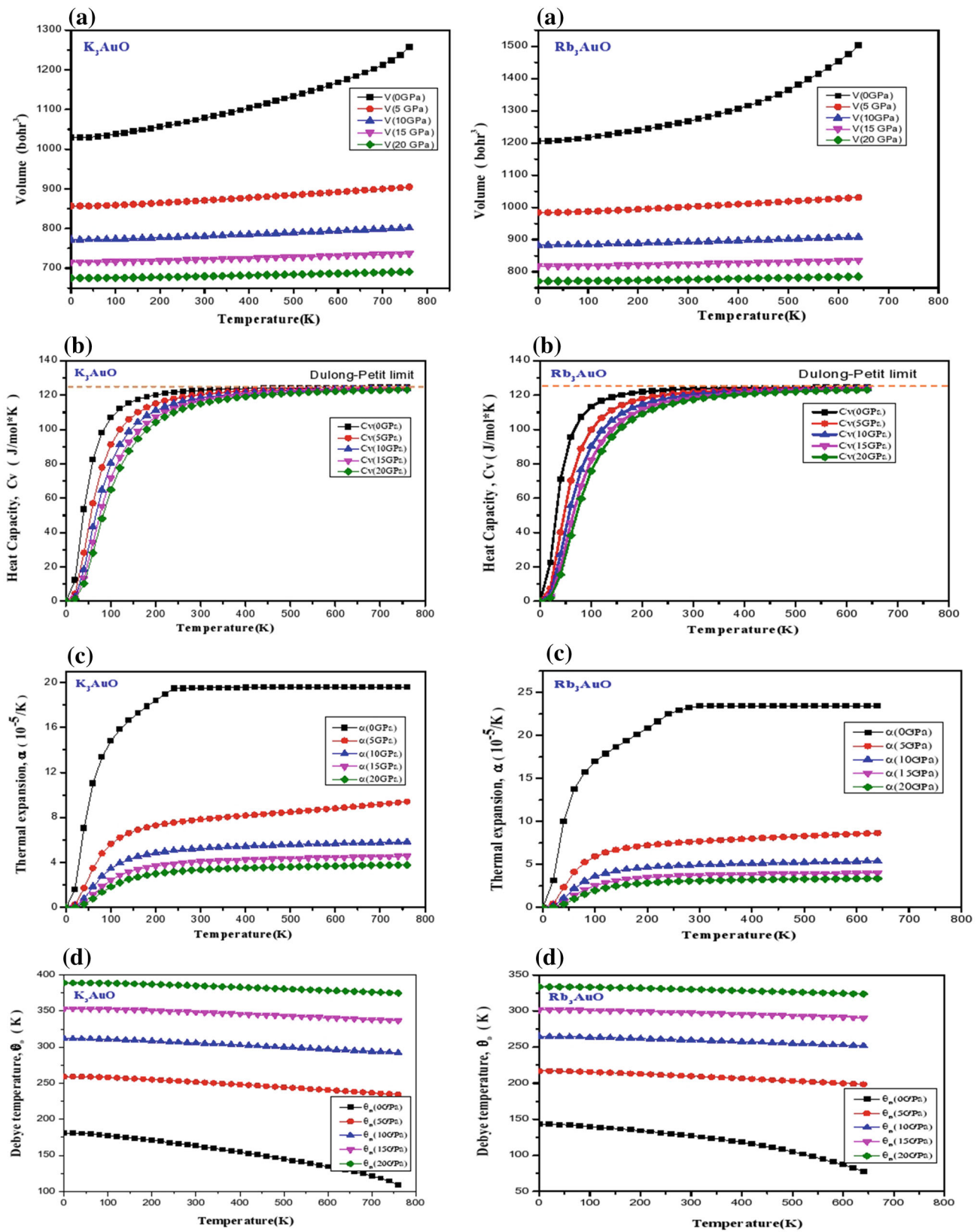
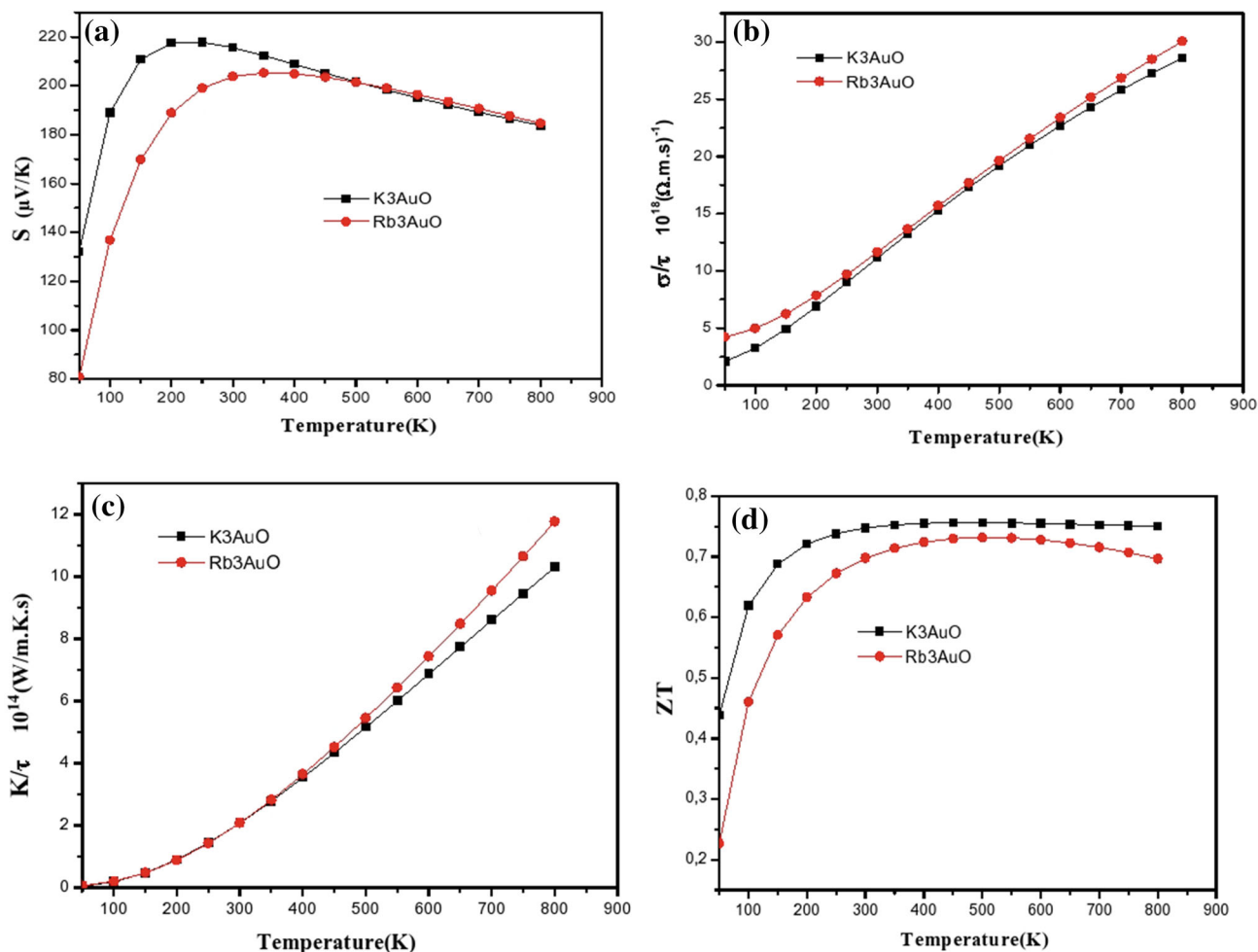


Figure 3. Temperature dependence of (a) the volume  $V$  (b) the specific heat at constant volume  $C_V$ , (c) the thermal expansion coefficient  $\alpha$  and (d) the Debye temperature  $\theta_D$  of  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$  anti-perovskites.



**Figure 4.** (a) Seebeck coefficient  $S$ , (b) electrical conductivity  $\sigma$ , (c) thermal conductivity  $K$  and (d) figure of merit  $ZT$  as functions of temperature for the two compounds of K<sub>3</sub>AuO and Rb<sub>3</sub>AuO.

value at high temperatures. The Debye temperature is a fundamental parameter that provides us valuable information about diverse physical properties including elastic constants, specific heat and melting temperature. The Debye temperature is the highest temperature that can be achieved due to a single normal vibration. The Debye temperature is given by [46]:

$$\Theta = \frac{\hbar}{K} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}}, \quad (1)$$

where  $M$  is the molecular mass per unit cell and  $B_s$  is the adiabatic bulk modulus, which is given by the following equation [47]:

$$B_s \cong B(V) = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right). \quad (2)$$

From figure 3d, we can see the variations of the Debye temperature vs. temperature for K<sub>3</sub>AuO and Rb<sub>3</sub>AuO. It can be

seen that the Debye temperature of two compounds decreases slightly and linearly as the temperature increases. From equations (1 and 2), we conclude that the Debye temperature depends only on the volume of the unit cell. Moreover, it is clear that for constant temperature, the Debye temperature of X<sub>3</sub>AuO increases almost linearly with the decrease in the volume, (figure 3a).

### 3.4 Thermoelectric properties

Over the past decade, researchers are involved in finding more efficient materials for electronic refrigeration and power generation [48]. Thermoelectric materials become more important as alternative energy sources. A thermoelectric material is a material that can be used to convert thermal energy into electric energy or provide refrigeration directly from electric energy. The thermoelectric efficiency of a material is quantified by a figure of merit ( $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ ) [49–51], which contains three physical quantities; Seebeck coefficient ( $S$ ), electrical conductivity ( $\sigma$ ) and thermal

conductivity ( $k$ ). The Seebeck coefficient tells us how many volts per degree temperature difference are generated. The electrical conductivity determines how well a material conducts electricity, and the thermal conductivity is a measure of how well heat is conducted. The calculated Seebeck coefficient ( $S$ ), electrical conductivity ( $\sigma$ ), thermal conductivity ( $k$ ) and figure of merit ( $ZT$ ), which are computed by the equations reported in refs [52,53] and represented in figure 4a–c for two compounds  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$ . Moreover, the BoltzTrap code [54] as implemented in the Wien2k code is applied to study the transport properties of  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$  materials. To ensure the convergence of our transport properties, a dense  $k$ -mesh is used. In the present case, thermoelectric properties are computed within a temperature range of 50–900 K. Figure 4a shows the plots of the Seebeck coefficient (thermo-power) for  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$ . The positive value of the Seebeck coefficient confirms the p-type nature of these materials. It can be seen that the Seebeck coefficient increases rapidly with temperature and reaches its maximum value  $217.51 \mu V K^{-1}$  ( $205.31 \mu V K^{-1}$ ) at 250 K (350 K) for  $K_3AuO$  ( $Rb_3AuO$ ), and thereafter, decreases to attain a value of  $183.54 \mu V K^{-1}$  at 800 K for both compounds. The value of the Seebeck coefficient at room temperature is 215.68 and  $203.83 \mu V K^{-1}$  for  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$ , respectively. Therefore, the studied semiconductors exhibit good thermoelectric features. Figure 4b represents the electrical conductivities of  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$ . The electrical conductivity increases linearly with temperature, besides at given temperature, the electrical conductivity is approximately the same for two anti-perovskites. At 800 K,  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$  record a maximum value of electrical conductivity as  $28.61 \times 10^{18}$  and  $30.07 \times 10^{18} (\Omega ms)^{-1}$ , respectively, which means that  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$  compounds have excellent electrical conductivities.

In semiconductor materials, heat is transferred mostly because of lattice vibrations, whereas in metals, free electrons are the good source of thermal conductivity [55,56]. The calculated thermal conductivities are displayed in figure 4c. From this figure, we show that thermal conductivity of the examined compounds remains nearly the same until 400 K and then increases gradually with an increase in temperature to achieve the maximum value of  $11.78 \times 10^{14} W mK^{-1}s^{-1}$  ( $10.31 \times 10^{14} W mK^{-1}s^{-1}$ ) at 800 K due to the electronic vibrations. To examine the performance of our studied materials, we have also calculated another important parameter; the dimensionless figure of merit ( $ZT$ ) for  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$  and represented in figure 4d. We observe that  $ZT$  of  $K_3AuO$  ( $Rb_3AuO$ ) increases rapidly with an increase in temperature to reach its maximum value of 0.75 (0.73) at 500 K, and remains constant with an increase in temperature, which indicates that  $K_3AuO$  is the best thermoelectric material. Thus, the considered anti-perovskites  $X_3AuO$  ( $X = K$  and  $Rb$ ) indicate very promising materials for thermoelectric applications in a high-temperature range.

#### 4. Conclusion

In summary, we systematically investigated the structural, electronic, thermal and transport properties of new ternary aurides containing gold atom  $X_3AuO$  ( $X = K$  and  $Rb$ ) for the first time by means of the FP-LAPW method. The study reveals that the anti-perovskites  $X_3AuO$  crystallize in cubic symmetry (space group  $Pm-3m$ ) and their structural parameters are in good agreement with the experimental data. The GGA–PBE and TB–mBJ approaches show that both anti-perovskites are indirect band gap semiconductors. Furthermore, the inclusion of SOC in the TB–mBJ approach splits the valence band of  $X_3AuO$  compounds and reduces their band gaps. The thermal properties are also computed using the quasi-harmonic Debye model and found that the heat capacity ( $C_V$ ) is close to the Dulong–Petit limit. Furthermore, the effects of temperature on thermoelectric parameters are investigated using the BoltzTraP code, and the positive Seebeck coefficient confirms that  $K_3AuO$  and  $Rb_3AuO$  are p-type semiconductors. These two materials are expected to have significant applications in thermoelectric and thermoelectric devices at high temperatures.

#### References

- [1] Kim W S, Chi E O, Kim J C, Choi H S and Hur N H 2001 *Solid State Commun.* **119** 507
- [2] Wang B S, Tong P, Sun Y P, Luo X, Zhu X B, Li G *et al* 2009 *Europhys. Lett.* **85** 47004
- [3] Joshi D A, Kumar N, Thamizhavel A and Dhar S K 2009 *Phys. Rev. B* **80** 224404
- [4] Pandey A, Mazumdar C and Ranganathan R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 172509
- [5] Wen Y, Wang C, Sun Y, Nie M, Fang L and Tian Y 2009 *Solid State Commun.* **149** 1519
- [6] Chi E O, Kim W S and Hur N H 2001 *Solid State Commun.* **120** 307
- [7] Vaitheeswaran G, Kanchana V, Svane A and Delin A 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 326214
- [8] Ram S and Kanchana V 2014 *Solid State Commun.* **181** 54
- [9] Ramanna J, Yedukondalu N, Ramesh Babu K and Vaitheeswaran G 2013 *Solid State Sci.* **20** 120
- [10] Kanchana V and Ram S 2012 *Intermetallics* **23** 39
- [11] Kanchana V 2009 *EPL J.* **87** 26006
- [12] Hotop H and Lineberger W C 1975 *J. Phys. Chem. Ref.* **4** 539
- [13] Spicer W, Sommer A and White J 1959 *Phys. Rev.* **115** 57
- [14] Liu T 1975 *Phys. Rev. B* **12** 3008
- [15] Wooten F and Condas G 1963 *Phys. Rev.* **131** 657
- [16] Wertheim G, Rowe J, Chiang C, Malic R and Buchanan D 1995 *Surf. Sci.* **330** 27
- [17] Bernatskii D P and Pavlov V G 2006 *Tech. Phys. Lett.* **32** 579
- [18] Vansanten R and Kuipers H 1987 *Adv. Catal.* **35** 265
- [19] Zomerdijk J and Hall M 1981 *Cat. Rev. Sci. Eng.* **23** 163
- [20] Feldmann C and Jansen M 1993 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** 1049
- [21] Feldmann C and Jansen M Z 1995 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** 201

- [22] Nuss J and Jansen M Z 2002 *Z. Kristallogr. NCS* **217** 313
- [23] Koningsberger D C and Prins R 1988 *X-ray absorption: techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* (New York: Wiley)
- [24] Aganval B K 1979 *X-ray spectroscopy* (Berlin: Springer)
- [25] Kienast G, Verma L and Klemm K 1961 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **310** 143
- [26] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [27] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** 1133
- [28] Slater J C 1972 *Adv. Quant. Chem.* **6** 1
- [29] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D and Luitz J 2001 *WIEN2 K, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz* (Wien, Austria: Technische Universitat)
- [30] Wertheim G K, Cohen R L, Crecelius G, West K W and Wernick J H 1979 *Phys. Rev. B* **20** 860
- [31] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [32] Perdew J P and Wang Y 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8822
- [33] Perdew J P 1991 *Electronic structure of solids* (Berlin: Academic Verlag) p 11
- [34] Perdew J P and Burke K 1996 *Int. J. Quantum Chem.* **57** 309
- [35] Azahaf C, Zaari H, Abbassi A, Ez-Zahraouy H and Benyoussef A 2015 *Opt. Quant. Electron.* **47** 2889
- [36] Marezio M, Remeika J P and Dernier P D 2008 *Acta Cryst. B* **26** 1970
- [37] Holleman A F and Wiberg E 1960 *Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter & Co.* **703** 47
- [38] Birch F 1947 *Phys. Rev.* **71** 809
- [39] Murnaghan F D 1944 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** 91
- [40] Moreira R L and Dias A 2007 *J. Phys. Chem. Solids* **68** 1617
- [41] Karlheinz S, Peter B and Trickey S B 2010 *Mol. Phys.* **108** 3147
- [42] Blanco M A, Francisco E and Luana V 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 57
- [43] Martin J 2008 *Chem. Soc. Rev.* **37** 1826
- [44] Debye P 1912 *Ann. Phys.* **39** 789
- [45] Petit A T and Dulong P L 1819 *Ann. Chim. Phys.* **10** 395
- [46] Blonco M A, Pendas A M, Francisco E, Recio J M and Franco R 1996 *J. Mol. Struct. Theochem.* **368** 245
- [47] Blonco M A, Francisco E and Luana V 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 57
- [48] Tritt T M 2000 *Recent trends in thermoelectric materials research semiconductors and semimetals* R K Willardson and E Weber (eds) (New York: Academic Press) vols 69–71
- [49] Yousuf S and Gupta D C 2017 *Indian J. Phys.* **91** 33
- [50] Bhat T M and Gupta D C 2016 *RSC Adv.* **6** 80302
- [51] Bhat T M and Gupta D C 2016 *J. Electron Mater.* **45** 6012
- [52] Yousuf S and Gupta D C 2017 *Mater. Chem. Phys.* **192** 33
- [53] Khandy S A and Gupta D C 2017 *Int. J. Quantum Chem.* **117** e25351
- [54] Madsen G K H and Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 67
- [55] Nuwayhid R, Rowe D and Min G 2003 *Renew. Energy* **28** 205
- [56] Rabina O, Lin Y M and Dresselhaus M S 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 81