

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
ACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT DE 3^{ème} CYCLE

Présentée par

KADIRI Ahmed

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Intitulé de la formation : Physique de la Matière Condensée

Intitulée

**Etude *ab-initio* de l'effet de défaut lacunaire et
substitutionnel sur la structure électronique de
l'anti-pérovskite Ca_3BiP**

Soutenue le 31/05/2021

Devant le jury composé de :

Président :

M. AMERI Mohammed

Professeur

Univ. de Sidi Bel-Abbès

Examineurs :

M. BOUKORTT Abdelkader

Professeur

Univ. de Mostaganem

M. ABBAR Boucif

Professeur

Univ. de Sidi Bel-Abbès

Directeur de thèse :

M^{me} KACIMI Salima

Professeur

Univ. de Sidi Bel-Abbès

Co-Directeur de thèse :

M. ZAOUI Ali

Professeur

Univ. de Sidi Bel-Abbès

Année universitaire 2020-2021

Dédicaces

*J*e dédie ce modeste travail

A mes parents

A mes frères et mes sœurs

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin

KADIRI AHMED

Cette thèse de Doctorat est le résultat des recherches que j'ai menées dans le **Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM)** sous la direction du Professeur **ZAOUI Ali**.

Je tiens à exprimer mon immense gratitude à ma Directrice de thèse Mme **KACIMI Salima**, Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès, de m'avoir dirigé au cours de ce travail, sa grande patience, sa disponibilité totale durant tout la période d'élaboration de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.

Je suis très reconnaissant à mon Co-Directeur de thèse le professeur **ZAOUI Ali** de m'avoir orienté tout au long de ce travail et de m'avoir encouragé sans relâche. C'est grâce à ses qualités scientifiques et humaines que j'ai pu faire de ma thèse une priorité et de le mener à bien. Je la remercie pour toute l'attention et la compréhension dont il a fait preuve.

Je veux adresser tous mes remerciements au Professeur **AMERI Mohammed**, de l'université de Sidi Bel Abbès, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime également ma gratitude aux Professeurs, **BOUKORTT Abdelkader** de l'université de Mostaganem et **ABBAR Boucif** de l'université de Sidi Bel Abbès, qui ont accepté d'examiner ce travail de thèse et de me faire l'honneur de participer au jury.

Mes remerciements vont aussi aux membres du laboratoire **LPCM** de l'université de Sidi Bel Abbès avec lesquels j'ai pu interagir lors de ma thèse, en particulier le Docteur **Sif Eddin MENEZLA**, il m'est agréable de lui exprimer toute ma gratitude pour les conseils et les encouragements.

Pour finir, je remercie profondément ma famille en particulier ma **sœur** et ses enfants **Chahra, Rachid, Khadidja**, et **Karima**.

Un remerciement très spécial à **mes parents** et **mes grands parents** pour leur soutien moral et financier durant ces années d'étude. Que ce travail rend hommage à leur dévouement et à leur affection.

Je remercie mon ami Mr. **BAGHDADI Moudjib Arrahmane** pour sa présence.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Merci à tous.....

CV-KADIRI Ahmed

Publications en relation avec la thèse :

- 1- [Ferromagnetism induced by calcium vacancies in \$\text{Ca}_3\text{BiP}\$ anti-perovskite: An *ab-initio* calculation](#)
A. Kadiri, A. Zaoui, M. Belhadj, S. Kacimi, S. Menezla
 Journal of Solid State Chemistry, **289**, 121520 (2020)
- 2- [Theoretical analysis of the electronic structure of anti-perovskite \$\text{Ca}_3\text{BiP}\$ doped with Mn](#)
A. Kadiri, A. Zaoui and S. Kacimi
 Material chemistry and Physics, **xxx**, xxx-xxx (2020) **Submitted**

Autres Publications

- 1- [First principles study on the ferromagnetism of Mn-doped \$\text{LiZnAs}\$ half-Heusler compound](#)
 M. Saidi, M. Belhadj, A. Zaoui, S. Kacimi, **A. Kadiri**
 Physics of the Solid State (2020)
- 2- [Electronic structure of transition-metal pnictides oxides \$\text{La}_3\text{T}_4\text{As}_4\text{O}_2\$ phase \(T=Ni, Cu\) from *ab-initio* calculations](#)
 Z. Bendeddouche, A. Zaoui, S. Kacimi, S. Abbaoui, **A. Kadiri**, A. Boukortt
 JETP Letters, **111**, 210-217 (2020)
- 3- [Half-metallic ferromagnetism in Gd doped \$\text{Ti}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{N}\$ alloy: An *ab-initio* prediction](#)
 Z. Haddouche, A. Hallouche, A. Dahani, A. Zaoui, S. Kacimi, Y. El Ahmar, **A. Kadiri**, M. Djebbari and A. Boukortt
 J. Supercond. Nov. Magn., **33**, 1215-1222 (2020)
- 4- [Electronic structure and superconductivity of rare-earth pnictides](#)
 Kh. Dine, S. Abbaoui, A. Dahani, A. Zaoui, S. Kacimi, **A. Kadiri**, A. Boukortt
 Physica C: Superconductivity and its applications, **566**, 1353542 (2019)
- 5- [The electronic properties in the hole doped 1111 compounds: An *ab-initio* description](#)
 N. Benmeddah, A. Zaoui, M. Djermouni, S. Kacimi, M. Djebbari, **A. Kadiri**,
 A. Boukortt
 Physica C: Superconductivity and its Applications, **559**, 8-13 (2019)

Communications

- 1- Conference on materials science and engineering and their impact on the environment, 2019, Sidi Bel Abbès, Algeria, 26-28 November 2019
[Ferromagnetic behavior induced from vacancy defects in the antiperovskites using GGA+U calculations](#)
A. Kadiri, S. Kacimi, A. Zaoui
- 2- Second International Conference on Multifunctional Materials and their Applications 2MAP 2019, Monastir, Tunisia, 14-17 December 2019
[Vacancy-driven ferromagnetism in antiperovskites: DFT+U calculations](#)
A. Kadiri, S. Kacimi, A. Zaoui

Liste des figures

CHAPITRE I. Méthode & Concepts

Figure 1 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	20
Figure 2 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT).....	22
Figure 3 : (a)- Potentiel muffin-tin, (b)- Potentiel complet.....	29
Figure 4 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2k).....	31

CHAPITRE II. Généralités

Figure 1 : Espèces minérales pérovskite (CaTiO_3) avec Lev Aleksevich von Perovski.....	37
Figure 2 : Structure cristalline d'une structure de pérovskite typique.....	37
Figure 3 : Classification de la structure de la pérovskite	39
Figure 4 : (a) Eclatement du niveau d par le champ cristallin octaédrique des ions Mn^{4+} et Mn^{3+} en un niveau de plus haute énergie e_g . (b) Représentation des densités d'état des deux ions. L'ion Mn^{3+} présente une bande e_g à demi-remplie. (c) Diagramme des fonctions d'ondes : * Orbitale d_{xy} ; ** Orbitale $d_{z^2-r^2}$	41
Figure 5 : Levée de dégénérescence de l'orbitale e_g d'un ion Mn^{3+} par effet Jahn- Teller abaissant la symétrie locale de l'octaèdre MnO_6 . Cet effet s'accompagne de l'ouverture d'un gap dans la bande de conduction e_g	42
Figure 6 : Interaction entre différents types d'orbitales et règles de super-échange correspondantes.....	45
Figure 7 : Mécanisme de double échange entre Mn^{3+} et Mn^{4+} d'après Zener.....	46
Figure 8 : Structure cristalline d'une anti-pérovskite cubique et les constituants élémentaires des anti-pérovskites X_3BA connus jusqu'à présent. Les éléments du site X sont affichés en marron. Les éléments de site B et A sont affichés respectivement en vert et en bleu. Notez que certains éléments peuvent occuper deux positions distinctes dans la structure anti-pérovskite dans différents composés.....	49
Figure 9 : Représentation des structures cristallines de type anti-pérovskite. a) Structure cristalline d'une anti-pérovskite stœchiométrique X_3BA de groupe d'espace cubique Pm-3m. b) Structures anti-pérovskites déficientes représentatives avec les formules X_3B et $\text{X}_{1.5}\text{BA}$. c) Structures anti-pérovskites doubles représentatives avec un mélange élémentaire aux sites B et A. d) Inclinaison observée du Ca_3AsN en tant que structure anti-pérovskite inclinée représentative. Les lignes pointillées représentent la cellule cubique idéale doublée contenant huit octaèdres de calcium centrés sur l'azote. Les lignes pleines soulignent la structure déformée et la cellule unitaire est dessinée avec les lignes pleines en gras. (Ca: petits cercles ouverts, As: grands cercles hachurés, N: non illustré.) Les angles d'inclinaison et les directions des octaèdres autour des axes c, a' (ou b'-) et b sont indiqués par les demi-cercles fléchés et sont respectivement étiquetés φ , ω et ϕ	51

CHAPITRE III. Résultats & discussions

Parti 1 : Le ferromagnétisme induit par des lacunes de calcium dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP : Calcul DFT+U	
Figure 1 : Structure Cristalline des systems (a) $\text{Ca}_3\text{BiP}_{1-x}$, (b) $\text{Ca}_3\text{Bi}_{1-x}\text{P}$, (c) $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}$, (d) $\text{Ca}_3\text{Bi}_{1-x}\text{P}_{1-x}$, (e) $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_{1-x}\text{P}$ and (d) $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}_{1-x}$	59
Figure 2 : L'énergie en fonction de volume pour l'anti-pérovskite Ca_3BiP obtenue par l'approche PBE-GGA.....	61

Figure 3: Les densités d'états calculées pour l'anti-pérovskite non-magnétique Ca_3BiP avec et sans le couplage spin-orbite en utilisant les deux approches PBE-GGA et TB-mBj.....	63
Figures 4 : La structure de bandes de l'anti-pérovskite non-magnétique Ca_3BiP avec et sans le couplage spin-orbite, en utilisant les deux approches PBE-GGA et TB-mBj.....	64
Figures 5 : La structure de bandes de l'anti-pérovskite supercellule de 40 atomes Ca_3BiP avec et sans le couplage spin-orbite, en utilisant les deux approches PBE-GGA et TB-mBj.....	66
Figures 6 : Les densités d'états calculées de l'anti-pérovskite super-cellule de 40 atomes Ca_3BiP avec et sans le couplage spin-orbite en utilisant les deux approches PBE-GGA et TB-mBj.....	67
Figures 7 : Les structures de bandes électroniques et les densités d'états totales des systèmes non-magnétiques défectueux.....	70
Figure 8: Les structures de bandes électroniques et les densités d'états totales de l'anti-pérovskite magnétique $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}$	72
Figures 9 : Les structures de bandes électroniques et les densités d'états totales de l'anti-pérovskite magnétique $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}_{1-x}$	73
Figures 10 : La distribution de la densité de charge de l'anti-pérovskite Ca_3BiP (a) pure et (b) défectueux dans les plans (100) et (110) respectivement (c) La distribution de densité de spin autour d'une lacune Ca et P dans le même plans.....	74

Parti 2 : Analyse théorique de la structure électronique de l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopé au Mn

Figure 1 : Les structures cristallines de la pérovskite cubique Ca_3BiP (a) 40 atomes avec un atome de Mn indiquant l'ordre ferromagnétique, (b) 80 atomes avec deux atomes de Mn pour l'ordre antiferromagnétique.....	82
Figure 2: La structure de bandes de la pérovskite cubique ferromagnétique Ca_3BiP calculée par les deux approches GGA et GGA+ U et en tenant compte du couplage spin-orbite à travers la méthode GGA+ U +SO	85
Figure 3: La structure de bandes de la pérovskite cubique ferromagnétique Ca_3BiP calculée par les deux approches mBJ et mBJ+ U et en tenant compte du couplage spin-orbite à travers la méthode mBJ+ U +SO.....	86
Figures 4 : la densité d'états totale (TDOS) et la densité d'états projetée d -Mn de l'anti-pérovskite ferromagnétique Ca_3BiP dopée au Mn calculée par les deux approches GGA+ U et mBJ+ U et en tenant compte du couplage spin-orbite.....	87
Figures 5 : la densité d'états partielle (PDOS) de l'anti-pérovskite ferromagnétique Ca_3BiP dopée au Mn calculée par les deux approches GGA+ U et mBJ+ U et en tenant compte du couplage spin-orbite.....	89
Figures 6 : Tracés de contour de la distribution de charge de valence et la densité de spin dans le plan (110) en utilisant l'approche GGA+ U +SO de l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopé au Mn.....	91
Figures 7 : L'effet du paramètre Hubbard sur le comportement de la température de Curie (T_C) et sur la différence d'énergie magnétique ΔE_{mag} dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopé au Mn.....	93

Liste des tableaux

CHAPITRE III. Résultats & discussions

Parti 1 : Le ferromagnétisme induit par des lacunes de calcium dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP : Calcul DFT+ U

Tableau 1 : Les paramètres structuraux d'équilibre et les bandes interdites d'énergie électronique du composé Ca_3BiP calculés en utilisant les approximations PBE-GGA et TB-mBJ. Nos résultats de l'état fondamental sont présentés en caractères gras.....**60**

Tableau 2 : Les moments magnétiques (M , en μ_B) et les énergies de formation (E_{form} , en eV) de l'anti-pérovskite Ca_3BiP avec toutes les lacunes possibles. Les moments magnétiques calculés avec l'interaction spin orbite (SOC) sont entre parenthèses.....**67**

Parti 2 : Analyse théorique de la structure électronique de l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopé au Mn

Tableau 1 : Les différents paramètres utilisés dans les calculs.....**81**

Tableau 2 : La différence d'énergie magnétique totale, ΔE_{mag} et le moment magnétique total (m_{Tot}) et local (m_{Mn}) du composé Ca_3BiP dopé au Mn obtenus par l'approche GGA+ U . L'énergie ferromagnétique est prise comme référence.....**83**

Tableau 3 : Les différentes contributions des moments magnétiques et les gaps des énergies de l'anti-pérovskite ferromagnétique Ca_3BiP dopé au Mn obtenus par différentes approches.**84**

Table des matières

Introduction générale	01
Bibliographie	04
CHAPITRE 1 : Méthode et concepts.....	06
I.1.Introduction.....	06
I.2.L'équation de Schrödinger.....	07
I.3. Approximations fondamentales	08
I.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer	08
I.3.2.Approximation de Hartree	09
I.3.3. Approximation de Hartree-Fock	10
I.3.4.Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode X_α)	11
I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	12
I.4.1.Approche de Thomas et Fermi.....	12
I.4.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	13
I.4.2.1. Théorème 1	13
I.4.2.1. Théorème 2	13
I.4.3. Equations de Kohn et Sham	14
I.4.4. Approximation de la densité locale L(S)DA	16
I.4.5. Approximation LSDA+ U	17
I.4.5. Approximation du gradient généralisé (GGA)	18
I.5. Résolution des équations de Kohn-Sham	19
I.6.Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées	21
I.6.1. Introduction.....	21
I.6.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées	22
I.6.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	22
I.6.2.2. Principe de la méthode LAPW	24
I.6.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	26
I.6.2.3. Développement en orbitales locales.....	26
I.6.3. La méthode LAPW+LO.....	27
I.6.4. La méthode APW+ lo	27
I.6.5. Le concept de la méthode FP-LAPW	28

I.6.6. Le code Wien2k	29
I.6.6.a. L'initialisation	29
I.6.6.b. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent).....	30
I.6.6.c. Détermination des propriétés	30
Bibliographie	32
CHAPITRE 2 : Généralités.....	35
II. Matériaux à structure pérovskite	35
II.1. Introduction	35
II.2. Structure Pérovskite	36
II.3. Classification des pérovskites.....	38
II.4. Etat électronique	40
II.4.1. Effet du champ cristallin.....	40
II.4.2. Effet Jahn-Teller	42
II.5. Couplage magnétique	43
II.5.1. Le modèle du super-échange	44
II.5.2. Le modèle de double échange.....	46
II.6. De la pérovskite vers l'anti-pérovskite	47
II.7. Caractéristiques structurales des Anti-pérovskites.....	50
Bibliographie	53
CHAPITRE III : Résultats & discussions.....	57
Première partie : Le ferromagnétisme induit par des lacunes de calcium dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP: Calcul DFT+U	57
III.1.1. Introduction.....	57
III.1.2. Méthode de calcul.....	58
III.1.3. Résultats et discussions	60
III.1.3.1. Structure électronique de l'anti-pérovskite non-magnétique Ca_3BiP	60
III.1.3.2. Structure électronique du l'anti-pérovskite pur et défectueux Ca_3BiP	65
III.1.4. Conclusions	75
Bibliographie	76
Deuxième partie : Analyse théorique de la structure électronique de l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopé au Mn	79
VI.1.1. Introduction.....	79

VI.1.2. Méthode de calcul.....	80
VI.1.3. Résultats et discussions	83
A. Alignements magnétiques.....	83
B. Structure de bandes et densité d'états.....	84
C. Propriétés magnétiques.....	90
VI.1.4. Conclusions	94
Bibliographies	95
Conclusion générale	94
Perspectives.....	100

Introduction générale

Une mine d'informations peut être obtenue en examinant la structure d'un matériau. Bien qu'il existe de nombreux niveaux de structure (par exemple, atomique vs macroscopique), de nombreuses propriétés physiques d'un matériau peuvent être directement liées à l'arrangement et aux types de liaisons qui composent ce matériau. La science des matériaux joue un rôle essentiel dans cette ère moderne de la science et de la technologie. Différents types de matériaux sont utilisés dans l'industrie, le logement, l'agriculture, les transports, etc. pour répondre aux exigences de l'usine et aux besoins individuelles. Le développement rapide dans le domaine de la théorie quantique des solides a ouvert de vastes opportunités pour une meilleure compréhension et utilisation de divers matériaux. Le succès spectaculaire dans le domaine spatial est principalement dû aux progrès rapides des matériaux à haute température et haute résistance. Le sujet de science des matériaux est très vaste et illimité car il existe une grande variété de structures cristallines formées par des combinaisons différentes des atomes. Parmi ces arrangements atomiques, nous pouvons citer ceux des structures pérovskites qui se présentent comme une voix prometteuse pour différents domaines d'applications.

La structure pérovskite a montré une énorme utilité dans de nombreux aspects de la science au cours des 50 dernières années. Allant des applications dans les supraconducteurs à haute température aux capteurs piézoélectriques, la structure pérovskite a été utilisée dans un large éventail de domaines de pointe de la physique du solide et de la science des matériaux. La structure pérovskite cubique est observée dans de nombreux composés présentant une composition ABX_3 , où A et B sont des cations avec des nombres d'oxydation différents et X est un anion. Le cation A occupe le centre de la maille élémentaire, tandis que le cation B et les anions X sont disposés respectivement aux coins et aux bords de la maille élémentaire. En raison de contraintes stériques, causées par différentes combinaisons de rayons ioniques, la cellule unitaire de la plupart des pérovskites est légèrement déformée. Une cellule unitaire cubique parfaite n'est présente que dans la pérovskite idéale $SrTiO_3$.

Les matériaux pérovskites présentent des propriétés physiques intrigantes et inhabituelles qui ont été largement étudiées pour les applications pratiques et la modélisation théorique. La science des matériaux et les applications des pérovskites ont été un vaste domaine de recherche ouvert à de nombreuses découvertes révolutionnaires pour de nouveaux concepts de dispositifs. Les applications potentielles de la pérovskite sont variées et incluent

des utilisations dans des capteurs ^[1,2] et des électrodes de catalyseur ^[3,4], certains types de piles à combustible ^[5-7], des cellules solaires ^[8-10], des lasers ^[11,12], des dispositifs de mémoire et des applications de spintronique ^[13-19].

Cependant, il est démontré qu'il existe un certain nombre de matériaux dont les structures peuvent être considérées comme basées sur des unités d'anti-pérovskite. Les anti-pérovskites ou pérovskites inverses sont des composés inorganiques de structure pérovskite mais dont les cations sont remplacés par des anions et vice versa.

La structure anti-pérovskite idéale est adoptée par certains carbures et nitrures ternaires de formule générale A_3BX . Les exemples d'anti-pérovskites les plus simples avec une symétrie Pm-3m sont les Mg_3NAs , Mg_3NSb et le nouveau supraconducteur Ni_3CMg ^[20]. Un autre exemple d'une anti-pérovskite cubique est la structure de Na_3OCl ^[21], qui est basée sur un cadre d'octaèdres oxo-centrés $[ONa_6]$ partageant les coins avec des cavités occupées par de gros anions Cl^- .

Récemment, un certain nombre de variations des structures anti-pérovskites ont été décrites avec des unités structurales composées d'octaèdres centrés sur le partage des coins et des faces ^[22-25]. Parmi eux, il existe des exemples d'anti-pérovskites à structure cubique et à distorsion orthorhombique ^[23, 26, 27], et anti-pérovskites hexagonales ^[25].

Dans une structure cristalline donnée, il est rare mais possible, d'échanger les sites anioniques et cationiques. La classe d'anti-pérovskite dont il est question ici sera désignée par TA_3AB , où TA est le cation Terre d'Alcaline sur le site oxygéné et A et B sont des anions qui assurent l'équilibre des charges. Les valences des anions sont pratiquement limitées à 1, 2 et 3, ce qui limite considérablement les valences des cations. Dans cette thèse, nous nous concentrerons sur les cations divalents (alcalino-terreux), pour lesquels les charges des anions doivent s'élever à six, de sorte que l'on peut s'attendre à ce que presque toutes ces composées anti-pérovskites aient deux anions trivalents. En tenant compte de l'équilibre des charges entre les cations divalents et les anions trivalents, on peut s'attendre à ce que cette classe comprend des isolants et peut-être des semi-métaux. Sun et ses coauteurs ^[28] ont proposé que des phases d'isolation topologique puissent apparaître dans le groupe A_3BiN (A=alcalino-terreux) avec l'application d'une pression uni-axiale, ce qui suscite un intérêt supplémentaire. Des exemples de composées anti-pérovskites à base de pnictures alcalino-terreux ont été signalés.

Certains cristallisent dans une structure cubique ^[29], tandis que d'autres présentent des distorsions structurales ^[26] ou même forment des structures distinctes; par exemple, les deux composés Ba_3XN , où $\text{X} = \text{Sb}$ et Bi , adoptent la structure anti-pérovskite hexagonale ^[30], ce qui semble être dû à la présence d'ions alcalino-terreux à grand rayon. L'état électronique de cette classe de matériaux est isolant, allant d'un isolant à une bande interdite relativement large à un semi-conducteur à bande interdite étroite. Nous signalons également que les composés de cette classe avec d'autres pnictures que N à l'intérieur de l'octaèdre n'ont pas été étudiés suffisamment à l'exception des travaux récents réalisés sur cette série de matériaux à base de phosphore ^[31].

Le document présenté est constitué de trois chapitres qui peuvent être résumés et évalués comme suit. Le premier chapitre est consacré aux notions de bases utiles sur les matériaux (les anti-pérovskites) utilisés dans cette étude et les types de défauts simulés dans ces matrices. Une classification des matériaux selon leurs propriétés physiques et selon leurs domaines d'applications était mentionnée dans cette partie. Le deuxième chapitre présente soigneusement la méthode de calcul employée dans cette thèse ($\text{L/APW}+lo$) en décrivant les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui se présente comme la plate-forme de toute méthode *ab-initio*. Le troisième chapitre décrit les résultats de cette thèse de Doctorat et la contribution importante qui y est apportée à travers les propriétés physiques du composé semi-conducteur Ca_3BiP et à travers l'étude de l'effet des défauts. Il s'agit de deux types de défauts lacunaires et substitutionnels :

- ✓ L'effet des sites vacants cationiques et anioniques sur la structure électronique de cette anti-pérovskite.
- ✓ L'effet du dopage par des impuretés magnétiques sur la structure électronique de cette anti-pérovskite.

Finalement, des conclusions ont été dégagées qui peuvent contribuer au développement dans ce domaine de recherche.

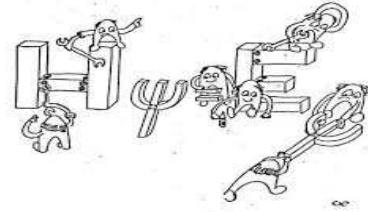
Bibliographies :

- [1] S. Shrestha *et al.*, Nature photonics, **11**, 436–440 (2017)
- [2] H. Wang and D. H. Kim, Chem. Soc. Rev., **46**, 5204-5236 (2017)
- [3] Y. Zhu *et al.*, Nature **9**, 2326 (2018)
- [4] J. Zhang *et al.*, Nano Lett., **19**, 10, 7457-7463 (2019)
- [5] Y. Sun *et al.*, J. Am. Ceram. Soc., **93**, 2178–2181 (2010)
- [6] Z. Deng, B. Radhakrishnan and S. Ping Ong., Chem. Mater., **27**, 10, 3749-3755 (2015)
- [7] J. Zhang *et al.*, Inorganic Chemistry Communications **48**, 140-143 (2014)
- [8] Z-X. Wang *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **141**, 10, 4372-4378 (2019)
- [9] Y. Wang *et al.*, Journal of Power sources **293**, 735-740 (2015)
- [10] Z. Wei *et al.*, J. Am. Chem. **140**, 26, 8110-8113 (2018)
- [11] M. Minohara *et al.*, Journal of Crystal Growth, **500**, 33-37 (2018)
- [12] X. Lu *et al.*, Adv. Sci. **3**, 1500359 (2016)
- [13] J. Zemen *et al.*, Phys. Rev. **95**, 184438 (2017)
- [14] J. Zemen, Z. Gercsi, and K. G. Sandeman, Phys. Rev, **96**, 024451 (2017)
- [15] Y. S. Sun *et al.*, J. Phys.: Conf, **400**, 032094 (2012)
- [16] J. Batool *et al.*, J. of Applied Physics **123**, 161516 (2018)
- [17] G. Gurung, Phys. Rev. Materials **3**, 044409 (2019)
- [18] T. Hajiri *et al.*, Journal of Applied Physics, **119**, 183901 (2016)
- [19] M. Meng *et al.*, Journal of Applied Physics, **118**, 053911 (2015)
- [20] R. H. Mitchell: Perovskites. Modern and Ancient. Almaz Press, Thunder Bay 318 (2002)
- [21] K. Hippler, S. Sitta, P. Vogt, H. Sabrowsky, C**46**, 736–738 (1990)
- [22] F. Gaebler, M. Kirchner, W. Schnelle, U. Schwarz, M. Schmitt, H. Rosner, R. Niewa, Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 2292–2298 (2004)
- [23] F. Gaebler, M. Kirchner, W. Schnelle, M. Schmitt, H. Rosner, R. Niewa, Z. Anorg. Allg. Chem. **631**, 397–402 (2005)
- [24] F. Gaebler, Y. Prots, R. Niewa, Z. Anorg. Allg. Chem. **633**, 93–97 (2007)
- [25] F. Gaebler, R. Niewa, Inorg. Chem. **46**, 859–865 (2007)
- [26] M. Y. Chern, F. J. DiSalvo, J. B. Parise, J. A. Goldstone, J. Solid State Chem. **96**, 426–435 (1992)
- [27] Y. Ming, F. J. Chern, J. B. Disalvo, J. Parise, J. A. Goldstone,, J. Solid State Chem. **96**, 426-435(1992)
- [28] Y. Sun, X. Q. Chen, S. Yunoki, D. Li, and Y. Li, Phys. Rev. Lett. **105**, 216406 (2010)
- [29] M. Y. Chern, D. A. Vennos, and F. J. DiSalvo, J. Solid State Chem. **96**, 415 (1992)

^[30] R. Niewa, Z. Anorg. Allg. Chem. **639**, 1699 (2013)

^[31] W. F. Goh and W. E. Pickett., Phys. Rev. B **97**, 035202 (2018)

I. Méthodes & Concepts



I.1 Introduction

La connaissance de la structure électronique joue un rôle déterminant dans la compréhension des propriétés physique et chimiques des matériaux. Le calcul de la structure électronique d'un cristal revient à résoudre le problème des interactions entre un grand nombre de noyaux et d'électrons, ce qui rend la résolution directe de l'équation de Schrödinger impossible. L'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de par sa simplicité, a marqué une étape importante dans la compréhension des propriétés physique et chimiques des solides. La DFT, développée en 1964-1965 par Hohenberg, Khon et Sham, présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. Elle fournit une base théorique simple pour le calcul de la structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système d'électrons en interactions dans un potentiel extérieur, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. La DFT donne, dans une grande majorité de cas, des résultats satisfaisants, tant pour la comparaison avec l'expérience, que pour son aspect prédictif qui lui confère ainsi un intérêt supplémentaire.

De nombreuses méthodes de calcul de structures électroniques ont été développées ultérieurement avant l'avènement de la DFT. On distingue deux grandes catégories : les méthodes utilisant des paramètres expérimentaux dites semi-empiriques, et les méthodes de premiers principes ou *ab initio* basées sur la résolution d'équations mathématiques sans ajustement de paramètres. Avec l'important progrès de l'outil informatique, les méthodes *ab initio* permettent, en des temps raisonnables, de simuler et de calculer les propriétés des systèmes de plus en plus complexes.

Dans notre présent travail, et à fin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques, nous avons utilisé les codes *ab initio* suivants : FP-LAPW. Dans ce qui suit, nous allons rapporter les principaux points sur lesquels reposent ces codes, à savoir les approximations fondamentales associées à la DFT, qui est à la base de nos calculs.

I.2 L'équation de Schrödinger

En théorie quantique, un système constitue d'un ensemble de particules (électrons et noyaux) est décrit par la fonction d'onde Ψ qui satisfait l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante : ^[1]

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

Où H est l'opérateur Hamiltonien du système, dont les valeurs propres E désignent les valeurs de l'observable énergie totale. Pour un système constitué de N_e électrons en interaction, de coordonnées d'espace $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_{N_e}$, plus N_n noyaux de charge Z , de coordonnées d'espace $\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_{N_n}$. L'opérateur Hamiltonien H s'écrit comme :

$$H = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{a=1}^{N_n} \vec{\nabla}_a^2 \right\} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (\text{I.2})$$

Les deux premiers termes de l'équation (I.2) représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, respectivement. Les trois derniers termes, représentent les interactions électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau, respectivement. Dans l'expression de l'Hamiltonien du système, les mouvements des électrons et noyaux sont couplés et leurs coordonnées respectives ne peuvent pas être traitées séparément. Le problème est celui d'un système à $(N_e + N_n)$ corps en interaction, dont la résolution analytique et rigoureuse de l'équation de Schrödinger correspondante est impossible, d'où le recours à quelques approximations.

I.3 Approximations fondamentales

I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ^[2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (I.1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est fondée sur la grande différence d'inertie des électrons et des noyaux ; par conséquent, les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux. Il s'ensuit que les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien du système donné par l'équation (I.2) peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$H = H_e + H_N \quad (I.3)$$

Où H_e et H_N désignent les Hamiltoniens électroniques et nucléaires, respectivement. Ils sont donnés par les expressions suivantes :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{a=1}^{Nn} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (I.4)$$

$$H_N = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^{Nn} \nabla_a^2 + \sum_{a=1}^{Nn} \sum_{b>a}^{Nn} \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (I.5)$$

Le mouvement des électrons est ainsi découplé de celui des noyaux et l'équation Schrödinger du système se sépare en deux équations :

Équation de Schrödinger nucléaire donnée par :

$$H_N \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) = E_N \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n) \quad (I.6)$$

Et celle correspondante au système électronique régie par:

$$H_e \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) = E_e \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (I.7)$$

La fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{Ne}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{Nn})$ du système peut s'écrire comme le produit de deux fonctions d'ondes :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) = \phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) \quad (1.8)$$

Où $\Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e})$ est celle du système électronique correspondante à une configuration des noyaux figés dans la position $R \equiv (R_1, R_2, \dots, R_{N_n})$.

À présent, le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E_e \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (1.9)$$

Même à ce stade d'approximation, la présence du terme bi-électronique associé à l'interaction des électrons rend la résolution analytique de cette équation impossible.

1.3.2 Approximation de Hartree

L'approximation introduite par Hartree ^[3] en 1928, consiste à substituer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendants, ou chaque électron évolue dans le potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (champ moyen). La fonction d'onde électronique du système est alors le produit direct des fonctions d'onde mono-électroniques $\phi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i) \quad (1.10)$$

L'Hamiltonien électronique donné par l'équation (1.4), s'écrit comme la somme des Hamiltoniens à un électron :

$$H_e \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (1.11)$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à N_e électrons est réduit à celui de la résolution de l'équation de Schrödinger à un seul électron :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H^l(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.12})$$

Où :

$$U_i(\vec{r}) = - \sum_{a=1}^{Nn} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (\text{I.13})$$

$$V_H^l(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{I.14})$$

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{N\epsilon} |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.15})$$

$U_i(\vec{r})$ est le potentiel extérieur des noyaux, $V_H^l(\vec{r})$ est le champ moyen des autres électrons appelé potentiel de Hartree, et $\rho_i(\vec{r})$ représente la densité électronique.

La fonction d'onde donnée par l'équation (I.10) est incomplète, car elle ne compte ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli ^[4]. Celui-ci a montré que pour les fermions, un spin-orbite doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des données d'espace et de spin.

I.3.3 Approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock ^[5] a montré que les équations de Hartree négligent un terme très important. C'est le terme d'échange dû à la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale qui doit se mettre par construction sous forme d'un déterminant de Slater des fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\Psi_s(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.16})$$

Où $\vec{r}$ et $\vec{\sigma}$ sont les variables d'espace et de spin, respectivement.

Ecrite sous cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons.

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.17})$$

Où $V_x(\vec{r})$ est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock, définit par son action sur une fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$:

$$V_x(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{Ne} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \quad (I.18)$$

Les équations de Hartree-Fock constituent un système d'équations intégral-différentielles couplées, qui ne peuvent être résolues que de manière auto-cohérente. Cette méthode consiste à débiter avec un jeu de spin-orbitales d'essai $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{Ne}$ dans les équations de Hartree-Fock. Ce qui nous donne un nouveau jeu de spin-orbitales, avec lesquelles nous répétons le même processus jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus, à une précision près, fixée par l'opérateur.

Il faut signaler que le caractère non-local du potentiel d'échange introduit par Fock rend la résolution numérique des équations de Hartree-Fock compliquée.

I.3.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater (méthode X_α)

Pour s'affranchir de l'obstacle inhérent au caractère non local du potentiel d'échange et résoudre les équations de Hartree-Fock (HF), Slater ^[6] proposa d'écrire le potentiel d'échange V_x pour un gaz d'électron homogène de densité $\rho(\vec{r})$, sous la forme locale suivante :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left[\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right]^{1/3} \quad (I.19)$$

Où α est un paramètre ajustable sans dimension.

Cette méthode est connue sous le nom de la méthode V_α . La forme simple et locale du potentiel d'échange permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques réels avec des temps de calculs raisonnables. Mais, ce choix intuitif conduit à des résultats qualitativement acceptables, qui restent néanmoins quantitativement loin de la réalité.

La méthode V_α ignore les corrélations électroniques, car en réalité les électrons interagissent mutuellement de manière beaucoup plus complexe. Selon Wigner ^[7], les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie supplémentaire en plus du terme d'échange introduit par Fock, c'est le terme d'énergie de corrélation E_{cor} (énergie négative).

L'énergie d'échange et de corrélation est la somme du terme d'échange E_x introduit par Fock et l'énergie de corrélation E_{cor} . Cette énergie, notée E_{xc} , est la différence entre l'énergie totale E_{ex} et l'énergie totale de Hartree E_H ^[7].

I.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité constitue une autre alternative à la formulation du problème à N corps. Son origine remonte aux travaux originaux de Thomas ^[8] et Fermi ^[9]. Ces derniers ont postulé que les propriétés électroniques d'un système d'électrons en interaction peuvent être décrites en terme d'une fonctionnelle de la densité électronique. Mais, ce n'est qu'en 1964 que Hohenberg et Kohn ^[10] ont donné la première véritable formulation rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.4.1 Approche de Thomas et Fermi

Dans le modèle de Thomas ^[8] et Fermi ^[9], un système dont la densité électronique n'est pas uniforme mais qui varie lentement, est subdivisé en petites régions dans l'espace des phases. Dans chaque cellule, les électrons ont un comportement identique évoluant dans un potentiel effectif $v_{eff}(\vec{r})$, donné par l'équation suivante :

$$V_x(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.20)$$

Le modèle de Thomas et Fermi constitue une théorie primitive de la fonctionnelle de la densité, du fait que les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées uniquement en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.21)$$

Le premier représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction de densité $\rho(\vec{r})$. Le second terme décrit l'énergie d'une densité électrique $\rho(\vec{r})$ dans un potentiel électrostatique externe V_{ext} . Enfin, le troisième terme correspond à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron.

Le modèle de Thomas et Fermi introduit une fonction erronée de l'énergie cinétique, de plus, ce modèle dans sa version originale, ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation. Cependant, elle a le mérite d'apporter une idée originale qui donnera en 1964, naissance à l'actuelle théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.4.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn ^[10] ont repris le modèle de Thomas et Fermi, selon lequel des propriétés électroniques d'un système en interaction sont déterminées par la densité électronique, et ils ont montré qu'il existe une unique fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ associée au principe variationnel.

Ainsi, la théorie de la fonctionnelle de la densité est fondée sur deux théorèmes mathématiquement rigoureux ^[10], le premier dit d'existence et le second dit variationnel.

I.4.2.1 Théorème 1

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique non dégénéré en interaction dans un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, ne dépendent que de la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ en chaque point $\vec{r}$.

A l'état fondamental, l'énergie totale d'un système poly-électronique en interaction s'exprime comme une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int v_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r \quad (I.22)$$

avec:

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (I.23)$$

Où $F[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle donnée par la somme des énergies cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système d'électron en interaction et de terme d'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$.

I.4.2.2 Théorème 2

La fonctionnelle de l'énergie totale $E[\rho(\vec{r})]$ du système poly-électronique est minimale lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ coïncide avec celle de l'état fondamental.

Nous appliquons le principe variationnel à l'énergie totale de l'état fondamental non dégénéré $E[\rho(\vec{r})]$, avec la densité électronique $\rho(\vec{r})$ comme variable variationnelle :

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} = \mu \quad (I.24)$$

Où μ est une constante de Lagrange qui impose la contrainte relative à la conservation du nombre de particules :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = Ne \quad (1.25)$$

Nous obtenons l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (1.26)$$

La résolution de cette équation nécessite la connaissance de la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$. C'est ce que ne donnent pas les théorèmes de Hohenberg et Khon.

I.4.3 Equations de Kohn et Sham

Afin de déterminer la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$, Kohn et Sham ^[11] ont proposé de remplacer le terme d'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ du système réel d'électrons en interaction par le terme d'énergie cinétique $T_0[\rho(\vec{r})]$ d'un système fictif (système de Kohn-Sham) d'électrons sans interaction mais de même densité $\rho(\vec{r})$ que le système réel. Ils ont proposé d'écrire l'énergie totale du système réel dans un potentiel extérieur V_{ext} sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.27)$$

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle tient compte des effets d'échange et de corrélation, comme elle tient compte de l'erreur due au remplacement de $T[\rho(\vec{r})]$ par $T_0[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee} - \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.28)$$

Nous avons donc:

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}\rho(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (1.29)$$

Nous poserons :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{d(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (1.30)$$

Le système poly-électronique en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , est remplacé par système fictif sans interaction dans un champ effectif V_{eff} . L'équation (I.26) est remplacée par celle qui suit :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (I.31)$$

La fonction d'onde électronique du système peut s'écrire comme le produit des fonctions d'ondes mono-électroniques, qui sont obtenues en résolvant le système d'équations auto-cohérentes et de Kohn et Sham suivant :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (I.32)$$

avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (I.33)$$

Les équations de Kohn et Sham se généralisent aux systèmes magnétiques non relativistes de spin polarisé ($\uparrow$ et $\downarrow$) ; elles s'écrivent sous la forme suivante :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})]\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow\downarrow} \phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) \quad (I.34)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (I.35)$$

Où $\rho^{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho^{\downarrow}(\vec{r})$ représentent respectivement, les densités des électrons de spin $\uparrow$ et spin $\downarrow$.

La méthode de Kohn et Sham donne des solutions exactes du problème à N_e électrons en interaction si la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est connue. Il est donc nécessaire de proposer une expression explicite pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

I.4.4 Approximation de la densité locale L(S)DA

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) (LDA), introduite par de Kohn et Sham, repose sur l'hypothèse prédisant que la densité électronique

d'un système non homogène peut être considérée comme étant localement constante. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d^3r + \int |\nabla \rho(\vec{r})|^2 \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d^3r \quad (1.36)$$

Où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

La LDA consiste à négliger les termes en gradient $\nabla \rho(\vec{r})$ au premier ordre ainsi que d'ordre supérieur, d'où l'on a :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.37)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par l'expression suivante :

$$v_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.38)$$

La LDA généralisée aux systèmes magnétiques de spins polarisés ($\uparrow$ et $\downarrow$), connue sous le nom de LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange et de corrélation est donnée par les équations suivantes :

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.39)$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (1.40)$$

$$v_{xc}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.41)$$

Il existe différentes expressions du potentiel d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons homogène, qui peuvent être utilisées en LDA et LSDA. Les plus fréquentes sont les paramétrisations de Hedin et Lundqvist ^[12], Von Barth et Hedin ^[13], Janak ^[14], Ceperly et Alder ^[15], ainsi que les paramétrisations de Perdew et Zunger ^[16], Vosko, Wilk et Nusair ^[17].

La L(S)DA est une approximation pratique dans les calculs numériques. Elle donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité varie lentement. Cependant, cette approximation surestime les énergies de liaison des molécules, donc raccourcit les distances

de liaison, comme elle sous-estime les barrières de potentiel (gap) dans les semi-conducteurs et les isolants. Des travaux visant à améliorer l'approximation de la densité locale ont été entrepris et ont donné naissance à une nouvelle génération de fonctionnelles d'échange et de corrélation.

I.4.5 Approximation LSDA+U

Par sa construction, il est clair que la LSDA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes dont la densité électronique est presque homogène comme les métaux alcalins. Ce n'est pas le cas pour des composés comme les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition et de terres rares pour lesquels la LSDA est insuffisante. La LSDA ne prend pas compte des effets de corrélation existant dans les couches $3d$ (métaux de transition) et $4f$ (terres rares) partiellement remplies. Dans ces systèmes, une modification de la LSDA est nécessaire. Pour ce faire, on ajoute aux fonctionnelles de la LSDA l'interaction coulombienne de type Hubbard. Ce terme est ajouté au potentiel d'échange-corrélation des électrons des couches d et f incomplètes.

Le modèle d'Hubbard est l'un des modèles les plus répandus en physique d'électrons fortement corrélés. Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En dépit de cette simplicité structurelle, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très particulières, par exemple à une dimension ^[18]. Depuis son introduction par Hubbard jusqu'à nos jours, ce terme représente un modèle robuste pour la recherche de nouvelles méthodes à N corps. Alors, nous devons expliquer le lien entre le problème électronique dans un solide réaliste et le modèle d'Hubbard.

Ce paramètre de Hubbard ^[19, 20] est ajouté à l'Hamiltonien de *Kohn-Sham* :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{I.42})$$

Où :

E_U : ajouté au terme d'échange et de corrélation E_{xc} de la DFT.

n_i : Le nombre d'occupation des orbitales $i = \{m_i, \sigma\}$ dans l'état l .

A l'origine, cette méthode est connue sous le nom LDA+U, et fut développée pour rendre compte aussi du caractère isolant dans les isolants de Mott.

I.4.6 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La densité électronique d'un système n'est non seulement pas uniforme, mais aussi peut varier rapidement dans l'espace. La manière la plus logique d'améliorer la LDA est d'exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Une première idée consiste à tenir complètement du terme en gradient dans le développement de la fonctionnelle d'échange et de corrélation proposée par Kohn et Sham. Cette approximation est connue sous le nom de l'expansion du gradient (GEA) (Generalized Expansion Approximation) :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GEA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + \int B_{xc}(\rho(\vec{r})) \mathcal{X}^2 d\vec{r} \quad (I.43)$$

Où: $\mathcal{X}|\nabla\rho(\vec{r})|/\rho^{4/3}(\vec{r})$ est une variable sans dimension appelée gradient réduit de la densité.

La GEA donne de bons résultats pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Mais, pour les systèmes dont la densité électronique varie fortement, cette approximation s'avère moins bonne que la LDA. L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation) consiste à écrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation sous la même forme que la LDA, mais avec une densité d'énergie d'échange et de corrélation qui est fonction de la densité électronique et du module de son gradient :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (I.44)$$

La GGA permet de corriger les insuffisances de la LDA et peut s'avérer plus efficace dans de nombreux cas. En effet, elle donne de meilleurs résultats pour les énergies d'estivation des réactions chimiques ^[21-23]. Elle est plus, mieux appropriée que la LDA pour décrire les énergies de liaisons des molécules ^[24, 25] et des solides ^[26- 28]. De nombreuses paramétrisations ont été proposées tant pour l'échange que pour la corrélation telles que : Langreth et Perdew ^[29], Langreth et Mehl ^[30], Huand et Langret ^[31], Perdew ^[32], Perdew et Wang ^[33], Becke ^[34], Perdew, Wang et Becke ^[35] et Perdew, Burk et Ernzerhf ^[36] (PBE). Avec l'approximation GGA-PBE, on obtient des résultats de calcul corrects pour les matériaux de transition et une meilleure description de leurs propriétés magnétiques ^[37, 38, 39].

I.5 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de *Kohn-Sham* (KS) :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum c_{ji} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{I.45})$$

Où les $\Phi_j(\mathbf{r})$: sont les fonctions de base et les c_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* (KS) revient à déterminer les coefficients c_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (Figure I.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{I.46})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.45). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{l+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^l + \alpha\rho_{out}^l \quad (\text{I.47})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

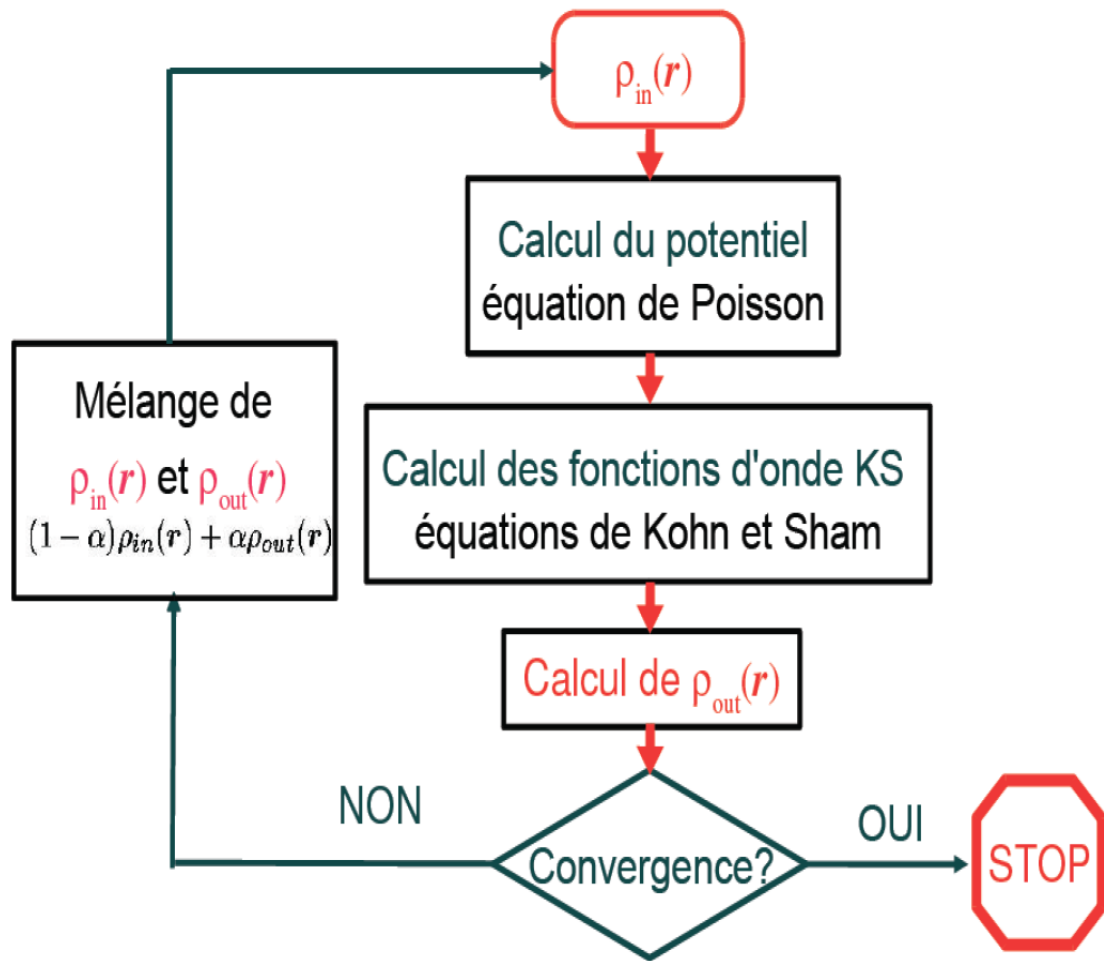


Figure (I.1) : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.6. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

I.6.1 Introduction

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques et magnétiques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

✓ Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).

✓ Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires

✓ Les méthodes *ab-initio* (ou de premiers-principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui ne sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées méthodes de premiers principes, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

✓ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) ^[40, 41] utilisables, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.

✓ Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) ^[41, 42] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.

✓ Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) ^[43] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) ^[44, 45], applicables à une plus grande variété de matériaux.

- ✓ Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen ^[46] : Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettant de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

I.6.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater ^[47-49]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

I.6.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater exposa la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article ^[43]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{α} . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure I-2).

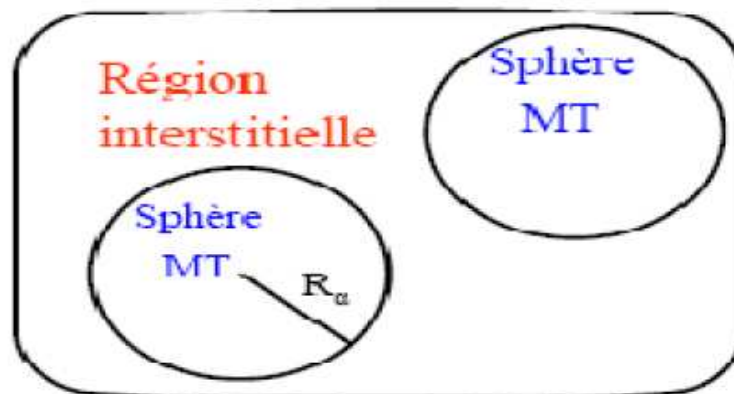


Figure I.2: Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Alors, la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (I.48)$$

Où, Ω est le volume de la cellule. $C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} : les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U_l(r)$, qui est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale, s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (I.49)$$

Où, $V(r)$ représente le potentiel muffin-tin, et E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (I.49) sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît aux limites des sphères ^[46], comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (I.50)$$

Où, U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I.50) et en l'intégrant par parties.

Slater justifia le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\Psi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients $C_{\mathbf{G}}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{\alpha})} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{g}| R_{\alpha}) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad (I.51)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de 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 (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci 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 (1.51). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde planes. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* ^[49] et par *Andersen* ^[46]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

I.6.2.2 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (1.52)$$

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

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (I.53)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$, et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (I.54)$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent de précision par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet avec un seul E_l d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui représente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et *Kubler* ^[50] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. 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_{l_1} proche de E_{l_2} ; tandis que pour

$N > 2$, les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation des dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh ^[51] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie *cutoff* des ondes planes.

I.6.2.3 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et $\tilde{U}_l$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais, cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

I.6.2.4 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l ^[46]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ ^[48, 49] et les métaux de transition ^[52, 53]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

I.6.3 La méthode LAPW+LO

Dans notre cas, le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh ^[51] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions, ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (I.55)$$

Où, les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

I.6.4 La méthode APW+lo

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par *Sjösted et al.* ^[54], nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. L'ensemble des fonctions de base de APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.56)$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (1.57)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition) ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo, et le reste avec une base LAPW ^[55].

I.6.5 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) FP-LAPW, ^[56] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin et le développe sous la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (1.58)$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (1.59)$$

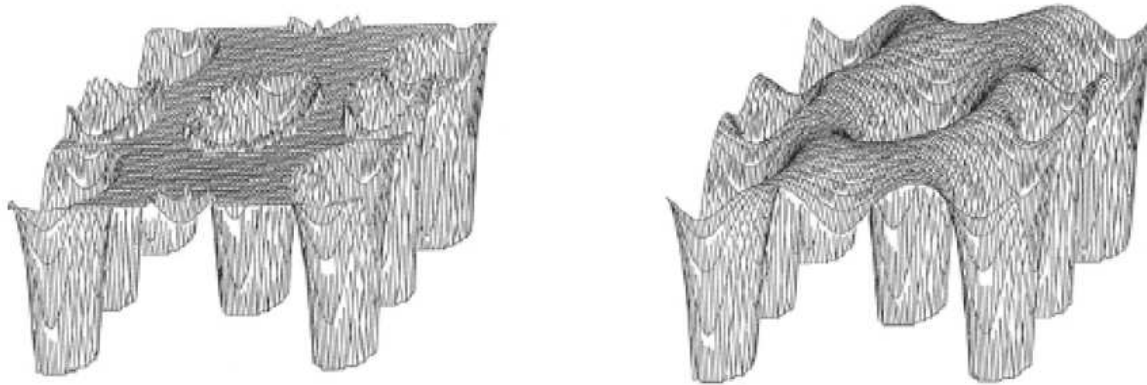
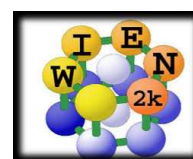


Figure I.3: (a)- Potentiel muffin-tin

(b)- Potentiel complet.

I.6.6 Le code Wien2k



La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs ^[57]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures ^[58], les minéraux ^[59], les surfaces des métaux de transition ^[60], les oxydes non ferromagnétiques ^[61], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique ^[62]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 ^[63], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k ^[64]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement par la figure (1.4). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

I.6.6.a L'initialisation :

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

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (pour assurer le non chevauchement des sphères), et de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : permet de générer les densités atomiques, et détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

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

KGEN : génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

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

I.6.6.b Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent) :

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

LAPW0: génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

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

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

LCORE: calcule les états et les densités de cœur.

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

I.6.6.c Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

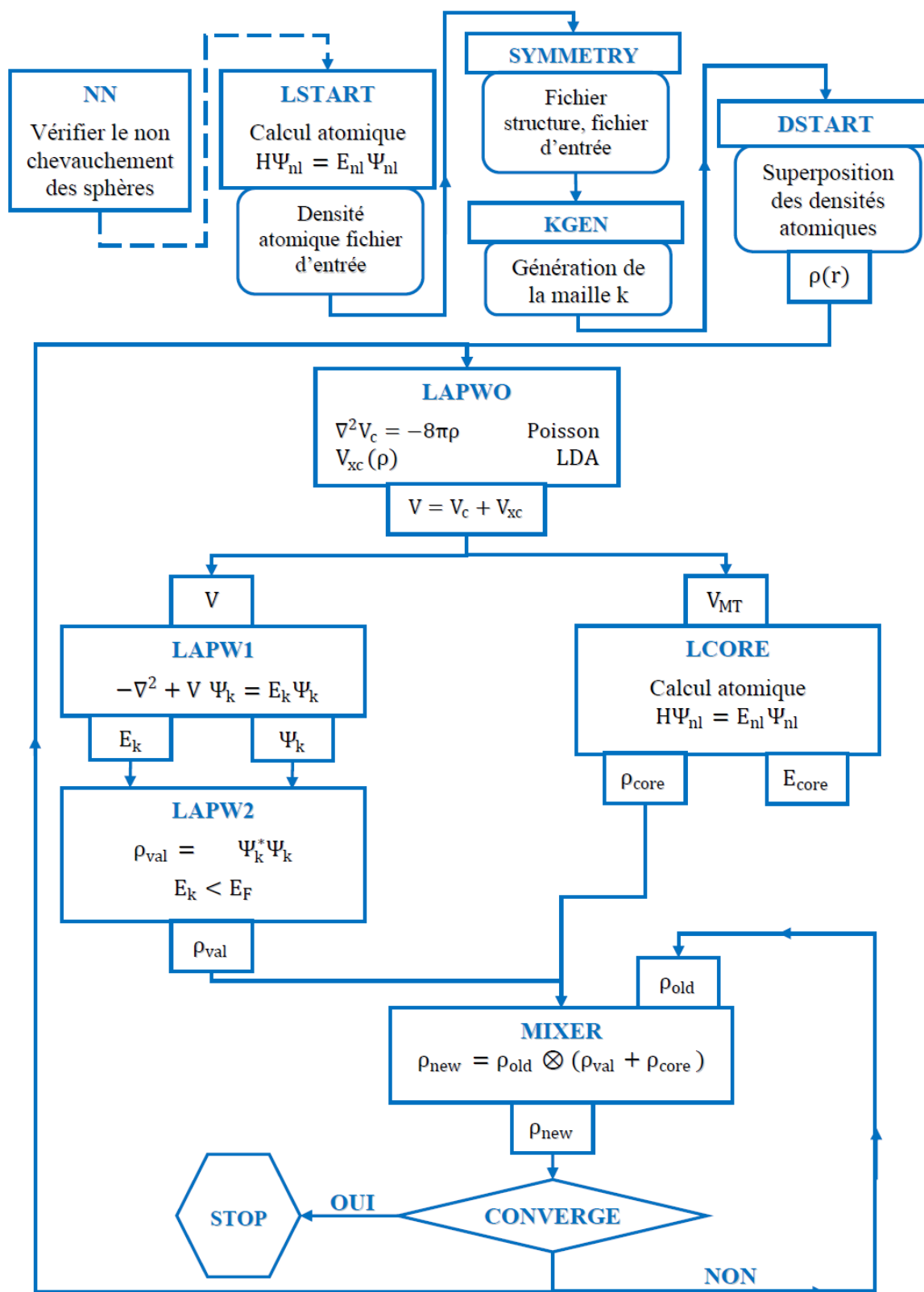


Figure I.4: L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2k)

Bibliographies

- [1] E. Schrödinger, *Annalen Der Physik*. **79** (1926) 361.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Annalen Der Physik*. **84** (1927) 457.
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24** (1928) 89.
- [4] W. Pauli, *Physical Review*. **58** (1940) 716.
- [5] V. Z. Fock, *Phys. Rev.* **61** (1930) 126.
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81** (1930) 385.
- [7] E. P. Wigner, *Trans. Faraday. Sec.* **34** (1938) 678.
- [8] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.* **23** (1928) 542.
- [9] E. Z. Fermi, *Phys. Rev.* **48** (1928) 73.
- [10] P. Hohenberg W. Kohn, *Phys. Rev. B.* **136** (1964) 864.
- [11] W. Kohn L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) 1133.
- [12] L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C.* **4** (1971) 2064.
- [13] U. Von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C.* **5** (1972) 1629.
- [14] J. F. Janak, *Phys. Rev. B.* **16** (1977) 225.
- [15] D. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 4264.
- [16] J. Perdew, A. Aunger, *Phys. Rev. B.* **23** (1981) 5048.
- [17] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *J. Can. Phys. Rev.* **58** (1980) 1200.
- [18] E. H. Lieb, F. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **20** (1968) 1445.
- [19] D. Singh and L. Nordstrom, *planes waves, pseudopotentials and the LAPW method*, second edition, Springer (2006).
- [20] V. Antonov, B. Harmonénd A. Yarekon, *Electronic structure and magneto-Optical Properties of Solids*. Kluwer Academic Publishers (2004).
- [21] D. Porezag, M. R. Perderson, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 9345.
- [22] J. Backer, M. Muir, J. zelm, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 2063.
- [23] L. Fan, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Sec.* **114** (1992) 10890.
- [24] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5612.
- [25] A. D. Becke, *J. chem. Phys.* **97** (1992) 9173.
- [26] P. H. T. Philipsen, E. J. Baerends, *Phys. Rev. B.* **54** (1996) 5326.
- [27] M. Korling, J. Haglund, *Phys. Rev. B.* **45** (1992) 13293.
- [28] A. Garcia, C. Alsasser, J. Zhu, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 9829; **47** (1993) 4150.
- [29] D. C. Langreth, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **21** (1980) 5469.

- [30] D. C. Langreth, M. J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 446.
- [31] C. D. Huand, D. C. Langreth, *Phys. Scr.* **32** (1985) 391.
- [32] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **33** (1986) 8822.
- [33] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.* **33** (1986) 8800.
- [34] A. Becke, *Phys. Rev. A.* **38** (1988) 3098.
- [35] J. P. Perdew, Y. Wang, K. Burke, *Phys. Rev. B.* **57** (1996) 16533.
- [36] J. P. Perdew, K. Burke, M. Emzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 1396.
- [37] T. Asada, K. Terakure, *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 13599.
- [38] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B.* **40** (1989) 1997.
- [39] V. ozolins, M. Kurling, *Phys. Rev. B.* **48** (1993) 18304.
- [40] F. Bloch, *Z. Phys.* **52** (1928) 555.
- [41] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [42] C. Herring, *Phys. Rev.* **57** (1940) 1169.
- [43] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51** (1937) 846.
- [44] J. Korringa, *Physica.* **13** (1947) 392.
- [45] F. S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124** (1961) 1786.
- [46] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B.* **12** (1975) 3060.
- [47] D. Singh, *Phys. Rev. B.* **43** (1991) 6388.
- [48] D. J. Singh, *Phys. Rev. B.* **44** (1991) 7451.
- [49] S. Goedecker, K. Maschke, *Phys. Rev. B.* **42** (1990) 8858.
- [50] T. Takeda, J. Kubler, *J. Phys. F.* **5** (1979) 661.
- [51] D. Singh, *Phys. Rev. B.* **43** (1991) 6388.
- [52] D. J. Singh, H. Krakauer, *Phys. Rev. B.* **43** (1991) 1441.
- [53] D. J. Singh, K. Schwarz, P. Blaha, *Phys. Rev. B.* **46** (1992) 5849.
- [54] E. Sjösted, L. Nordström, D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114** (2000) 15.
- [55] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted, L. Nordström, *Phys. Rev. B.* **64** (2001) 195134.
- [56] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212** (1979) 662.
- [57] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, (1993).
- [58] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B.* **42** (1990) 2051.
- [59] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, *Am. Mineralogist.* **81** (1996) 545.
- [60] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1387.
- [61] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R.

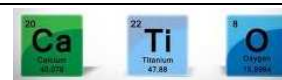
Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1038.

^[62] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 3545.

^[63] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, Computer Code WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).

^[64] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn.University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

Généralités



II. Matériaux à structure pérovskite

II.1 Introduction

Les pérovskites tirent leur nom de la structure d'oxyde de calcium et de titane (CaTiO_3) qui a été découverte pour la première fois en Russie par Gustav Rose en 1839 et porte le nom d'un noble et minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Von Perovski (1792–1856). ^[1]

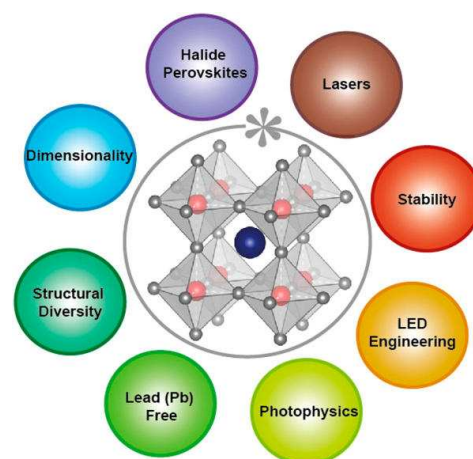
Généralement, les pérovskites ont la formule générale ABX_3 où, A et B sont deux cations de tailles très différentes et X est un anion qui se lie aux deux ^[2]. X est souvent de l'oxygène mais aussi d'autres gros ions tels que les halogénures, les sulfures et les nitrures sont possibles. Les structures pérovskites existent sous différentes formes telles que: la pérovskite ABO_3 (ex: BaTiO_3 , CaTiO_3), la pérovskite en couches A_2BO_4 (ex: Sr_2RuO_4 , K_2NiF_4), la double pérovskite $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ (ex: $\text{Ba}_2\text{TiRuO}_6$) et la triple pérovskite $\text{A}_2\text{A}'\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$ (ex: $\text{La}_2\text{SrCo}_2\text{FeO}_9$), etc ^[3-5].

Un grand nombre d'oxydes de type pérovskite ont été étudiés en raison de leurs propriétés intéressantes comme la supraconductivité ^[6], la transition isolant-métal ^[7], les caractéristiques de conduction ionique ^[8], les propriétés diélectriques et la ferroélectricité ^[9]. La pérovskite est l'une des structures les plus fréquemment rencontrées en physique du solide, et elle contient la plupart des ions métalliques du tableau périodique avec un nombre important d'anions différents. Au cours des dernières années, de nombreuses recherches expérimentales et théoriques ont été consacrées à l'étude des solides pérovskites typiquement ABO_3 .

Ces solides gagnent actuellement une importance considérable dans le domaine de la céramique électrique ^[10], des réfractaires ^[11], de la géophysique ^[12], de la science des matériaux ^[13], de l'astrophysique ^[14], des accélérateurs de particules ^[15], des réacteurs à fission-fusion ^[16, 17], catalyse hétérogène ^[18], environnement ^[19] etc. Les oxydes à structure pérovskite peuvent accepter des substitutions considérables dans un ou les deux sites cationiques (c'est-à-dire les sites A et B) tout en conservant leurs structures cristallines d'origine. Une telle caractéristique permet l'adaptation chimique des matériaux via le remplacement partiel des sites cationiques par des ions métalliques étrangers, modifiant ainsi leurs propriétés structurales, microstructurales, électriques et magnétiques ^[20-22]. Les oxydes de type pérovskite ont trouvé de nombreuses applications en physique et en chimie.

Les propriétés physicochimiques de ces matériaux dépendent de la structure cristalline, du défaut de réseau, du plan de réseau exposé, de la morphologie de la surface, de la taille des particules et de la surface spécifique ainsi que de la structure des pores [23-26]. Jusqu'à présent, un grand nombre d'oxydes de type pérovskite ont été générés et étudiés pour clarifier leurs propriétés physico-chimiques. La pérovskite cubique est appelée la pérovskite idéale. Cette classe de matériaux a un grand potentiel pour une variété d'applications de dispositifs en raison de leurs structures cristallines simples et de leurs propriétés ferroélectriques et diélectriques uniques. En tant que l'un des minéraux les plus abondants et les plus étudiés, les solides pérovskites sont largement étudiés en tant que matériaux candidats pour les matériaux de substrat [27, 28].

Récemment, les céramiques à structure pérovskite (ABO_3 , où A et B sont deux cations) sont devenues l'un des matériaux mondiaux en raison de leurs propriétés particulières, comme les propriétés ferroélectriques [29], thermoélectriques [30], pyroélectriques [31], diélectriques [32] et optiques [33]. En fonction de ces propriétés particulières, les céramiques pérovskites ont plusieurs applications intéressantes, telles que les mémoires à accès aléatoire [34], les dispositifs micro-ondes accordables [35], les condensateurs [36], les affichages [37], les dispositifs piézoélectriques [38], les capteurs [39], les actionneurs [40], transducteurs et communications sans fil [41, 44].



II.2 Structure Pérovskite

Environ 90% des éléments naturels métalliques du tableau périodique sont connus pour être stables dans une structure oxyde de type pérovskite ABO_3 . Les arrangements atomiques dans cette structure ont été trouvés pour la première fois pour la pérovskite $CaTiO_3$. La **Figure 2.1** montre les espèces du composé $CaTiO_3$ d'origine naturelle. La plupart des oxydes de type ABO_3 cristallisent dans la structure relativement simple de la pérovskite $CaTiO_3$ ou dans une structure étroitement liée à celle-ci. Cette structure cubique simple a conservé le nom de pérovskite, même si le composé ternaire $CaTiO_3$ a été déterminé plus tard par Megaw au Royaume-Uni [45]; Et confirmé peu de temps après avec les travaux de Miyake et Ueda (1946). Les pérovskites ont un éclat sub-métallique à métallique, une strie incolore,

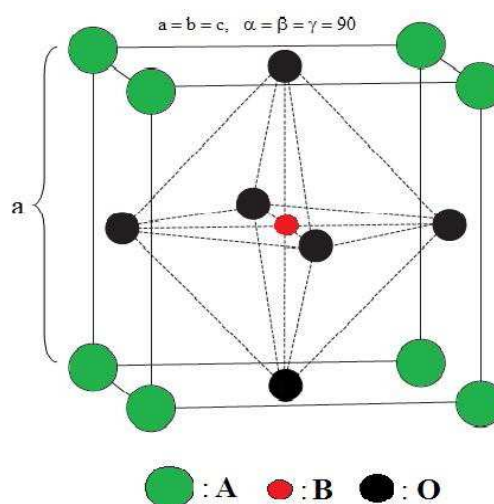
une structure en forme de cube avec un clivage imparfait et une ténacité fragile. Les couleurs incluent le marron, le gris, le noir, l'orange au jaune.



Figure 2.1. Espèces minérales pérovskite (CaTiO_3) avec Lev Aleksevich von Perovski

La structure pérovskite a la formule générale ABO_3 où A et B sont des cations de taille différente et O est l'anion. Le cation du site A est légèrement plus grand que le cation B. L'atome B a un numéro de coordination 6 fois et l'atome A a un nombre de coordination 12 fois, comme illustré sur la **Figure 2.2**.

Figure 2.2. Structure cristalline d'une structure de pérovskite typique



En général, les cations A bivalents sont coordonnés 12 fois par les anions oxygène et se trouvent dans les coins du cube à la position des coins (0, 0, 0). Les cations B tétravalents se trouvent dans l'octaédrique d'oxygène, occupe la position centrale du corps ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Les atomes d'oxygène sont au centre de la face du réseau cubique à la position ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$). La structure est généralement visualisée comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 à

coins réguliers. Le nombre de coordination d'un atome A est 12. La structure d'une pérovskite idéale montre qu'elle est un réseau d'octaèdres BO_6 partagés en coin où tous les angles B-O-B sont de 180° . La distorsion structurale dans la pérovskite peut être détectée par le rapport de la taille ionique A et B et de la configuration électronique des ions métalliques. Généralement, deux types de distorsion structurale sont observés dans la pérovskite, le premier concerne le décentrage de l'ion B dans l'octaèdre BO_6 et le second est l'inclinaison de l'octaèdre BO_6 .

Les critères de prédiction pour l'identification de la formabilité de la structure pérovskite peuvent être estimés en calculant le facteur de tolérance (t) suggéré par Goldschmidt comme ^[46],

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

où, r_A et r_B sont les rayons ioniques des cations A et B et r_O est le rayon ionique de l'anion oxygène (en unité Å).

Lorsque $t < 1$ donne lieu à un mode d'inclinaison et lorsque $t > 1$, il montre un décentrage du cation B plus petit qui provoque l'inclinaison de l'octaèdre BO_6 . Le décentrage se produit principalement en raison d'un ion A plus grand et d'un ion B plus petit, ce qui conduit à la contraction de l'octaèdre BO_6 . L'octaèdre BO_6 provoque la formation d'une cavité où l'ion B s'incline mieux ^[47]. Au fil des années, il a été constaté que très peu d'oxydes de type pérovskite ont la structure cubique simple à température ambiante, mais beaucoup adoptent cette structure idéale à une température plus élevée. La structure idéale de type pérovskite est cubique avec le groupe d'espace Pm-3m ^[48].

II.3 Classification des pérovskites

La flexibilité de la structure cristalline de la pérovskite ABO_3 et sa capacité à accueillir une large gamme de cations avec différents états d'oxydation ainsi que des lacunes de cations ou d'anions sont à l'origine d'une grande variété de composés à base de pérovskite avec une large gamme de propriétés physiques. Les phases d'oxyde ont été principalement divisées en deux types, le type ternaire ABO_3 et leurs solutions solides et les composés de type complexe plus récents $(\text{AB}'_x\text{B}''_y)\text{O}_3$ où B 'et B' 'sont deux éléments différents dans des états d'oxydation différents et $x+y = 1$. Les oxydes ternaires sur la base des états d'oxydation peuvent être classés en $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$, $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ et en espèces déficientes en oxygène et cation ^[49, 50]. La classification détaillée est indiquée dans l'organigramme ci-dessous **Figure 2.3**.

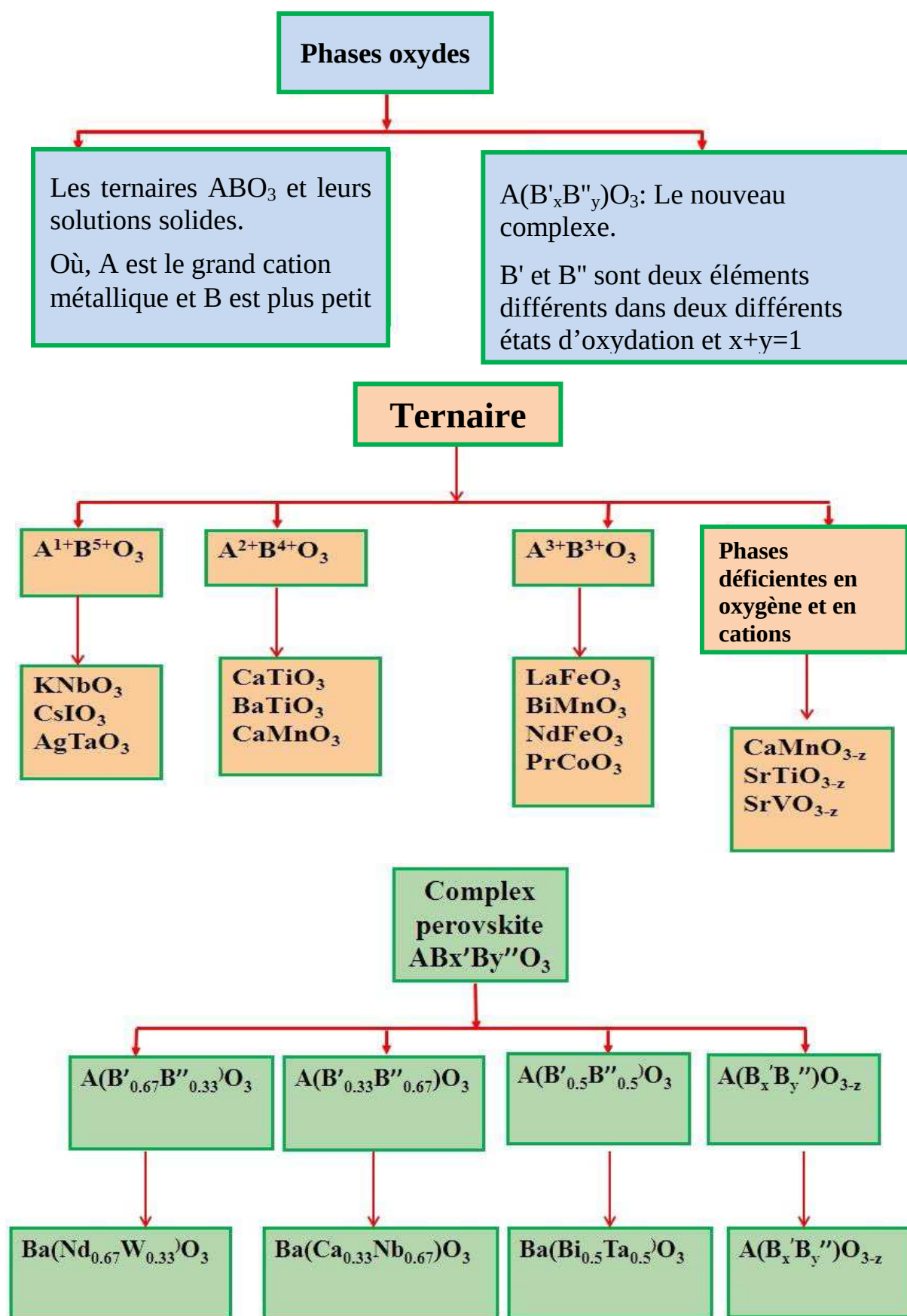


Figure 2.3. Classification de la structure de la pérovskite

Les composés complexes de type pérovskite, $A(B'_x B''_y)O_3$ peuvent être divisés en composés qui contiennent deux fois plus d'élément d'état de valence inférieur qu'un élément d'état de valence supérieur, $A(B'_{0.67} B''_{0.33})O_3$, ceux qui contiennent deux fois plus de l'élément d'état de valence supérieur que l'élément d'état de valence inférieur, $A(B'_{0.33} B''_{0.67})O_3$, ceux qui contiennent les deux éléments B en quantités égales, $A(B'_{0.5} B''_{0.5})O_3$ et phases déficientes en oxygène $A(B'_x B''_y)O_{3-z}$.

Les valences des cations A et B sont généralement proches de $2+$ et $4+$, respectivement, mais dans certains cas particuliers, leurs valences peuvent être $3+$ et $3+$ si le cation B^{3+} a une coordination six. La variation de valence à la position du cation A peut provoquer une distorsion ou un déplacement du réseau d'anions oxygène, entraînant le flambage des 4 couches (AO_3). Ce flambage (torsion) peut entraîner une distorsion des octaèdres avec des cations B aux centres. Le cation B doit avoir la flexibilité de tolérer cet effet, et les éléments de métaux de transition sont les candidats pour remplir la position du cation B en raison de sa valence multiple ou des configurations électroniques spéciales $3d$ et $4d$. C'est la raison pour laquelle les oxydes de métaux de transition ont des structures de type pérovskite, et ils ont généralement des propriétés physiques importantes. Les phases déficientes en oxygène et en cations seront considérées comme celles qui contiennent des lacunes considérables et non comme les phases qui ne sont que légèrement non stœchiométriques. Beaucoup d'entre eux contiennent des ions B d'un élément dans deux valences indiquées et ne doivent pas être confondus avec les composés complexes de pérovskite qui contiennent différents éléments dans différents états de valence [51, 52].

II.4 Etat électronique

II.4.1. Effet du champ cristallin

Selon le degré d'oxydation du cation occupant le site A (2, 3 ou 4), le manganèse aura un degré d'oxydation (4), (3) ou (2), respectivement. L'ion manganèse Mn^{3+} possède une configuration électronique $3d^4$, alors que la configuration de l'ion Mn^{4+} est $3d^3$. En raison d'un fort couplage magnétique de Hund (J_H) entre les moments de spins portés par les électrons de chaque orbitale ($J_H \approx 2 \sim 3$ eV), les ions manganèses sont dans une configuration de haut spin (Figure 2.4.a).

Inséré dans un complexe octaédrique, l'ion Mn subit le champ électrostatique de son environnement d'oxygène local (champ cristallin), de symétrie octaédrique (on s'arrête dans l'évaluation du champ cristallin aux premiers voisins). Cette symétrie du champ cristallin lève la dégénérescence de l'orbitale d^3 (Figure 2.4.b): les niveaux électroniques de l'ion libre sont

éclatés en un sous niveau t_{2g} triplement dégénéré (orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et un sous niveau e_g doublement dégénéré (orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$). D'autre part, les orbitales atomiques sont fortement hybridées avec les niveaux $2p$ des oxygènes. On doit alors considérer qu'elles forment des bandes liantes et anti-liantes de caractère e_g et t_{2g} séparées par un gap d'énergie légèrement inférieur à la répulsion de Hund J_H . On peut alors considérer que le Mn est dans une configuration de haut spin. Les bandes e_g ou t_{2g} doivent alors être considérées comme des bandes complètement polarisées en spin. La bande t_{2g} est pleine pour les deux types d'ions Mn. Elle constitue la bande de valence des composés $D^{2+}MnO_3$ ne contenant formellement que des ions Mn^{4+} , ces derniers sont donc isolants (**Figure 2.4.b**). Les composés du type $R^{3+}MnO_3$ constitués formellement d'ions Mn^{3+} ont au contraire une bande de valence (la bande e_g cette fois-ci) à demi-remplie. Nous allons dans le paragraphe suivant discuter leur conduction.

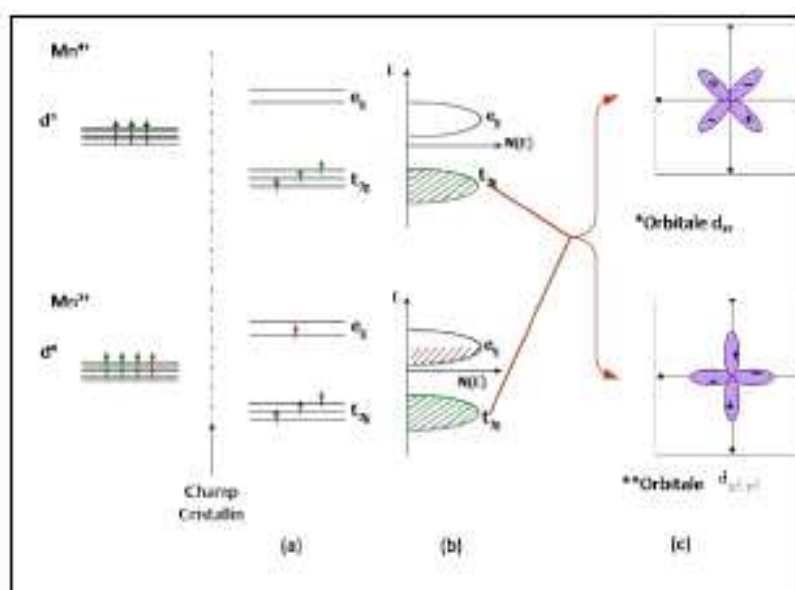


Figure 2.4. (a) Eclatement du niveau d par le champ cristallin octaédrique des ions Mn^{4+} et Mn^{3+} en un niveau de plus haute énergie e_g . (b) Représentation des densités d'état des deux ions. L'ion Mn^{3+} présente une bande e_g à demi-remplie. (c) Diagramme des fonctions d'ondes : * Orbital d_{xy} ; ** Orbital d_{z^2-r} .

II.4.2. Effet Jahn-Teller

Jahn et Teller ont énoncé en 1937 leur théorie: “Toute molécule non linéaire dans un état électronique dégénéré se déforme de manière à diminuer sa symétrie, lever sa dégénérescence et minimiser son énergie” [53]. En effet la répartition des orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ sur le niveau électronique e_g est dissymétrique dans le cas de l’ion Mn^{3+} . C’est l’effet Jahn-Teller (**Figure 2.5**).

Dans ce cas l’orbitale e_g est occupé par un seul électron ce qui conduit à une lacune électronique sur les orbitales d_z^2 ou l-orbitale $d_{x^2-y^2}$. Deux types de configuration d’énergie équivalentes se présentent ($d_z^1 d_{x^2-y^2}^2$ ou $d_z^2 d_{x^2-y^2}^1$), les électrons passent donc librement d’une orbitale à l’autre. Selon Jahn-Teller cet état est métastable, il évolue vers une configuration plus stable. Cette évolution est accompagnée d’une :

♦ Déformation de l’octaèdre ce qui entraîne une variation du champ cristallin. Le niveau e_g s’éclate en deux sous niveaux distincts de différentes énergies :

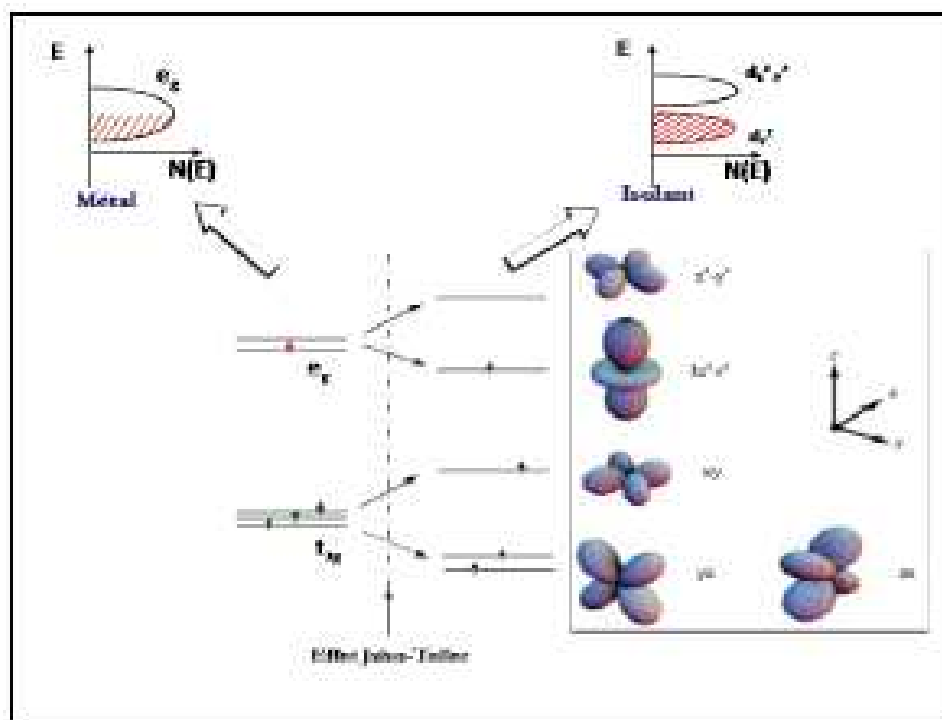


Figure 2.5: Levée de dégénérescence de l’orbitale e_g d’un ion Mn^{3+} par effet Jahn-Teller abaissant la symétrie locale de l’octaèdre MnO_6 . Cet effet s’accompagne de l’ouverture d’un gap dans la bande de conduction e_g .

* Configuration $d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^2$: dans ce cas tout au long de l'axe z les anions sont plus éloignés de la charge du cation Mn que les anions orientés suivant les axes x et y.

* Configuration $d_z^2 d_{x^2-y^2}^1$: dans ce cas c'est l'orbitale $d_{x^2-y^2}^2$ qui est occupée ce qui entraîne un rapprochement des anions suivant l'axe z et un éloignement équatorial des anions.

♦ Formation d'une bande interdite au niveau de Fermi conduisant à une localisation de charge.

II.5. Couplage magnétique

Si l'on considère la structure pérovskite, on observe que les ions Mn sont assez éloignés les uns des autres, avec la présence entre deux atomes de manganèse d'un atome d'oxygène. Le couplage magnétique entre les atomes de manganèse s'effectue donc par l'intermédiaire de l'oxygène. Cela a été décrit par Zener [54, 55] sous le terme de double échange alors que le couplage magnétique de super-échange a été décrit par Anderson [56-58] et Goodenough [59, 60]. Avec cette approche, on est en mesure de prévoir le type de couplage suivant les configurations électroniques et l'hybridation des orbitales des ions magnétiques (existence d'électrons non appariés) et non magnétiques.

Ces interactions d'échange sont décrites par un hamiltonien de type Heisenberg de la forme :

$$H = -2 \sum_{ij} J_{ij} \sum_{i \geq j} S_i \cdot S_j$$

Avec S_i et S_j qui représentent les spins localisés sur les sites i et j , et J_{ij} l'intégrale d'échange entre ces spins. Lorsque J_{ij} est positif, cela est associé à un couplage ferromagnétique, alors que si l'intégrale d'échange est négative, on l'associe à un couplage de type antiferromagnétique.

En général, deux types d'interaction sont à considérer au niveau de l'intégrale d'échange J_{ij} , à savoir les interactions cation-cation et cation-anion-cation. Le recouvrement des orbitales entre cations étant faible du fait de la présence de l'atome d'oxygène. On étudiera principalement les interactions cation-anion-cation, qui correspondent au modèle de super-échange détaillé par Goodenough [60].

II.5.1. Le modèle du super-échange

Le mécanisme de "super-échange" a été proposé pour la première fois par Kramers et rediscuté par la suite par Anderson ^[61]. L'une des conditions de ce mécanisme est le caractère ionique des composés, c'est à dire, dans le cas des manganites, l'existence de cations Mn^{4+} et Mn^{3+} (le dernier présentant une distorsion du type *Jahn-Teller*) et d'anions O^{2-} . L'idée fondamentale de ce mécanisme, est le mélange des états excités avec l'état fondamental d'un système contenant des cations séparés par un anion. Les états excités sont obtenus en transférant un électron depuis l'une des orbitales $2p$ de l'oxygène vers une orbitale vide ou demi remplie des cations. Avec ce modèle on peut prévoir, en fonction du remplissage des orbitales d cationiques, situées de part et d'autre de l'ion oxygène, la nature des interactions magnétiques entre ces cations. Des études ultérieures effectuées par Wollan et Koehler ^[62] dans le système $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, ont montré que le modèle de super-échange proposé par Kramers et Anderson ne permettait pas d'expliquer tous les résultats obtenus expérimentalement, notamment la diversité des structures magnétiques observées par diffraction des neutrons.

Goodenough a observé que si l'on introduit une composante due au caractère covalent des liaisons, il est possible d'expliquer certaines propriétés observées dans les spinelles ^[63], comme par exemple la distorsion quadratique que certaines d'entre elles subissent, ou encore leurs propriétés magnétiques, qui ne pouvaient être expliquées en considérant une image purement ionique. Il a ensuite appliqué cette idée dans le cas des composés de structure pérovskite, notamment celui des manganites ^[64], en faisant une distinction entre les différents types de liaisons susceptibles d'être rencontrées dans ces composés. Ainsi, une liaison ionique se forme lorsque le cation a ses orbitales e_g vides dirigées en dehors de la direction de l'anion. Des liaisons métalliques se forment si l'anion O^{2-} est placé entre les deux cations Mn^{3+} et Mn^{4+} dans un réseau désordonné, conduisant à la délocalisation des électrons par double échange. La différence importante par rapport au modèle ionique est l'existence d'une liaison semi-covalente, qui se forme par recouvrement entre une orbitale pleine de l'anion avec une orbitale vide du cation. Dans une liaison covalente normale, les deux électrons de l'anion, de spins opposés, ont une égale probabilité d'appartenir à l'anion ou au cation. Par contre, lorsque le cation possède un moment magnétique orienté, l'électron possédant un spin ayant une orientation identique à celle du cation, en raison des forces de couplage (*règle de Hund*), aura une probabilité plus grande de se trouver sur le cation que l'autre électron. Cette liaison sera stabilisée par partage d'un seul électron, d'où l'appellation "semi-covalente". Cette liaison est

la plus forte et donc la plus courte. Elle existe seulement en dessous de la température de mise en ordre magnétique. La liaison ionique est la plus faible et donc la plus longue.

En fonction du taux de substitution et de la nature des cations sur le site A, plusieurs types de liaisons peuvent exister simultanément. On peut même avoir des situations dans lesquelles un cation manganèse forme différents types de liaisons avec l'oxygène voisin. Goodenough a montré qu'on pouvait expliquer ainsi la multitude de structures magnétiques observées expérimentalement dans le cas des manganites. Kanamori ^[65] a analysé les interactions entre les différentes symétries possibles et les a comparées avec les résultats expérimentaux dans le cas de plusieurs types d'oxydes de métaux de transition. Le résultat est une série de règles d'échange magnétique, dites règles de "super-échange" de Goodenough-Kanamori-Anderson, schématisées sur la **Figure 2.6**.

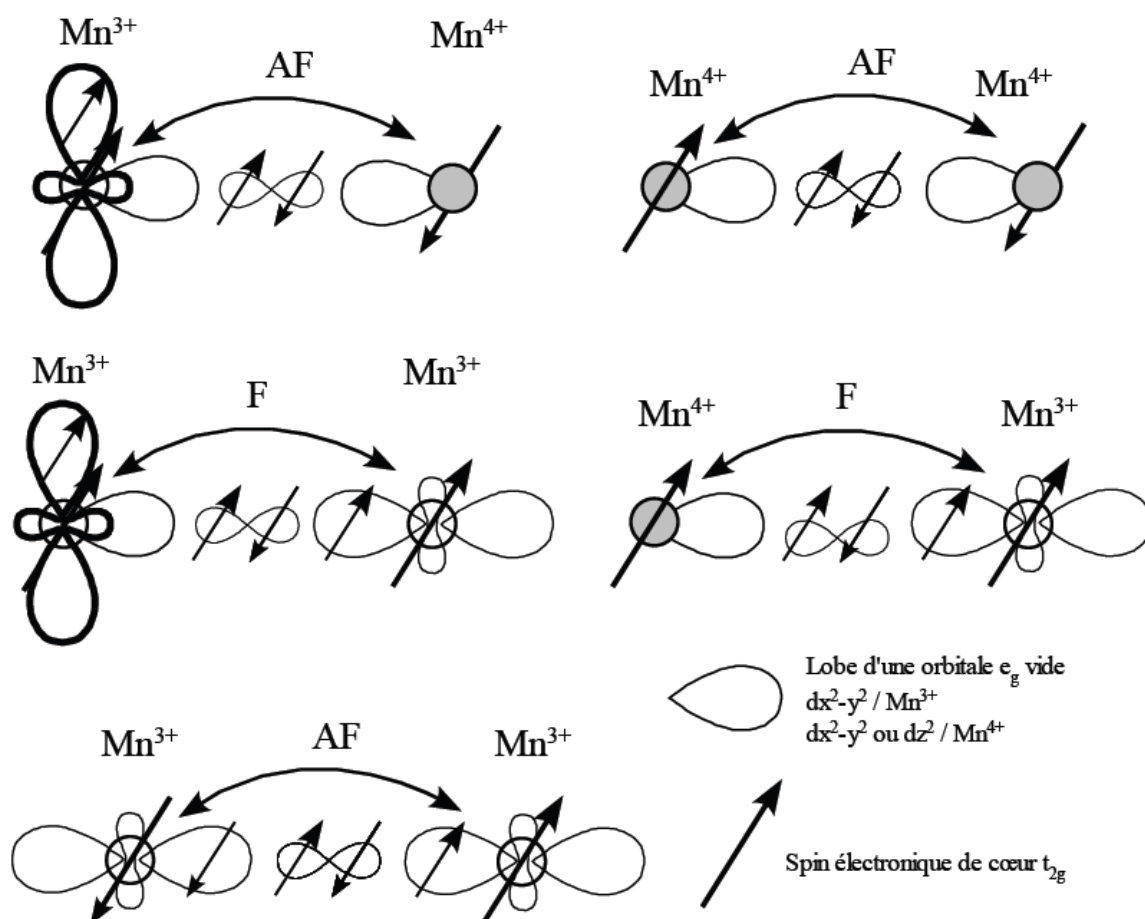


Figure 2.6. Interaction entre différents types d'orbitales et règles de super-échange correspondantes.

Ces règles peuvent se comprendre si on prend en compte le principe de Hund qui dit que l'ajout d'un électron dans une orbitale libre d'un système ayant un spin non nul se fait de manière à obtenir une multiplicité de spin maximale.

II.5.2. Le modèle de double échange

En 1951, Zener ^[66, 67] a introduit pour la première fois un autre type de couplage d'échange pour expliquer le ferromagnétisme induit par l'introduction de Mn^{4+} afin d'expliquer la conductivité élevée dans les composés de formule $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \dots$). Le processus de double échange prend en compte le saut des électrons e_g entre les sites des ions Mn^{3+} et des ions Mn^{4+} . Ce mécanisme d'échange, comme le super échange, est un couplage indirect via les ions oxygènes. Cependant, pour satisfaire la règle de Hund, le produit scalaire entre les spins des électrons t_{2g} des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} joue un rôle dans la probabilité de saut de cet électron e_g qui est d'autant plus grande si les spins sont parallèles. Dans ce processus, il existe deux mouvements simultanés (d'où le nom de double échange) : un électron e_g des Mn^{3+} se délocalise sur le site de l'oxygène, et en même temps, un électron du site de l'oxygène se délocalise sur le site e_g de Mn^{4+} (Figure 2.7).

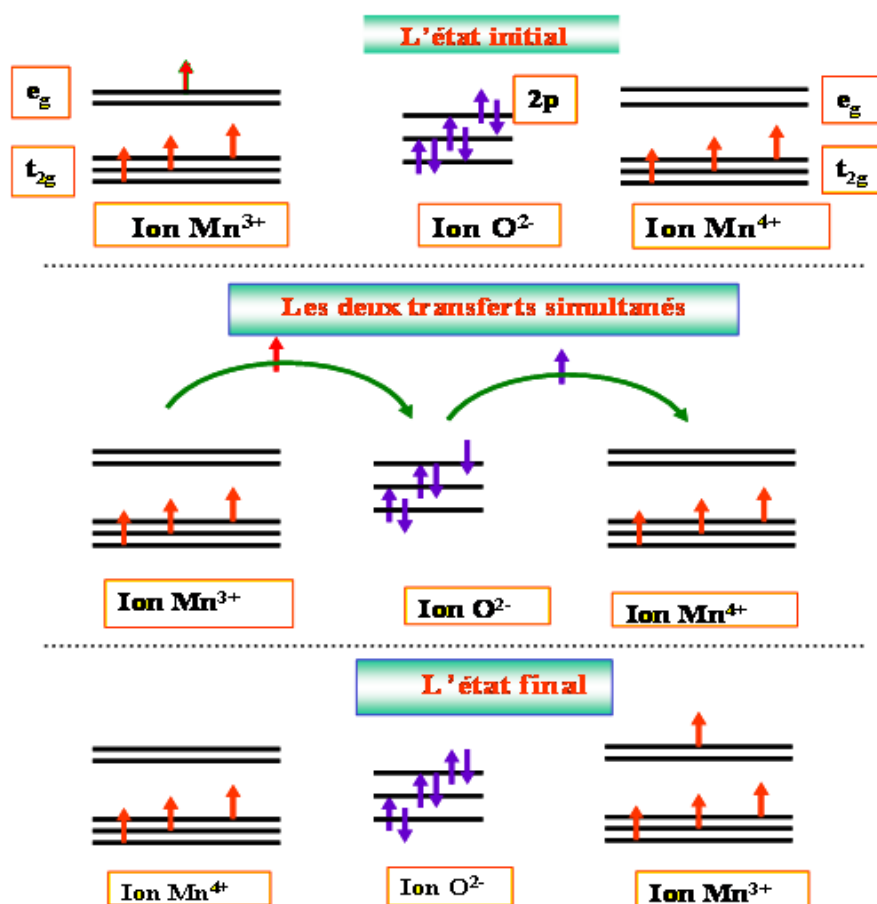
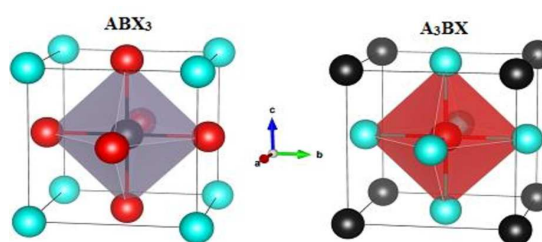


Figure 2.7. Mécanisme de double échange entre Mn^{3+} et Mn^{4+} d'après Zener.

L'interaction de double échange est donc de type ferromagnétique. Ainsi, le transfert d'électron s'accompagne d'alignement des moments magnétiques des ions manganèse avec apparition d'une aimantation macroscopique c'est-à-dire d'un couplage ferromagnétique entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} . Zener évoquait le couplage de Hund comme la principale raison de la présence du ferromagnétisme. Dans cette situation, quand les électrons e_g sautent directement d'un site de manganèse à l'autre, leur énergie cinétique est minimisée si tous les spins sont alignés. Cette théorie peut être appliquée aux pérovskites de manganèse pour expliquer la forte corrélation entre la conductivité et le ferromagnétisme.

II.6. De la pérovskite vers l'anti-pérovskite



Les homologues des anti-pérovskites (X_3BA) sont en fait des dérivés de pérovskite inversés électroniquement, mais ils ne constituent pas une famille ignorée de matériaux fonctionnels. En fait, héritant des caractéristiques structurales flexibles des pérovskites tout en étant riches en cations sur les sites X, les anti-pérovskites présentent un large éventail de propriétés physiques et chimiques non conventionnelles. Cependant, un peu moins d'attention a été accordée à ces analogues «inverses» et, par conséquent, un examen complet est nécessaire de toute urgence pour susciter une inquiétude générale. Les progrès récents dans les nouveaux matériaux anti-pérovskites et leurs fonctionnalités exceptionnelles sont résumés, compris la conductivité super-ionique, la supraconductivité, la magnétorésistance géante, la chaleur négative expansion, luminescence et conversion d'énergie électrochimique. En particulier, compte tenu de la faisabilité de la structure pérovskite, une stratégie universelle pour améliorer les performances ou générer de nouveaux phénomènes dans les anti-pérovskites est discutée du point de vue de la physique et la chimie du solide. Avec plus d'enthousiasme pour la recherche, les anti-pérovskites devraient devenir une famille d'étoiles montantes de matériaux fonctionnels.

Très récemment, la découverte de pérovskites hybrides organiques-inorganiques appliquées comme matériaux photovoltaïques a une fois de plus fortement stimulé le domaine de recherche des pérovskites. ^[68-71] Les anti-pérovskites peuvent également être décrits par la

formule ABX_3 , mais électroniquement inversé (X est un cation, et A et B sont des anions, en conséquence écrits comme X_3BA). ^[72-77] Du point de vue de la physique et de chimie de la structure, les anti-pérovskites devraient partager les avantages de la structure de type pérovskite avec les pérovskites traditionnelles, accueillant divers éléments pour former une grande famille de matériaux. En effet, les anti-pérovskites ont montré diverses propriétés intéressantes, telles que le magnétisme, la conductivité ionique, la supraconductivité, la dilatation thermique négative, la capacité à agir en tant que matériaux hôtes de photoluminescence, et d'autres utilités. On peut s'attendre à ce que ces découvertes exaltantes incitent à un nouveau cycle de développement d'anti-pérovskites fonctionnels. **On peut aussi se demander comment concevoir structuralement des anti-pérovskites similaires aux pérovskites pour améliorer leurs performances ou réaliser des phénomènes inattendus?**

Dans la formule anti-pérovskite X_3BA , X est un cation, et A et B sont des anions de tailles différentes. La structure idéale d'anti-pérovskite avec le groupe d'espace cubique $Pm\bar{3}m$ (Oh) est représentée sur la **Figure 2.8**, où les anions B sont situés au centre d'octaèdres coordonnés six fois et les anions A sont coordonnés 12 fois avec les cations X. Le squelette 3D de la structure est formé par des octaèdres BX_6 partageant les coins. Par rapport à pérovskites traditionnelles, les cations remplacent les anions dans les octaèdres, et ces abondants cations de site X confèrent aux anti-pérovskites des propriétés physiques et chimiques non conventionnelles liées aux états de spin- d à la structure de bande ou au transport des ions.

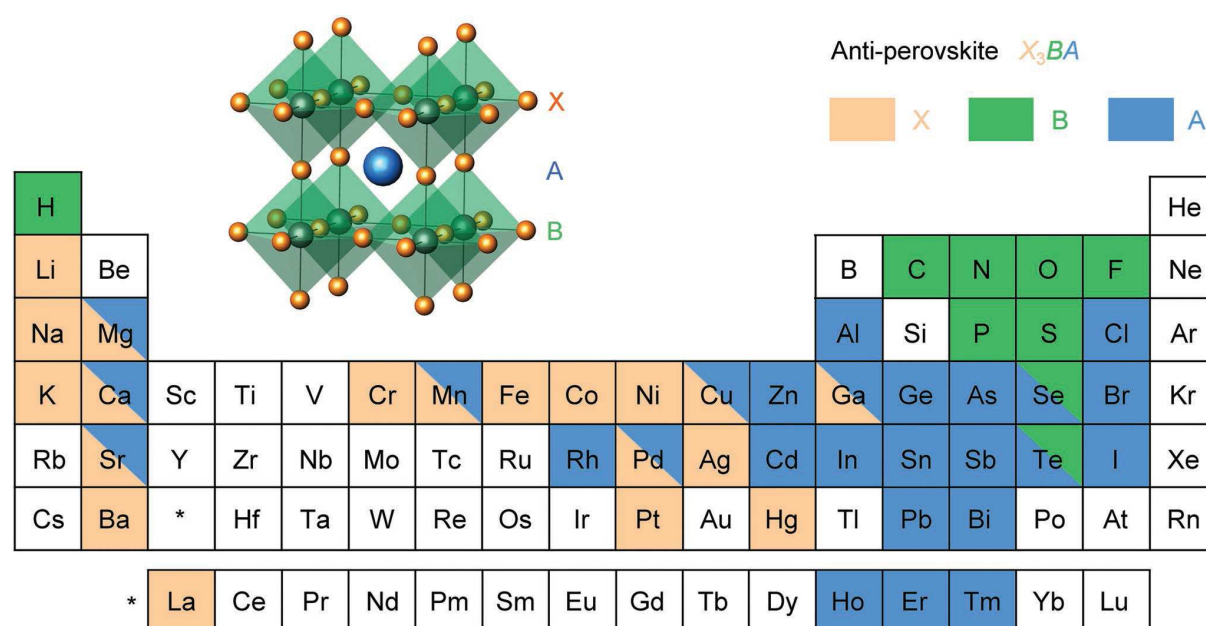


Figure 2.8. Structure cristalline d'une anti-pérovskite cubique et les constituants élémentaires des anti-pérovskites X_3BA connus jusqu'à présent. Les éléments du site X sont affichés en marron. Les éléments de site B et A sont affichés respectivement en vert et en bleu. Notez que certains éléments peuvent occuper deux positions distinctes dans la structure anti-pérovskite dans différents composés.

La **Figure 2.8** montre également les constituants élémentaires des anti-pérovskites connus jusqu'à présent. Habituellement, les cations monovalents ou divalents sont situés sur le site X et les petits anions sont situés sur le site B. Notamment, certains métaux de transition peuvent servir à la fois d'éléments A et X dans différents cas en fonction du rayon ionique relatif et de l'électronégativité, ce qui a rarement été observé dans les pérovskites traditionnelles.

À première vue, les anti-pérovskites semblent déjà inclure presque la moitié des éléments du tableau périodique. En fait, pas plus de dix éléments se produisent fréquemment dans les anti-pérovskites signalés. Le nombre de composés anti-pérovskite est encore très limité par rapport aux grandes possibilités présentées dans le tableau périodique élémentaire. Les études sur les anti-pérovskites sont encore rares, avec pas plus de cinquante articles publiés chaque année, en raison du nombre relativement peu élevé d'anti-pérovskites découverts quantitativement. Le concept «anti» n'est pas largement reconnu, et parfois, les anti-pérovskites nouvellement découverts sont simplement traités comme des composés intermétalliques ou des nitrures/carbures bimétalliques, ignorant leur structure unique. Néanmoins, l'importance des anti-pérovskites est bien au-delà de nos attentes.

II.7. Caractéristiques structurales des Anti-pérovskites

Le facteur de tolérance (t) a été introduit pour les pérovskites pour en déduire leur stabilité cristallographique et leur probable symétrie structurale, définie par l'équation $t = (r_A + r_X) / [\sqrt{2} (r_B + r_X)]$, où r_A , r_B et r_X sont les rayons ioniques des ions correspondants. La structure cubique existe probablement lorsque t est compris entre 0,85 et 1,0 et que des valeurs de t plus faibles donnent des structures tétraogonales ou orthorhombiques ou d'autres structures avec une symétrie cristallographique encore plus faible.

Dans une anti-pérovskite ionique cubique X_3BA (**Figure 2.9-a**), la relation entre les rayons ioniques peut également être obtenue par $r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$. En pratique, la plupart des anti-pérovskites sont constitués d'éléments p (tels que Al, Ga et Ge) préférant les liaisons covalentes et les éléments d ou f (tels que V, Cr, Mn et Ni) préférant les liaisons métalliques. Dans de tels cas, il est difficile d'utiliser le facteur de tolérance pour déterminer l'existence d'une anti-pérovskite proposée ou prédire la symétrie cristallographique. En considérant globalement t , R_A / R_B et les types de liaisons interatomiques, Beznosikov ^[77] a tenté de prédire les nitrures métalliques avec une structure de type anti-pérovskite. Cependant, l'aspect pratique et l'efficacité de la méthode de prédiction n'ont pas encore été vérifiés. La structure cubique est toujours conservée dans les composés métalliques X_3BA même si l'équation mentionnée ci-dessus n'est pas exactement respectée, s'écartant de la situation idéale.

Des lacunes sont fréquemment observées dans les pérovskites traditionnelles, produisant des types de structure intéressants et des propriétés physiques significatives. Des exemples bien connus sont $\text{CaFeO}_{2.5}$ et $\text{LaNiO}_{2.5}$ et les composés de type ReO_3 (site A vacant). De même, des structures déficientes devraient également conduire à des propriétés émergentes dans les anti-pérovskites. En prenant l'anti-pérovskite $\text{Hg}_3\text{Q}_2\text{X}_2$ ($\text{Q} = \text{S, Se, Te}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) comme exemple (**Figure 2.9-b**), ^[78-83] la structure du défaut est dérivée du type stœchiométrique BaTiO_3 $\text{X}[\text{QHg}_3]$. ^[84] Les pyramides $[\text{QHg}_3]^{4+}$ peuvent être considérées comme incomplètes $[\text{QHg}_3\Box]^{4+}$ octaèdres ($\Box$ dénote une lacune), et les composés $\text{Hg}_3\text{Q}_2\text{X}_2$ peuvent être décrits comme des anti-pérovskites défectueux avec la formule idéale « $\text{Hg}_6\text{Q}_2\text{X}_2$ » mais avec 50% d'atomes Hg manquants pour produire $\text{Hg}_3\Box_3\text{Q}_2\text{X}_2$. Le facteur déterminant pour la dimensionnalité du réseau $\text{Hg}_3\text{Q}_2\text{X}_2$ est la connectivité relative des pyramides $[\text{QHg}_3]^{4+}$. En fonction de Q, l'ordre des lacunes de Hg varie, donnant une riche famille de structures cristallines distinctes allant de 3D à 0D. L'évolution structurale des motifs $[\text{Q}_2\text{Hg}_3]$ est également considérée comme essentielle pour déterminer les propriétés physiques des composés $\text{Hg}_3\text{Q}_2\text{X}_2$. Les trois matériaux $\text{Hg}_3\text{Q}_2\text{I}_2$ présentent des propriétés optiques appropriées, électriques appropriées et de bonnes propriétés mécaniques requises

pour la détection de rayonnement à température ambiante. Fe_2SeO est une autre anti-pérovskite défectueuse avec $1/3$ des cations Fe^{2+} manquants dans la structure. ^[85] En tant qu'anti-pérovskite déficiente dominée par un métal de transition, elle présente un grand potentiel pour être adopté comme matériau de cathode. ^[86] En suivant cette vision de pensée, de nombreux anti-pérovskites doubles peuvent également être fabriqués avec des formules telles que $\text{X}_3\text{BA}_{0.5}\text{A}'_{0.5}$ et $\text{X}_3\text{B}_{0.5}\text{B}'_{0.5}\text{A}$ (Figure 2.9-c).

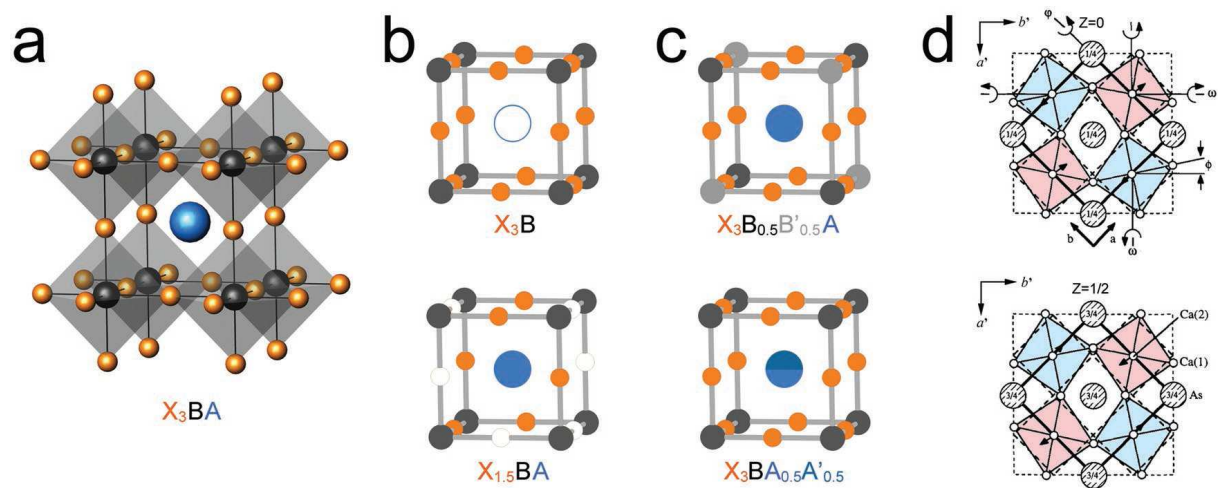


Figure 2.9. Représentation des structures cristallines de type anti-pérovskite. **a)** Structure cristalline d'une anti-pérovskite stœchiométrique X_3BA de groupe d'espace cubique $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. **b)** Structures anti-pérovskites déficientes représentatives avec les formules X_3B et $\text{X}_{1.5}\text{BA}$. **c)** Structures anti-pérovskites doubles représentatives avec un mélange élémentaire aux sites B et A. **d)** Inclinaison observée du Ca_3AsN en tant que structure anti-pérovskite inclinée représentative. Les lignes pointillées représentent la cellule cubique idéale doublée contenant huit octaèdres de calcium centrés sur l'azote. Les lignes pleines soulignent la structure déformée et la cellule unitaire est dessinée avec les lignes pleines en gras. (Ca: petits cercles ouverts, As: grands cercles hachurés, N: non illustré.) Les angles d'inclinaison et les directions des octaèdres autour des axes c , a' - (ou b' -) et b sont indiqués par les demi-cercles fléchés et sont respectivement étiquetés ϕ , ω et ϕ .

Bien que les anti-pérovskites idéales adoptent une géométrie cubique, dans les composés réels, ils sont souvent pseudo-cubiques ou déformés en symétries inférieures. Alors que les anti-pérovskites présentent moins d'exemples déformés que les pérovskites, les distorsions structurales affecteront certainement leurs propriétés physiques. Les distorsions de la pérovskite peuvent toujours être décomposées en plusieurs composants simples: a) inclinaison des octaèdres, b) distorsion des octaèdres, et c) déplacement des cations. Parmi eux, l'inclinaison des octaèdres domine souvent la structure cristalline globale, et un total de 23 groupes spatiaux possibles existe en raison de la rotation des octaèdres rigides. ^[87, 88] La Figure 2.9-d montre la structure cristalline de Ca_3AsN avec une structure anti-pérovskite

déformée, dans laquelle une cellule élémentaire orthorhombique ($b \sim \sqrt{2}a'$, $c \sim 2a'$) est adoptée. ^[89] L'inclinaison des octaèdres Ca_6N résulte en 6 distances de liaison courtes et 6 longues des atomes As coordonnés 12 fois, qui appartiennent au système d'inclinaison $a^- a^- c^+$ selon la classification de distorsion de Glazer. Des distorsions ont également été observées dans Cr_3AsN , ^[90] avec des rotations de type $a^0 b^0 c^-$ de Cr_6N et Mn_3NA ($A = \text{Cu, Ga, Ge, As, Sb}$), qui présente des transitions de phase vers une symétrie inférieure en raison des rotations des octaèdres Mn_6N . ^[91]

L'une des caractéristiques structurales les plus importantes d'une anti-pérovskite X_3BA est l'environnement de coordination inhabituel du cation X (c'est-à-dire la distance X–X et la double coordination linéaire par rapport à six fois de coordination dans les pérovskites), qui joue un rôle crucial dans les interactions magnétiques ou le champ cristallin force. Une autre caractéristique structurale remarquable des anti-pérovskites est qu'ils sont riches en X. Les propriétés physiques, telles que le magnétisme et la conductivité ionique, sont fortement liées à la caractéristique riche en X des anti-pérovskites. La découverte de la conductivité super-ionique dans les anti-pérovskites riches en Li (LiRAPs) a été inspirée par la conductivité super-ionique à haute température des pérovskites NaMgF_3 et $(\text{K, Na})\text{MgF}_3$. ^[92] Ainsi, l'anti-pérovskite Li_3OA «électroniquement inversé» ($A = \text{Cl, Br, I}$) préserve la structure de type pérovskite et permet une conductivité Li^+ super-ionique similaire à la conductivité F-super-ionique dans NaMgF_3 , bénéficiant de la nature riche en Li. Ces solides cristallins d'anti-pérovskite nouvellement conçus sont riches en lithium et légers. La caractéristique structurale riche en X conduit également à des chemins de migration 3D des ions X^+ qui favorisent une conductivité ionique élevée. Pour les anti-pérovskites magnétiques, l'échange magnétique au sein de la topologie riche en métaux de transition est évidemment distinct de celui intégré dans les squelettes non magnétiques, et un état fondamental métallique est attendu.

Cette partie a été inspirée de: (i) Yonggang Wang, Hao Zhang, Jinlong Zhu, Xujie Lü, Shuai Li, Ruqiang Zou, and Yusheng Zhao, *Adv. Mater.* 2019, 1905007. (ii) Fatma Issaoui. Etude des propriétés magnétiques des matériaux à bases des métaux de transition sous forme de poudre (AuBO_2) et monocristaux (RMXY). Matériaux. Université de Grenoble, 2012. Français.

Bibliographies:

- [1] Z. Cheng and J. Lin, *Cryst. Eng. Comm.*, **12**, 2646-2662 (2010).
- [2] T. E. Warner, *Synthesis, properties and mineralogy of important inorganic materials*, John Wiley & Sons (2012).
- [6] W. J. Merz, *Journal of Applied Physics* **27**, 938-943 (1956).
- [7] A. Mackenzie, S. Julian, A. Diver, G. McMullan, M. Ray, G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki and T. Fujita, *Physical review letters* **76**, 3786 (1996).
- [8] H. Asano, J. Hayakawa and M. Matsui, *Applied physics letters* **71**, 844-846 (1997).
- [9] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. Bednorz and F. Lichtenberg, *Nature* **372**, 532-534 (1994).
- [10] J. Torrance, P. Lacorre, A. Nazzal, E. Ansaldo and C. Niedermayer, *Physical Review B* **45**, 8209 (1992).
- [11] O. Bohnke, C. Bohnke and J. Fourquet, *Solid State Ionics* **91**, 21-31 (1996).
- [12] G. Samara, *Ferroelectrics*, **2**, 277-289 (1971).
- [13] R. Waser, T. Baiatu and K. H. Härdtl, *Journal of the American Ceramic Society* **73**, 1645-1653 (1990).
- [14] B. Steele, B. Powell and P. Moody, *Anionic conduction in refractory oxide solid solutions possessing the fluorite, pyrochlore and perovskite structures*, in: *Proc Brit Ceram Soc*, 87-102 (1968).
- [15] R. Wentzcovitch, B. Karki, S. Karato and C. Da Silva, *Earth and Planetary Science Letters* **164**, 371-378 (1998).
- [16] A. Navrotsky and D. J. Weidner, *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series* **45**, (1989).
- [17] M. Osako and E. Ito, *Geophysical Research Letters* **18**, 239-242 (1991).
- [18] H. Piel, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **287**, 294-305 (1990).
- [19] A. K. De, B. Luckscheiter, W. Lutze, G. Malow and E. Schiewer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55**, 500 (1976).
- [20] S. Nagata, H. Katsui, K. Hoshi, B. Tsuchiya, K. Toh, M. Zhao, T. Shikama and E. Hodgson, *ACS Catalysis*, **4**, S501-S507 (2013).
- [21] J. Zhu, H. Li, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao and J. Li, *ACS Catalysis*, **4**, 2917-2940 (2014).

- [22] B. Seyfi, M. Baghalha and H. Kazemian, Chemical Engineering Journal **148**, 306-311 (2009).
- [23] J. Kreisel, A. Glazer, G. Jones, P. Thomas, L. Abello and G. Lucazeau, Journal of Physics: Condensed Matter, **12**, 3267 (2000).
- [24] B. Xu, K. Yin, J. Lin, Y. Xia, X. Wan, J. Yin, X. Bai, J. Du and Z. Liu, Physical Review B **79**, 134109 (2009).
- [25] Y. Liu, A. S. Nagra, E. G. Erker, P. Periaswamy, T. R. Taylor, J. Speck and R. A. York, IEEE microwave and guided wave letters **10**, 448-450 (2000).
- [26] S. G. Hur, T. W. Kim, S.-J. Hwang, J.-H. Choy Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **183**, 176-181 (2006).
- [27] T. Arakawa, H. Kurachi and J. Shiokawa, Journal of materials science **20**, 1207-1210 (1985).
- [28] M. R. Ghazanfari, R. Amini, S. F. Shams, M. Alizadeh and H. A. Ardakani, Materials Research Bulletin **68**, 260-266 (2015).
- [29] K. Singh, S. Band and W. Kinge, Ferroelectrics **306**, 179-185 (2004).
- [30] L. Jiang, J. Guo, H. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu and C. Li, Journal of Physics and Chemistry of Solids **67**, 1531-1536 (2006).
- [31] A. Bokov and Z.-G. Ye, in: Frontiers of Ferroelectricity, Springer, 31-52 (2006).
- [32] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. Chen, X. Pan and V. Gopalan, Science **306**, 1005-1009 (2004).
- [33] H. Obara, A. Yamamoto, C.-H. Lee, K. Kobayashi, A. Matsumoto and R. Funahashi, Japanese journal of applied physics **43**, L540 (2004).
- [34] W. H. Chan, Z. Xu, J. Zhai and H. Chen, Applied Physics Letters, **87**, (2005).
- [35] G. Arlt and D. Hennings, Journal of applied physics **58**, 1619-1625 (1985).
- [36] M. Kamalasanan, S. Chandra, P. Joshi and A. Mansingh, Applied physics letters **59**, 3547-3549 (1991).
- [37] A. Kingon, S. Streiffer, C. Basceri and S. Summerfelt, Mrs Bulletin **21**, 46-52 (1996).
- [38] E. Nenasheva, A. Kanareykin, N. Kartenko, A. Dedyk and S. Karmanenko, Journal of Electroceramics **13**, 235-238 (2004).
- [39] D. Dimos and C. Mueller, Annual Review of Materials Science **28**, 397-419 (1998).
- [40] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh and M. V. Kovalenko, Nano letters **15**, 3692-3696 (2015).
- [41] K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, R. E. Newnham and S. J. Jang, Journal of Materials Science **16**, 569-578 (1981).

- [42] H. Obayashi, Y. Sakurai and T. Gejo, *Journal of Solid State Chemistry* **17**, 299-303 (1976).
- [43] P. Muralt, R. Polcawich and S. Trolrier-McKinstry, *MRS bulletin* **34**, 658-664 (2009).
- [44] M.T. Sebastian, *Dielectric materials for wireless communication*, Book, Elsevier (2010).
- [45] H. Kay and P. Bailey, *Acta Crystallographica* **10**, 219-226 (1957).
- [46] S. Švarcová, K. Wiik, J. Tolchard, H. J. Bouwmeester and T. Grande, *Solid State Ionics* **178**, 1787-1791 (2008).
- [47] L. Goncalves-Ferreira, S. A. Redfern, E. Artacho and E. K. Salje, *Physical review letters* **101**, 097602 (2008).
- [48] J. Haines, J. Rouquette, V. Bornand, M. Pintard, P. Papet and F. Gorelli, *Journal of Raman Spectroscopy* **34**, 519-523 (2003).
- [49] F. S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds: International Series of Monographs in Solid State Physics*, Elsevier, (2013).
- [50] A. Bhalla, R. Guo and R. Roy, *Material Research Innovations* **4**, 3-26 (2000).
- [51] R. S. Roth and J. Res. Nat. Bur. Stand., **58**, 75-88(1957).
- [52] D. R. Modeshia and R. I. Walton, *Chemical Society Reviews* **39**, 4303-4325 (2010).
- [53] H. A. Jahn, *Proc. Roy. Soc. A* **161**, 220 (1937).
- [54] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**(4), 440 (1951).
- [55] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**(3), 403 (1951).
- [56] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**(2), 350 (1950).
- [57] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**(2), 675 (1955).
- [58] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115**(1), 2 (1959).
- [59] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**(2), 564 (1955).
- [60] J. B. Goodenough, A. Wold, R. Arnott and N. Menyuk, *Phys. Rev.* **124**(2), 373 (1961).
- [61] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
- [62] E. O. Wollan and W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**(2), 545 (1955).
- [63] G. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **98**, 391 (1955).
- [64] G. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564(1955).
- [65] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 87-98 (1959),
- [66] C. Zener. *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [67] C. Zener. *Phys. Rev.* **82**(3) 403 (1951).
- [68] C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **28**, 5778 (2016).
- [69] P. Gao, M. Graetzel and M. K. Nazeeruddin, *Energy Environ. Sci.* **7**, 2448 (2014).

- [70] M. A. Green, A. Ho-Baillie and H. J. Snaith, *Nat. Photonics* **8**, 506 (2014).
- [71] B. V. Lotsch, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 635 (2014).
- [72] L. L. Boyer and P. J. Edwardson, *Ferroelectrics*, **104**, 417 (1990).
- [73] S. V. Krivovichev and Z. Kristallogr., **223**, 109 (2008).
- [74] P. Tong, B.-S. Wang and Y.-P. Sun, *Chin. Phys. B*, **22**, 067501 (2013).
- [75] P. Tong and Y. P. Sun, *Adv. Condens. Matter Phys.* **2012**, 903239 (2012).
- [76] R. Niewa and Z. Anorg. Allg. Chem., **639**, 1699 (2013).
- [77] B. V. Beznosikov, *J. Struct. Chem.*, **44**, 885 (2003).
- [78] Y. P. Sun, P. Tong, B. C. Zhao, X. B. Zhu and W. H. Song, *Solid State Commun.*, **138**, 64 (2006).
- [79] J. C. Lin, B. S. Wang, P. Tong, W. J. Lu, L. Zhang, X. B. Zhu, Z. R. Yang, W. H. Song, J. M. Dai and Y. P. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 092507 (2011).
- [80] D. Kasugai, A. Ozawa, T. Inagaki and K. Takenaka, *J. Appl. Phys.*, **111**, 07E314 (2012).
- [81] S. Lin, B. S. Wang, P. Tong, L. Hu, Y. N. Huang, W. J. Lu, B. C. Zhao, W. H. Song and Y. P. Sun, *J. Appl. Phys.*, **113**, 103906 (2013).
- [82] L. Chu, C. Wang, P. Bordet, C. V. Colin, S. Pairis, Y. Na, J. Yan and Q. Huang, *Scr. Mater.*, **68**, 968 (2013).
- [83] Y. Sun, Y. Guo, Y. Tsujimoto, J. Yang, B. Shen, W. Yi, Y. Matsushita, C. Wang, X. Wang, J. Li, C. I. Sathish and K. Yamaura, *Inorg. Chem.*, **52**, 800 (2013).
- [84] Y. He, O. Y. Kontsevoi, C. C. Stoumpos, G. G. Trimarchi, S. M. Islam, Z. Liu, S. S. Kostina, S. Das, J.-I. Kim, W. Lin, B. W. Wessels and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7939 (2017).
- [85] M. Valldor, T. Wright, A. Fitch and Y. Prots, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 9380 (2016).
- [86] K. T. Lai, I. Antonyshyn, Y. Prots and M. Valldor, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 9645 (2017).
- [87] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, **B28**, 3384 (1972).
- [88] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **A31**, 756 (1975).
- [89] M. Y. Chern, F. J. Disalvo, J. B. Parise and J. A. Goldstone, *J. Solid State Chem.*, **96**, 426 (1992).
- [90] H. Boller, *Monatsh. Chem.*, **99**, 2444 (1968).
- [91] M. Barberon, R. Madar, E. Fruchart, G. Lorthioi and R. Fruchart, *Mater. Res. Bull.*, **5**, 1 (1970).
- [92] Y. Zhao and L. L. Daemen, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15042 (2012).

III. Résultats & discussions

Première partie : Le ferromagnétisme induit par des lacunes de calcium dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP : Calcul DFT+U

III.1.1. Introduction

Les matériaux pérovskites de type XYO_3 , occupent une place très particulière dans le développement actuel, et sont à l'origine de nouveaux concepts de dispositifs. Ces systèmes ont été largement étudiés théoriquement et expérimentalement en raison des propriétés exceptionnelles de cette classe de matériaux, telles que les utilisations dans les capteurs ^[1, 2], les électrodes de catalyseur ^[3, 4], certains types de piles à combustible ^[5-7], cellules solaires ^[8-10], lasers ^[11, 12], dispositifs de mémoire et applications spintroniques ^[13-20]. Le besoin de l'industrie aux matériaux magnétiques a poussé la communauté scientifique à rechercher d'autres voies vers la spintronique basée sur des structures pérovskites. L'aimantation des pérovskites non magnétiques ^[21-29] qui résulte du dopage par les ions magnétiques est une opportunité très intéressante.

L'une des structures cristallines les plus stables pour les pérovskites à base d'oxydes est la structure cubique. L'abondance d'oxygène et la simplicité de la structure cubique de pérovskite, avec un état de valence O^{2-} et un grand nombre de combinaisons d'états de valence des cations X et Y , l'ont rendu suffisamment étudiée. Le magnétisme dans d'autres pérovskites cubiques de formule générale XYZ_3 , où X est un cation monovalent ou divalent, Y est un atome de métal de transition penta ou tétravalent, et Z est un anion mono- ou trivalent, a également fait l'objet de plusieurs travaux ^[30, 31].

Ainsi, la grande flexibilité de la structure pérovskite conduit à un changement considérable des propriétés physiques des matériaux. Cette particularité a même permis d'échanger les sites anionique et cationique pour avoir une structure anti-pérovskite (pérovskite inverse), ce qui est rarement possible dans d'autres structures. Dans la structure cubique X_3YZ , X est le métal alcalino-terreux cationique sur le site oxygéné et Y et Z sont des anions qui assurent l'équilibre des charges. Cette classe d'anti-pérovskites présente une large gamme de propriétés physiques intéressantes ^[32-43].

L'état électronique de cette classe de matériaux est isolant, allant d'un isolant à bande interdite relativement large, à un semi-conducteur à bande interdite étroite. Nous signalons également que les composés de cette classe avec d'autres pnictides que l'azote (N) à l'intérieur de l'octaèdre n'ont pas été suffisamment étudiés à l'exception des travaux récents de W. F. Goh et *al.* [36] réalisés sur cette série de matériaux à base de phosphore (P). En plus du dopage dans les pérovskites, les défauts lacunaires sont également une voie prometteuse vers les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) [44-46].

Dans cette thèse de Doctorat, nous nous sommes concentrés sur le magnétisme induit par les lacunes dans l'anti-pérovskite non magnétique Ca_3BiP , et nous avons été motivés par le fait que jusqu'à présent, l'influence des lacunes sur la magnétisation de ce type d'anti-pérovskites n'est pas encore étudiée. Pour cela, nous avons exploré les possibilités magnétiques en utilisant les calculs de la théorie fonctionnelle de densité polarisée en spin (DFT) pour toutes les lacunes possibles dans notre anti-pérovskite cubique.

III.1.2. Méthode de calcul

Pour les calculs DFT, nous avons utilisé le code Wien2k [47], où la méthode dite d'ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total plus orbitales locales FP-L/APW+lo [48] est implémentée. Dans cette méthode, les fonctions d'ondes, la densité de charge et le potentiel sont développés en harmoniques sphériques à l'intérieur de sphères muffin-tin qui ne se chevauchent pas, et les ondes planes sont utilisées à l'extérieur dans la région interstitielle restante de la cellule unitaire. Dans ce code, les états de base sont traités différemment dans une approche relativiste de Dirac-Fock, tandis que les états de valence sont calculés dans une approche relativiste scalaire. Pour l'énergie d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA) paramétrisée par Perdew, Burk et Ernzerhof (PBE-GGA) [49] et la version modifiée du potentiel d'échange TB-mBJ proposée par Becke et Johnson [50]. À partir de l'énergie totale, nous avons calculé les constantes de réseau d'équilibre et les modules de compressibilité en ajustant l'énergie en fonction de volume avec l'équation de Murnaghan [51]. L'énergie totale a été déterminée en utilisant un ensemble de 40 points spéciaux k dans le secteur irréductible de la zone Brillouin, équivalent à un Monkhorst-Pack $3 \times 3 \times 3$ [52] qui adapté à toutes les super-cellules. Une valeur de 7 pour l'énergie de coupure a été utilisée. Des rayons MT compris entre 1,7 et 2,5 Bohr ont été choisis en fonction des éléments.

Dans ce travail, les défauts lacunaire ont été étudiés en effectuant des calculs basés sur des super-cellules, qui sont faites par des multiples des vecteurs de réseau a , b , c , comme une super-cellule $2 \times 2 \times 2$ (40 atomes) pour la phase cubique de l'anti-pérovskite Ca_3BiP . Différentes configurations des sites vacants ont été étudiées. Nous avons choisi $x=1/8$ concentration pour chaque défaut cationique et/ou anionique. Il est important de noter que les défauts avec un et deux atomes de Calcium ne produisent pas de magnétisme dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP , et c'est la base sur laquelle on a choisi la concentration $x=1/8$. Pour le défaut lacunaire sur le site du Calcium (V_{Ca}), nous avons considéré une concentration de défaut de 0,125, qui correspondait à trois lacunes de Ca dans la cellule unitaire de 40. Pour les lacunes sur les sites du Bismuth et de Phosphore (V_{Bi} et V_{P}), nous avons retiré un atome Bi et un atome P de la même maille.

Des simulations de premier principe de lacunes dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP ont été réalisées pour des super-cellules de $2 \times 2 \times 2$, pour lesquelles l'élimination des atomes permet de simuler les matériaux non stœchiométriques avec des compositions $\text{Ca}_3\text{Bi}_{1-x}\text{P}$, $\text{Ca}_3\text{Bi}_{1-x}\text{P}$, $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}$, $\text{Ca}_3\text{Bi}_{1-x}\text{P}_{1-x}$, $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_{1-x}\text{P}$ et $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}_{1-x}$ (voir **Figure III-1.1**).

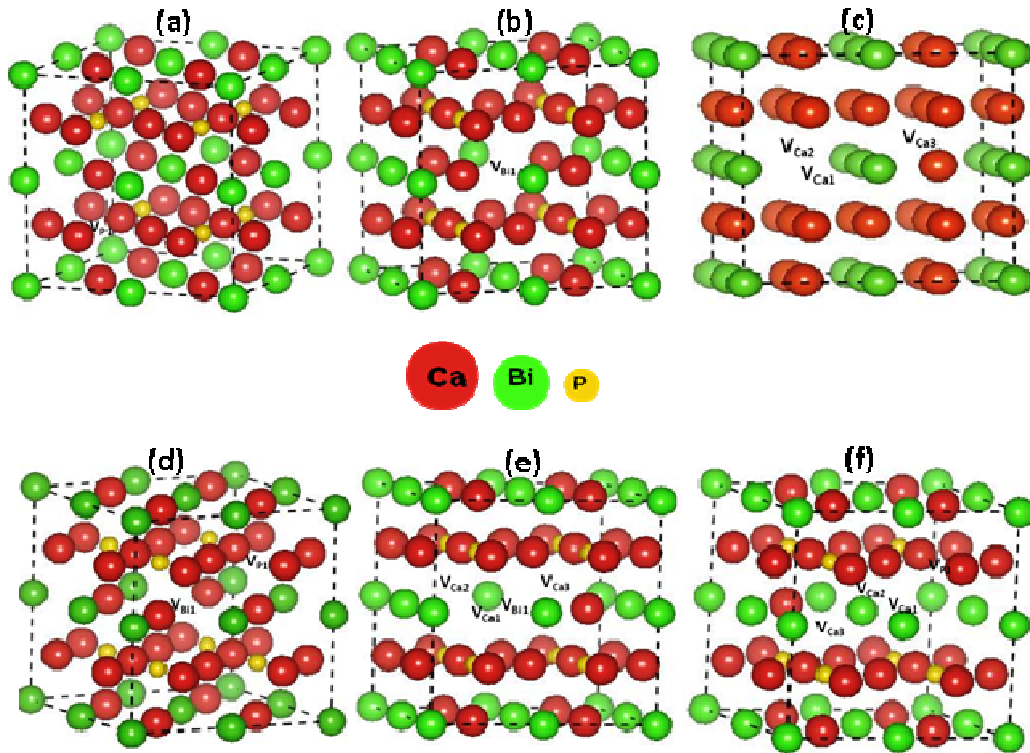


Figure III-1.1: Structure Cristalline des systems (a) $\text{Ca}_3\text{BiP}_{1-x}$, (b) $\text{Ca}_3\text{Bi}_{1-x}\text{P}$, (c) $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}$, (d) $\text{Ca}_3\text{Bi}_{1-x}\text{P}_{1-x}$, (e) $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_{1-x}\text{P}$ and (f) $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}_{1-x}$

III.1.3. Résultats et discussions

III.1.3.1. Structure électronique de l'anti-pérovskite non-magnétique Ca_3BiP

Dans un premier temps, nous avons effectué des calculs scalaires relativistes des propriétés structurales et électroniques de l'anti-pérovskite Ca_3BiP , en utilisant le code Wien2k ^[47]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation est décrite par les approches PBE-GGA ^[49] et TB-mBJ ^[50].

L'anti-pérovskite X_3YZ cristallise dans une structure cubique simple (groupe d'espace Pm-3m, # 221). Les trois atomes de X occupent le milieu des faces du cube [(0,5 0,5 0), (0 0,5 0,5), (0,5 0 0,5)], l'atome Z est positionné au centre du cube (0,5 0,5 0,5), et à la coordination 6 (ZX_6), et l'atome Y occupe les sommets (0 0 0). Nous avons calculé les paramètres structuraux du composé Ca_3BiP à 0 GPa et 0 K. Il est bien connu que le calcul effectué à partir d'approximations TB-mBJ ne produit pas de valeurs d'énergie totale correctes. Donc, sur la base de cette limitation, et comme il n'y a pas de valeur expérimentale du paramètre de réseau du composé Ca_3BiP , nous avons introduit la constante de réseau obtenue par PBE-GGA dans les calculs TB-mBJ.

Les résultats obtenus de l'optimisation de la géométrie de notre matériau, en utilisant l'approximation PBE-GGA, sont rapportés dans le **Tableau III-1.1** et la **Figure III-1.2**.

Tableau III-1.1: Les paramètres structuraux d'équilibre et les bandes interdites d'énergie électronique du composé Ca_3BiP calculés en utilisant les approximations PBE-GGA et TB-mBJ. Nos résultats de l'état fondamental sont présentés en caractères gras.

Etat fondamental d'équilibre	PBE-GGA			
(Ca_3BiP) a_0, en Å	5.425 5.420 ^[36]			
(Ca_3BiN) a_0, en Å	4.864 ^[37]			
	4.919 ^[39]			
	4.862 ^[42]			
	4.850 ^[43]			
	4.888 ^[44]			
(Ca_3BiP) B_0, en GPa	37.175			
(Ca_3BiN) B_0, en GPa	57.07 ^[37]			
	53.46 ^[39]			
	PBE-GGA		TB-mBJ	
	Avec SOC	Sans SOC	Avec SOC	Sans SOC
(Ca_3BiP) E_g, en eV	0.006 0.000 ^[36]	0.116 0.160 ^[36]	0.510 0.460 ^[36]	0.832 0.743 ^[36]
(Ca_3BiN) E_g, en eV	//	0.41 ^[39]	//	1.01 ^[39]

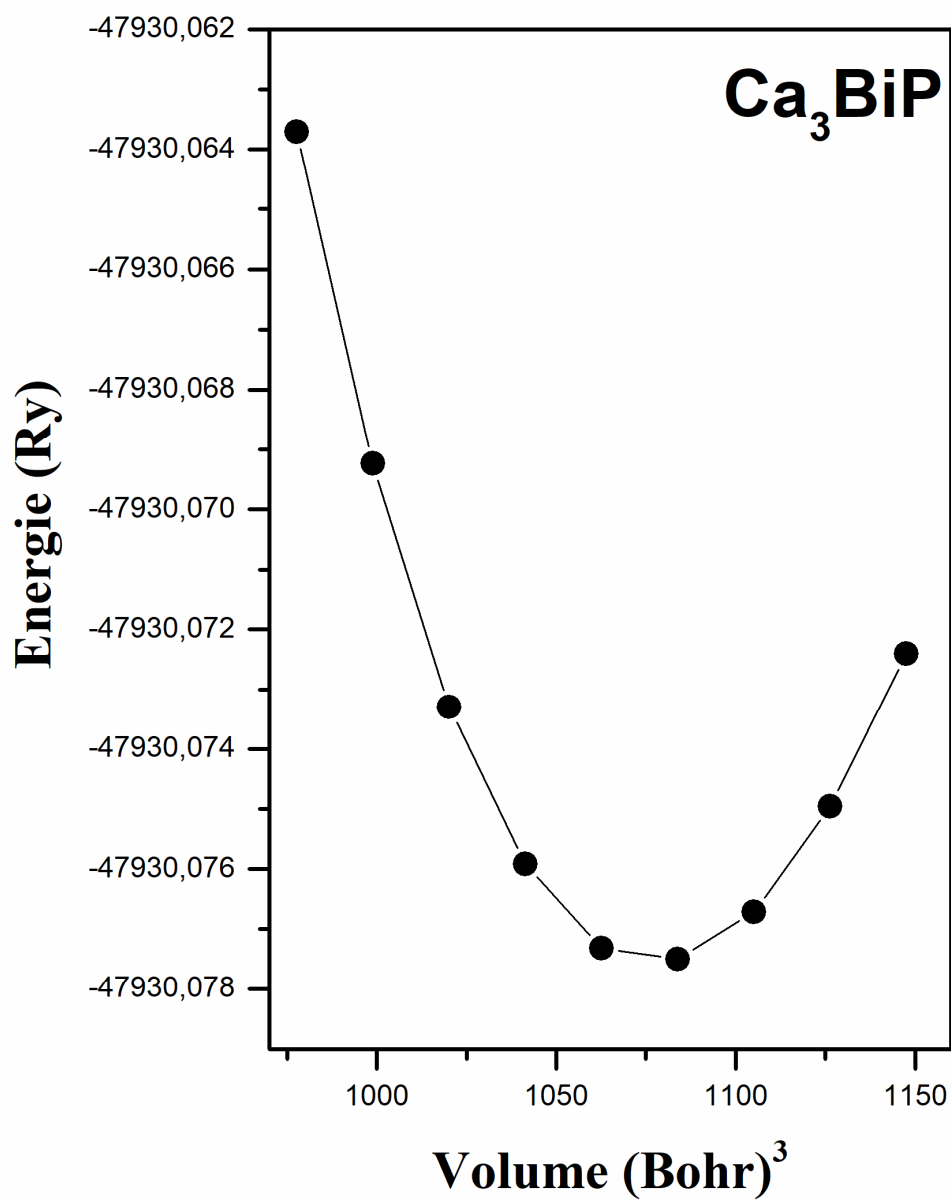


Figure III-1. 2: L'énergie en fonction de volume pour l'anti-pérovskite Ca_3BiP obtenue par l'approche PBE-GGA.

Les paramètres de réseau d'équilibre ont été évalués à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan ^[51] pour ajuster la courbe volume-énergie. Pour le composé non magnétique Ca_3BiP , le paramètre de réseau calculé (5,425 Å) est très comparable à la seule valeur théorique (5,420 Å) ^[36]. Comme il n'y a pas de données expérimentales sur les propriétés structurales de l'anti-pérovskite Ca_3BiP , nous avons comparé nos résultats avec celles des autres matériaux ^[37, 42-44] de la même famille. On note que le paramètre de réseau de l'anti-pérovskite à base de phosphore est surestimé par rapport à l'anti-pérovskite à base d'azote; ceci est certainement dû à la différence de taille des éléments azote et phosphore.

La densité des états DOS du composé Ca_3BiP , y compris les plus gros et les plus petits ions de pnictide, apparaît clairement sur la **Figure III-1.3**. Grâce à une analyse attentive du DOS, nous notons que sous l'effet du SOC, les plus petites bandes p du Phosphore sont inférieures aux bandes p du Bismuth, ce qui fait du plus grand ion le principal contributeur à la bande interdite de cette classe de pérovskites. Nous remarquons que les bandes Bi- p et P- p ont une dégénérescence triple au point Γ car notre anti-pérovskite présente une symétrie cubique. L'interaction spin-orbite divise les états p des deux atomes de pnictide en états $p_{1/2}$ et $p_{3/2}$ et le sommet des bandes de valence est principalement formé par les états $p_{3/2}$ de l'ion de Bismuth.

A partir de la densité d'états partielle calculée, les bandes de valence proviennent principalement d'une forte hybridation entre Bi- $6p$ et P- $2p$, et d'une faible hybridation entre les orbitales Ca- $3d$ et (Bi- $6p$ et P- $2p$). L'hybridation forte entre les états Ca- $3d$ et Bi- $6p$ forme les bandes de conduction de l'anti-pérovskite Ca_3BiP . Ainsi, la bande interdite directe provient des orbitales Ca- $3d$ et P- $2p$ avec une petite contribution des états Bi- $6p$. Mais lorsque nous appliquons le couplage spin-orbite, la situation sera inversée, c'est-à-dire que l'hybridation Ca- $3d$ et P- $2p$ devient plus faible et l'hybridation Bi- $6p$ et P- $2p$ devient plus forte (voir **Figure III-1.3**). En plus de cela, l'organisation des bandes d'électrons est totalement modifiée et les états Bi- $6p$ ont une contribution significative par rapport aux états P- $2p$ dans la formulation de la bande interdite. Par conséquent, le couplage spin-orbite est un facteur clé pour prédire la structure électronique correcte des composés à base de Bismuth.

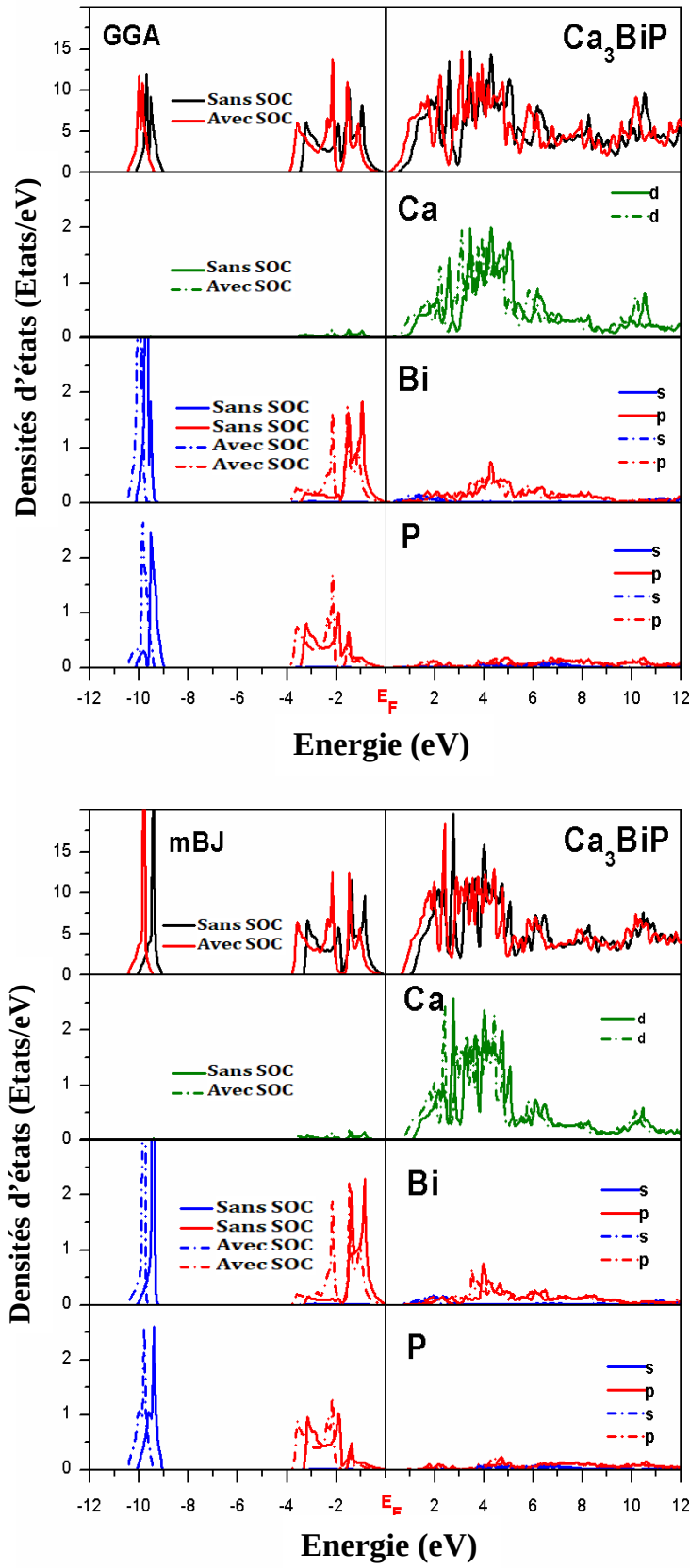


Figure III-1.3. : Les densités d'états calculées pour l'anti-pérovskite non-magnétique Ca_3BiP avec et sans le couplage spin-orbite en utilisant les deux approches PBE-GGA et TB-mBJ.

À partir de la **Figure III-1.4**, les calculs de la structure de bandes du composé Ca_3BiP avec et sans le couplage spin-orbite, montrent une bande interdite directe de 0,116 eV et 0,832 eV au point Γ en utilisant respectivement les approches PBE-GGA et TB-mBJ. En appliquant le couplage spin-orbite, l'approche PBE-GGA+SOC prédit un caractère semi-métallique ($E_g=0\text{eV}$), tandis que la méthode TB-mBJ+SOC réduit la bande interdite à 0,510 eV. Ces résultats sont en excellent accord avec ceux de W. F. Goh et W. E. Pickett ^[36].

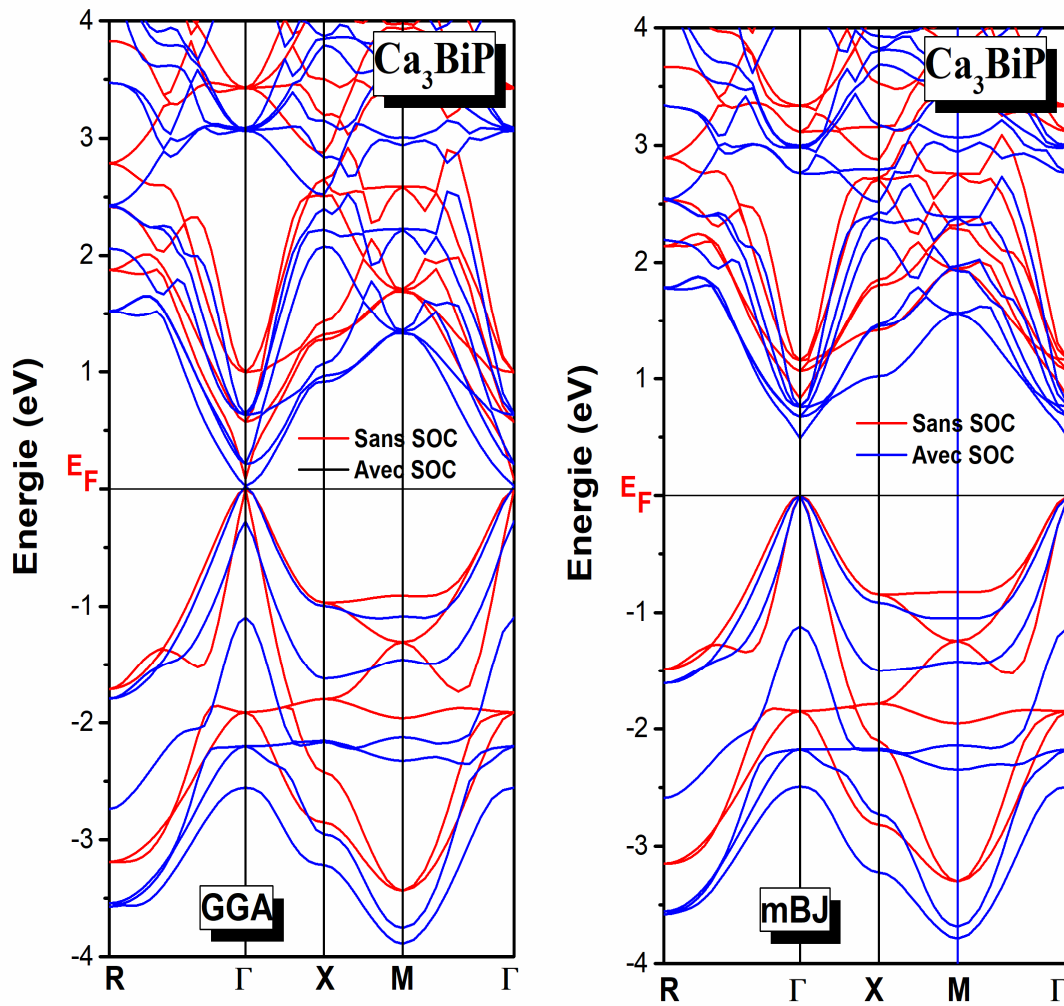


Figure III-1.4: La structure de bandes de l'anti-pérovskite non-magnétique Ca_3BiP avec et sans le couplage spin-orbite, en utilisant les deux approches PBE-GGA et TB-mBJ.

III.1.3.2. Structure électronique du l'anti-pérovskite pur et défectueux Ca_3BiP

Tout d'abord, nous avons considéré une super-cellule de 40 atomes du système pur Ca_3BiP et nous avons calculé la structure de bande et la densité d'états (**Figure III-1.5** et **III-1.6**) en utilisant la constante de réseau optimisée ($a_0 = 5,425 \text{ \AA}$) de la maille élémentaire citée dans **Tableau III-1.1**. Nous considérons que cette étape est très nécessaire pour établir une comparaison correcte entre le matériau pur et le matériau défectueux afin de montrer les différents changements qui en résultent sous l'effet des lacunes.

A partir de la **Figure III-1.5** et de la **Figure III-1.6**, nous remarquons qu'il existe une ressemblance topologique entre ces calculs et ceux des cellules élémentaires. Les changements résident uniquement dans le nombre de bandes dans la structure de bandes et l'intensité de la densité des états (40 atomes). Les résultats montrent que l'approche PBE-GGA prédit un caractère semi-conducteur avec un très petit gap direct qui disparaît si l'on prend en compte le couplage spin orbite. L'approximation TB-mBJ est connue par sa correction de la bande interdite. En effet, cette approche augmente le gap d'énergie tandis que l'interaction spin-orbite tend à le diminuer (voir **Tableau III-1.1**). Les densités d'états calculées de la super-cellule Ca_3BiP ont la même répartition des orbitales dans les trois régions que la cellule élémentaire ainsi que la formation d'hybridations évoquée ci-dessus.

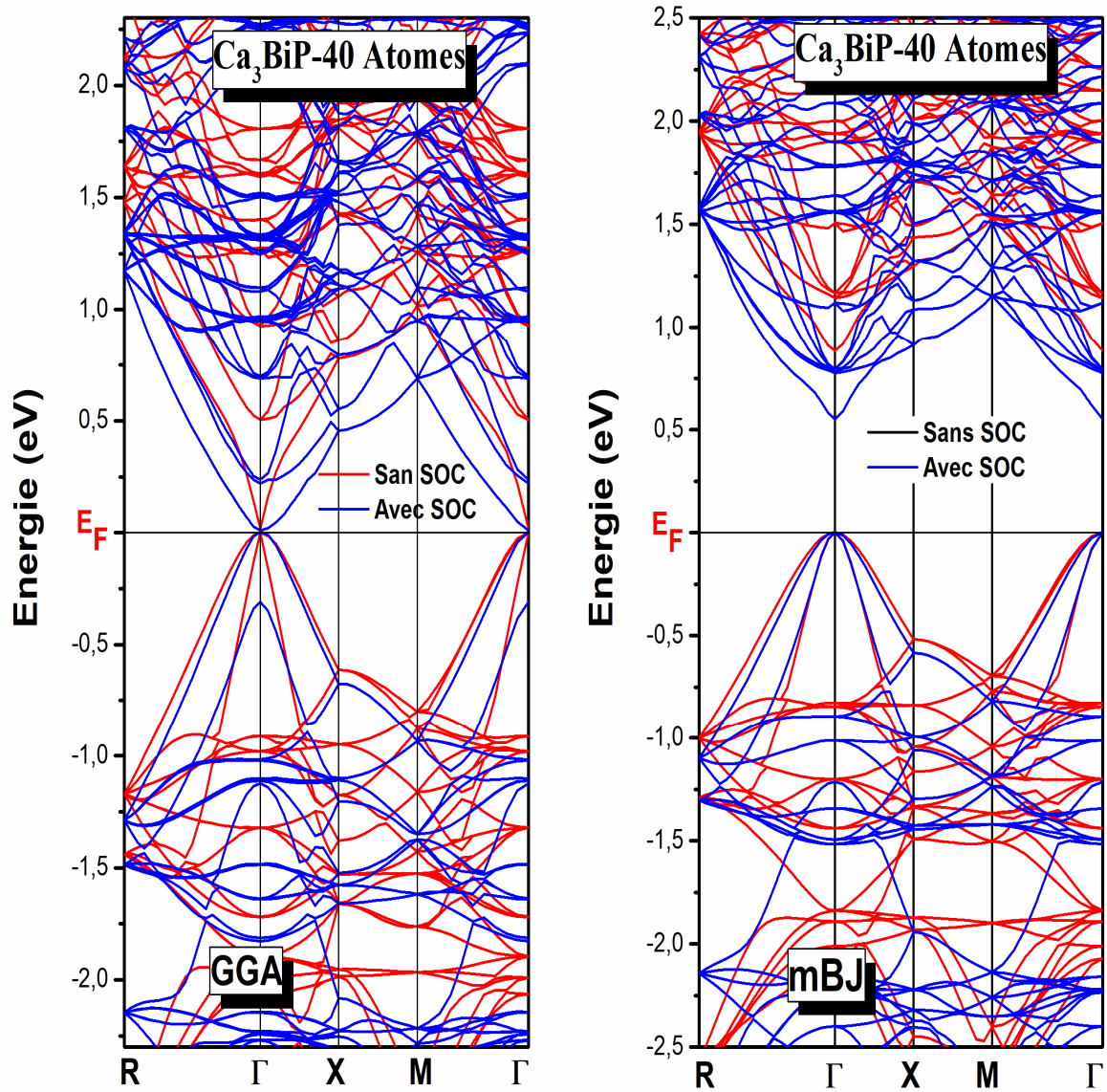


Figure III-1.5: La structure de bandes de l'anti-pérovskite supercellule de 40 atomes Ca_3BiP avec et sans le couplage spin-orbite, en utilisant les deux approches PBE-GGA et TB-mBJ.

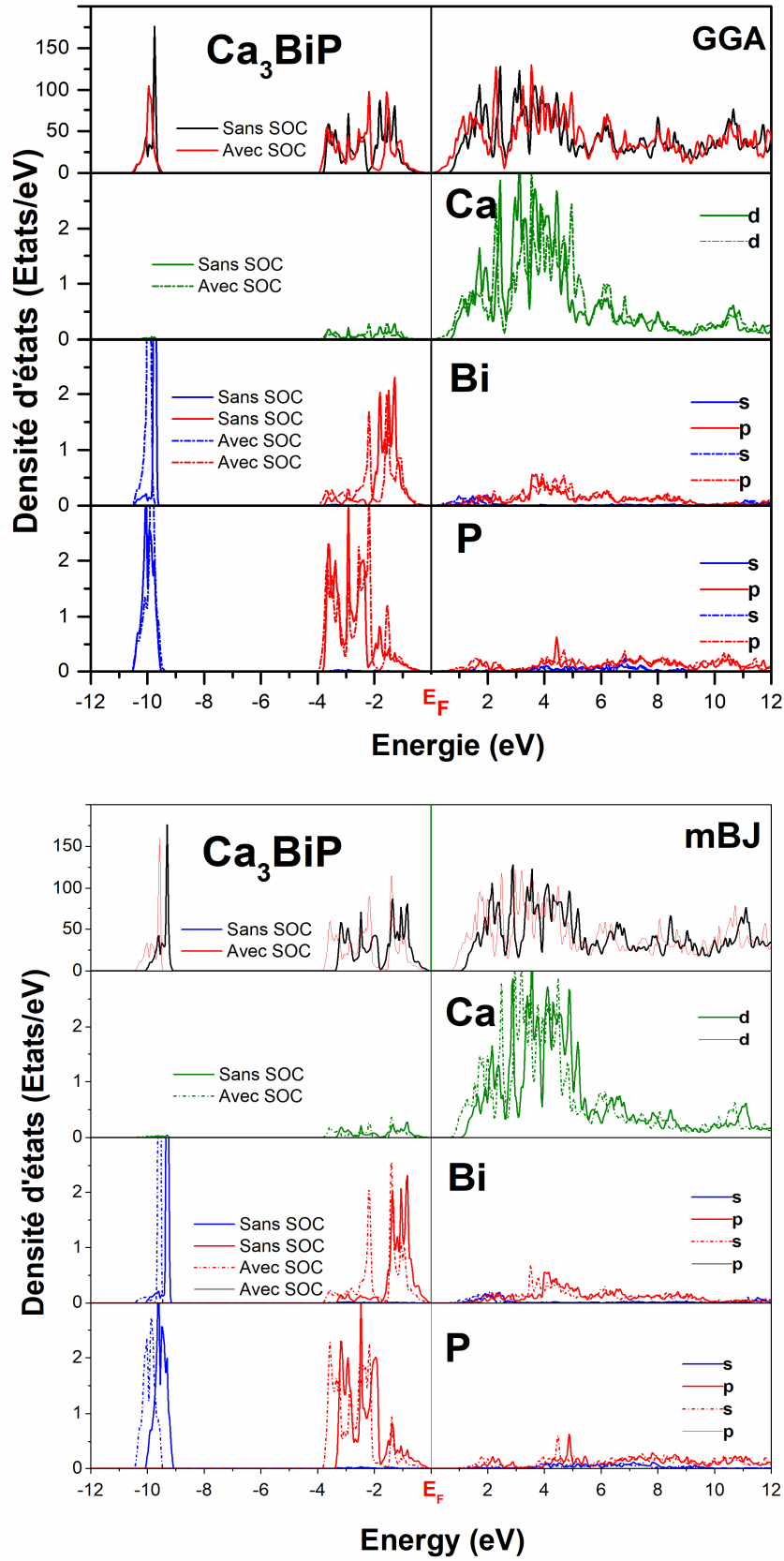


Figure III-1.6 : Les densités d'états calculées de l'anti-pérovskite super-cellule de 40 atomes Ca_3BiP avec et sans le couplage spin-orbite en utilisant les deux approches PBE-GGA et TB-mBJ.

Dans ce qui suit, nous examinerons l'influence des différentes lacunes sur la structure électronique et les propriétés magnétiques de l'anti-pérovskite Ca_3BiP .

Tout d'abord, nous avons calculé l'énergie de formation E_{form} pour les anti-pérovskites Ca-Bi-P non stœchiométriques à partir des réactifs les plus simples (métaux : Ca, Bi et non-métal : P) comme:

$$E_{\text{form}}(\text{Ca}_3\text{BiP}) = \frac{E_{\text{totale}}(\text{Ca}_m\text{Bi}_n\text{P}_p) - \left[mE(\text{Ca}) + \frac{1}{2}nE(\text{Bi}) + \frac{1}{24}pE(\text{P}) \right]}{m+n+p}$$

Où m , n et p sont les nombres d'atomes utilisés dans la super-cellule. $E_{\text{totale}}(\text{Ca}_m\text{Bi}_n\text{P}_p)$ est l'énergie totale de la super-cellule parfaite. $E(\text{Ca})$, $E(\text{Bi})$ et $E(\text{P})$ sont les énergies totales par atome dans le solide élémentaire. Les valeurs 1/2 et 1/24 de Bi et P sont utilisées parce que la maille élémentaire de Bi et P contient respectivement 2 et 24 atomes. La structure cristalline du Calcium est le cubique à face centrée (groupe d'espace Fm-3m), du Bismuth est la structure monoclinique (groupe d'espace C_2/m) et du Phosphore est la phase triclinique (groupe d'espace P_1).

L'énergie de formation du l'anti-pérovskite pure Ca_3BiP est de -0,5856752 eV / atome. Ce signe négatif indique que notre anti-pérovskite est structurellement stable. Nous avons également calculé les énergies de formation de tous les systèmes défectueux comme suit:

$$E_{\text{form}}(\text{Ca}_3\text{BiP}_{1-x}) = \frac{E_{\text{totale}}(\text{Ca}_m\text{Bi}_n\text{P}_{p-1}) - \left[mE(\text{Ca}) + \frac{1}{2}nE(\text{Bi}) + \frac{1}{24}(p-1)E(\text{P}) \right]}{m+n+(p-1)}$$

$$E_{\text{form}}(\text{Ca}_3\text{Bi}_{1-x}\text{P}) = \frac{E_{\text{totale}}(\text{Ca}_m\text{Bi}_{n-1}\text{P}_p) - \left[mE(\text{Ca}) + \frac{1}{2}(n-1)E(\text{Bi}) + \frac{1}{24}pE(\text{P}) \right]}{m+(n-1)+p}$$

$$E_{\text{form}}(\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}) = \frac{E_{\text{totale}}(\text{Ca}_{m-3}\text{Bi}_n\text{P}_p) - \left[(m-3)E(\text{Ca}) + \frac{1}{2}nE(\text{Bi}) + \frac{1}{24}pE(\text{P}) \right]}{(m-3)+n+p}$$

$$E_{\text{form}}(\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}_{1-x}) = \frac{E_{\text{totale}}(\text{Ca}_{m-3}\text{Bi}_n\text{P}_{p-1}) - \left[(m-3)E(\text{Ca}) + \frac{1}{2}nE(\text{Bi}) + \frac{1}{24}(p-1)E(\text{P}) \right]}{(m-3)+n+(p-1)}$$

$$E_{\text{form}}(\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_{1-x}\text{P}) = \frac{E_{\text{totale}}(\text{Ca}_{m-3}\text{Bi}_{n-1}\text{P}_p) - \left[(m-3)E(\text{Ca}) + \frac{1}{2}(n-1)E(\text{Bi}) + \frac{1}{24}pE(\text{P}) \right]}{(m-3)+(n-1)+p}$$

$$E_{\text{form}}(\text{Ca}_3\text{Bi}_{1-x}\text{P}_{1-x}) = \frac{E_{\text{totale}}(\text{Ca}_m\text{Bi}_{n-1}\text{P}_{p-1}) - \left[mE(\text{Ca}) + \frac{1}{2}(n-1)E(\text{Bi}) + \frac{1}{24}(p-1)E(\text{P}) \right]}{m + (n-1) + (p-1)}$$

Où $E_{\text{totale}}(\text{Ca}_m\text{Bi}_n\text{P}_{p-1})$, $E_{\text{totale}}(\text{Ca}_m\text{Bi}_{n-1}\text{P}_p)$, $E_{\text{totale}}(\text{Ca}_{m-3}\text{Bi}_n\text{P}_p)$, $E_{\text{totale}}(\text{Ca}_{m-3}\text{Bi}_n\text{P}_{p-1})$, $E_{\text{totale}}(\text{Ca}_{m-3}\text{Bi}_{n-1}\text{P}_p)$ et $E_{\text{totale}}(\text{Ca}_m\text{Bi}_{n-1}\text{P}_{p-1})$ sont les énergies totales du super-cellule avec une lacune en site de P, de Bi et de Ca et en combinant les différents défauts.

D'après le tableau 2, les valeurs d'énergie de formation de nos systèmes défectueux prédisent que l'anti-pérovskite $\text{Ca}_3\text{Bi}_{1-x}\text{P}$ est thermodynamiquement plus favorable que les autres systèmes défectueux.

Tableau III-1. 2: Les moments magnétiques (MM, en μ_B) et les énergies de formation (E_{form} , en eV de l'anti-pérovskite Ca_3BiP avec toutes les lacunes possibles). Les moments magnétiques calculés avec l'interaction spin orbite (SOC) sont entre parenthèses.

Système	MM (per cell)	MM (Ca)	MM (Bi)	MM (P)	E_{form}
$\text{Ca}_3\text{BiP}_{1-x}$	-0.03923	-0.00037	0.00136	0.00028	-0.8718282
$\text{Ca}_3\text{Bi}_{1-x}\text{P}$	0.07126	0.00262	0.00553	0.00609	-0.8759065
$\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}$	2.44701 (0.59387)	0.01321 (0.00140)	0.16665 (0.07183)	0.05734 (0.00968)	-0.7341145
$\text{Ca}_3\text{Bi}_{1-x}\text{P}_{1-x}$	0.00423	0.00037	-0.00023	0.00189	-0.8087251
$\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_{1-x}\text{P}$	0.07434	0.00012	0.00447	0.00229	-0.7158616
$\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}_{1-x}$	3.96894 (1.55570)	0.00708 (0.00047)	0.20311 (0.05574)	0.08787 (0.01429)	-0.6991226

Pour étudier la possibilité d'avoir le magnétisme à travers la création de diverses lacunes dans le système Ca_3BiP , nous avons considéré deux types de calculs, spin polarisé et spin non polarisé; et nous avons comparé leurs énergies totales d'équilibre. Dans les trois systèmes défectueux $\text{Ca}_3\text{BiP}_{1-x}$, $\text{Ca}_3\text{Bi}_{1-x}\text{P}$ et $\text{Ca}_3\text{Bi}_{1-x}\text{P}_{1-x}$, le niveau de Fermi est déplacé vers le bas de la bande de conduction (comme un dopage de type n) tandis que dans le système $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_{1-x}\text{P}$, E_F est situé dans le haut de la bande de valence (comme un dopage de type p). Tous les systèmes défectueux étudiés sont trouvés métalliques comme le montre la **Figure III-1.7**.

Le **Tableau III-1. 2** comprend également le moment magnétique total de chaque système défectueux et la contribution des différents atomes. Dans les quatre systèmes défectueux étudiés, ces lacunes ne créent pas de moments magnétiques locaux ($\sim 0 \mu_B$) et ces anti-pérovskites restent non magnétiques.

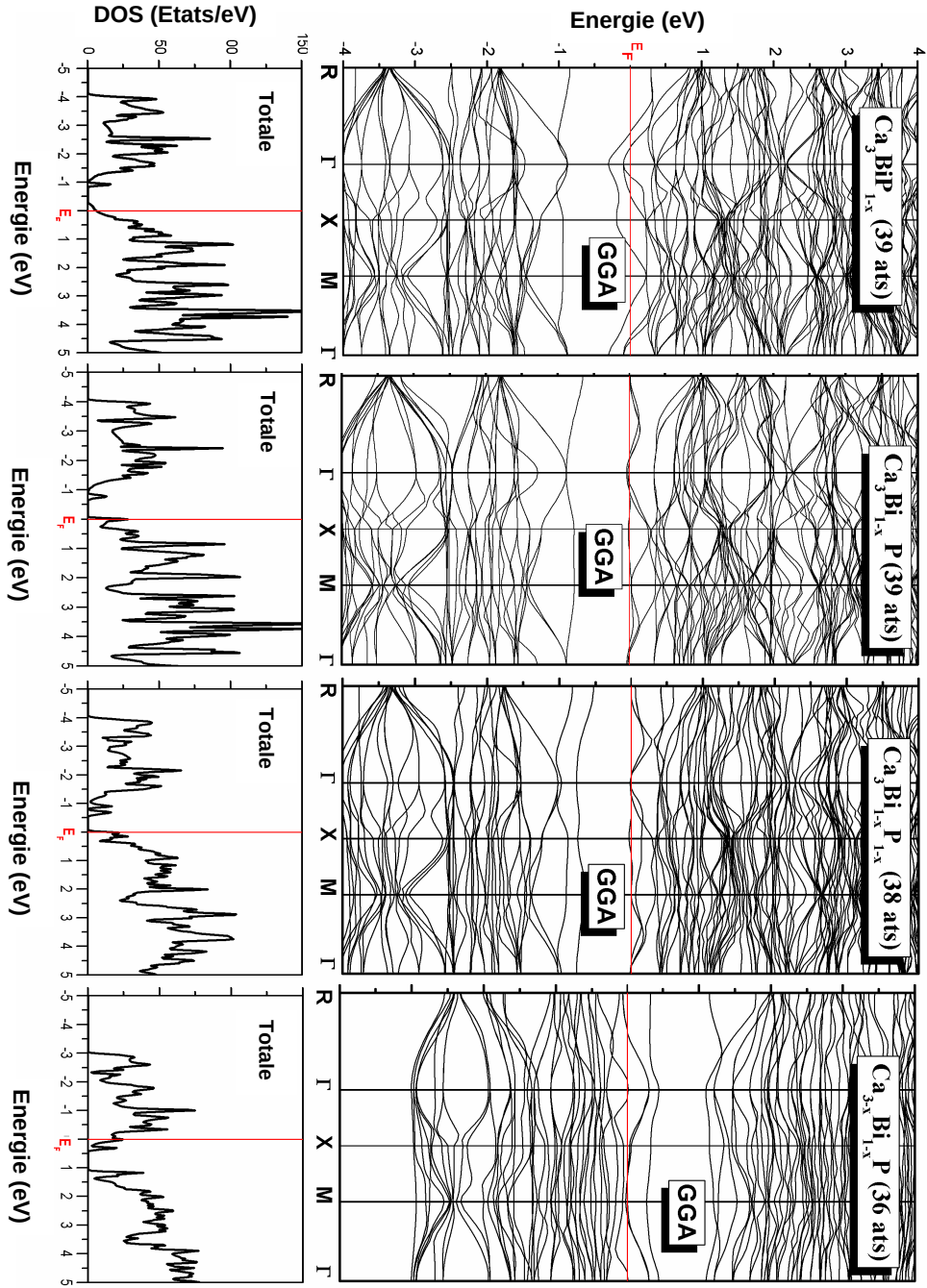


Figure III-1.7: Les structures de bandes électroniques et les densités d'états totales des systèmes non-magnétiques défectueux.

Dans cette partie, nous avons également calculé la densité d'états partielle des atomes Bi et P les plus proches voisins pour montrer leur contribution à l'aimantation du système. Dans le cas de lacunes de Calcium (V_{3Ca} et V_{3Ca+1P}) les anti-pérovskites correspondants deviennent magnétiques (voir **Figures III-1.8 et IV-1.9**) et le niveau de Fermi se déplace dans le haut de la bande de valence (comme le dopage de type p). On constate que les systèmes défectueux ($Ca_{3-x}BiP$ et $Ca_{3-x}BiP_{1-x}$) sont métalliques et les bandes sont partiellement remplies dans les deux sens de spin. Cela prouve que les électrons non appariés, occupants en grande partie les états p des atomes Bi les plus proches voisins autour de la lacune de Calcium à l'énergie de Fermi, sont complètement polarisés. Les quatre atomes de bismuth les plus proches voisins des sites vacant du Calcium produisent une polarisation de spin significative de l'ordre de $(0,16665 * 4) \mu_B$ des états Bi- $6p$ avec une faible contribution $(0,05734 * 4) \mu_B$ des états P- $3p$ des quatre atomes de phosphore voisins. Cette polarisation augmente avec la création d'une lacune de phosphore en plus des lacunes de Calcium comme le montre la **Figure III-1.9** $[(0,20311 * 4) \mu_B$ des états Bi- $6p$ et $(0,08787 * 4) \mu_B$ des états P- $3p$]. D'après le **Tableau III-1. 2**, l'ensemble des lacunes (calcium + phosphore) ($V_{3Ca} + V_{1P}$) donne une magnétisation plus élevée ($3,96894 \mu_B$) par rapport à celle de V_{3Ca} ($2,44701 \mu_B$).

De plus, nous avons également vérifié l'effet de l'approche TB-mBJ et du couplage spin-orbite sur tous les résultats obtenus (les figures ne sont pas présentées ici) et nous avons constaté que (i) toutes les structures défectueuses étudiées conservent leur caractère métallique; (ii) les moments magnétiques calculés ont indiqué que le SOC diminue ces quantités (voir le **Tableau III-1. 2**), et (iii) les résultats du PBE-GGA sont pratiquement inchangés lorsque le TB-mBJ a été utilisé avec seulement quelques corrections au niveau d'énergie mais les bandes interdites sont considérablement augmentés.

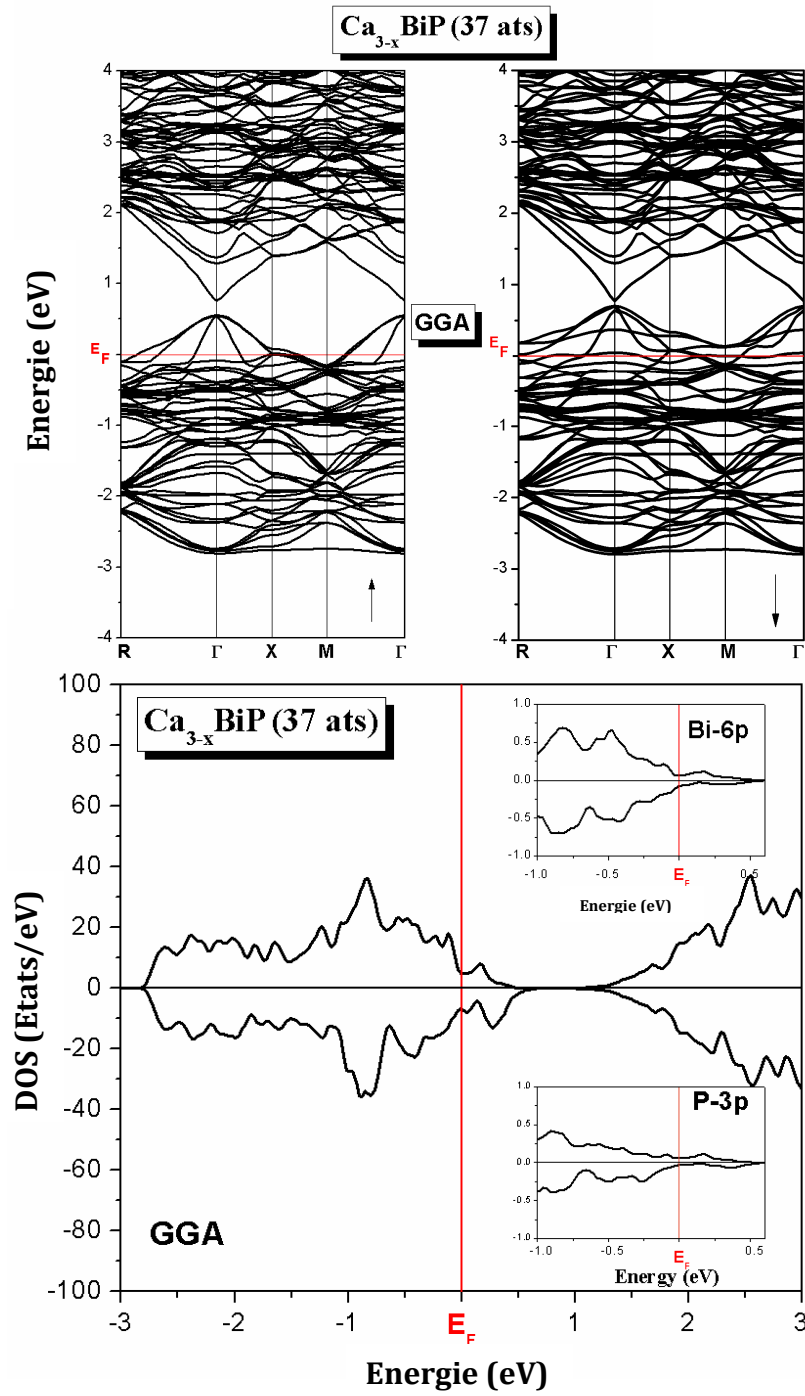


Figure III-1.8: Les structures de bandes électroniques et les densités d'états totales de l'anti-pérovskite magnétique $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}$.

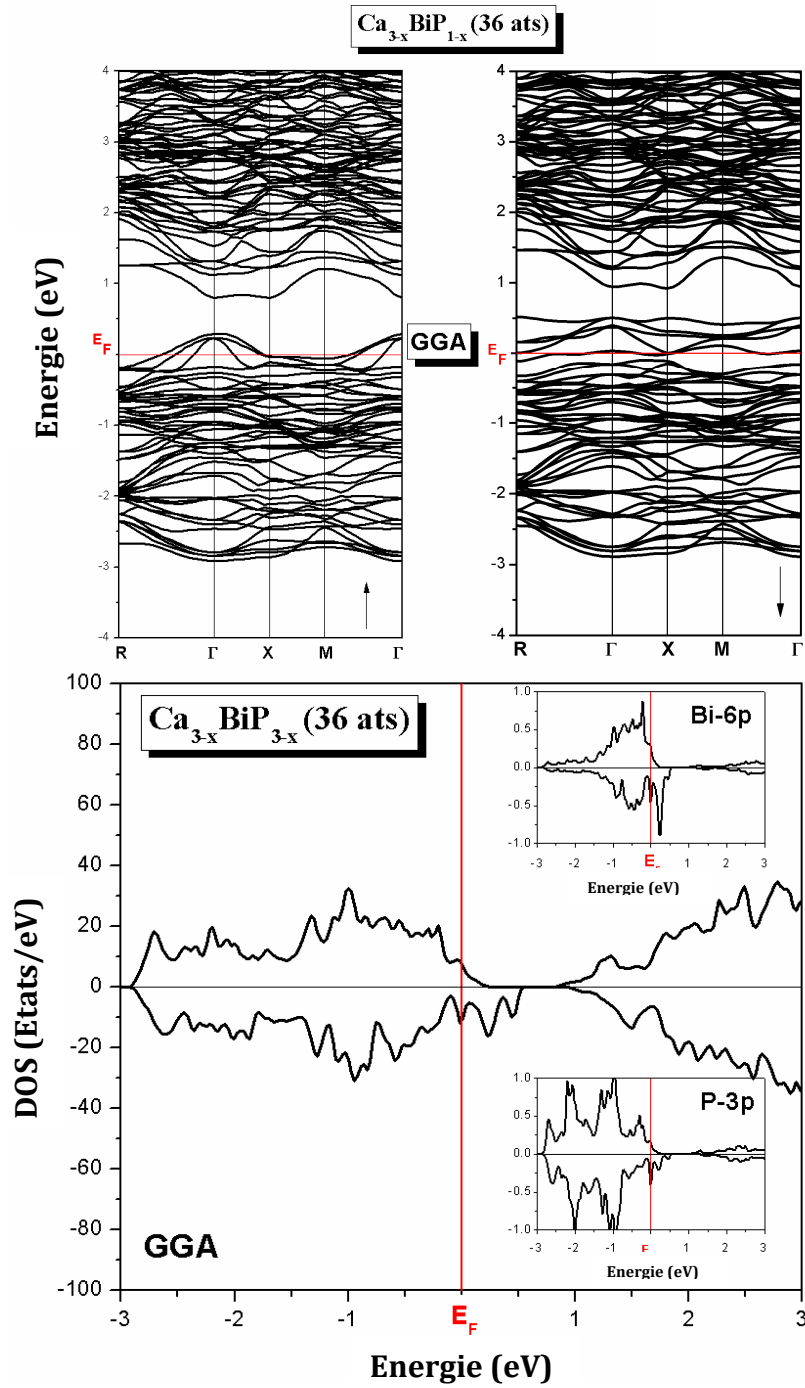


Figure III-1.9: Les structures de bandes électroniques et les densités d'états totales de l'anti-pérovskite magnétique $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}_{1-x}$.

La **Figure III-1.10** montre la distribution de densité de charge et de spin de l'anti-pérovskite pure et défectueuse dans les plans [100] et [110]. À partir des **Figure III-1.10 (a)** et **III-1.10 (b)**, nous pouvons confirmer que cet anti-pérovskite a un caractère de liaison mixte. Une liaison covalente entre les atomes métalliques (Ca, Bi) et l'atome non métallique (P) est formée. Le transfert de charge, qui est basé sur la différence d'électronégativité entre ces atomes, est responsable de toutes les liaisons ioniques entre Ca/Bi et P. On précise également qu'une liaison métallique se forme entre les atomes métalliques.

La distribution de la densité de spin autour des lacunes de Calcium et de Phosphore est aussi représentée sur la **Figure III-1.10 (c)**. Le moment magnétique est principalement formé par les atomes de Bi les plus proches voisins avec une faible contribution des atomes de phosphore les plus proches voisins.

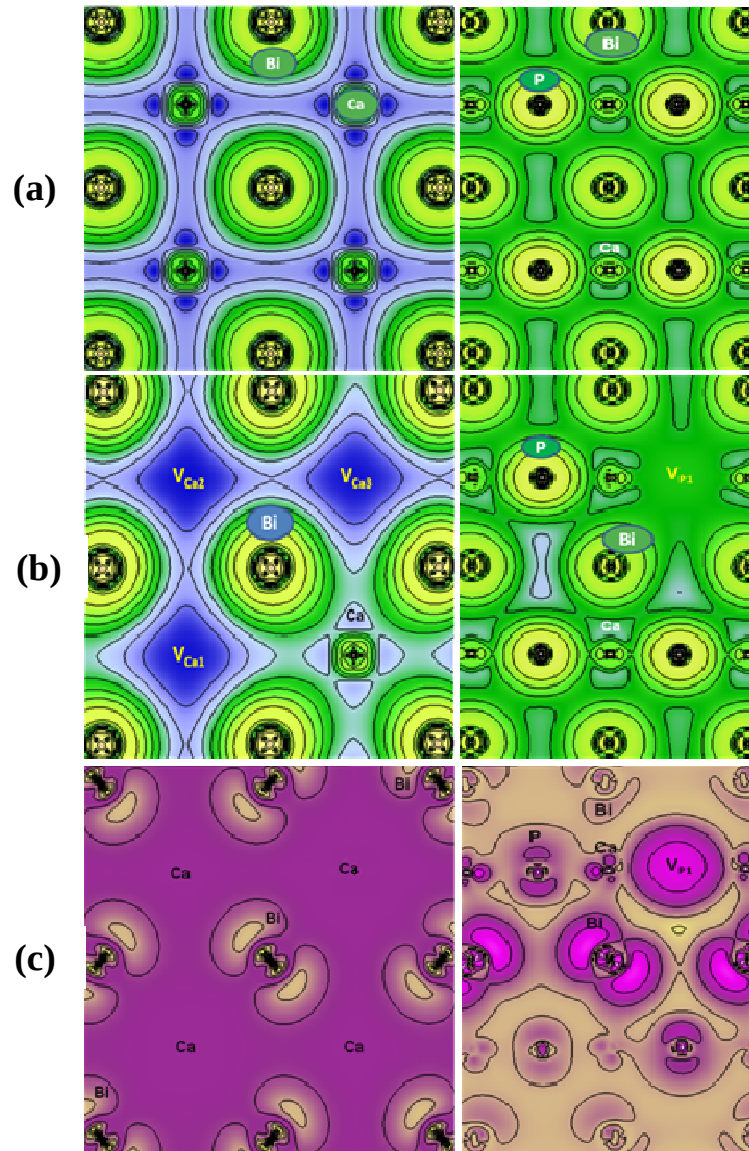


Figure III-1.10: La distribution de la densité de charge de l'anti-pérovskite Ca_3BiP **(a)** pure et **(b)** défectueux dans les plans (100) et (110) respectivement **(c)** La distribution de densité de spin autour d'une lacune Ca et P dans le même plans.

III.1.4. Conclusions

En résumé, nous avons présenté une étude théorique *ab-initio* de l'effet des lacunes cationiques et anioniques sur la structure électronique et les propriétés magnétiques de l'anti-pérovskite Ca_3BiP , en utilisant un calcul d'ondes planes linéarisées augmentées à potentiel total à travers l'approche du gradient généralisé (PBE-GGA) et la version modifiée proposée par Becke et Johnson (TB-mBJ) comme des potentiels d'échange-corrélation. Les effets du couplage spin-orbite (SOC) sont également considérés dans cette étude. Nos résultats seront listés comme suit:

- i. Les propriétés à l'état fondamental de l'anti-pérovskite Ca_3BiP ont été exploitées et comparées aux travaux de W. F. Goh et W. E. Pickett ^[36]. Dans cette partie, les résultats montrent que l'approximation TB-mBJ et le couplage spin orbite SOC sont deux facteurs clés pour déterminer la structure électronique correcte de ce composé.
- ii. L'énergie de formation calculée indique que tous les anti-pérovskites sont structurellement stables.
- iii. Tous les systèmes défectueux étudiés sont trouvés métalliques.
- iv. Seules les lacunes de calcium ($V_{3\text{Ca}}$) et de calcium avec du phosphore ($V_{3\text{Ca}}+V_{1\text{P}}$), peuvent conduire au magnétisme dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP .
- v. Ces deux lacunes introduisent une polarisation de spin principalement à travers les états $6p$ des atomes du Bismuth les plus proches autour du site du défaut.

Bibliographies

- [1] S. Shrestha, R. Fischer, G. J. Matt, P. Feldner, T. Michel, A. Osvet, I. Levchuk, B. Merle, S. Golkar, H. Chen, S. F. Tedde, O. Schmidt, R. Hock, M. Rühlig, M. Göken, W. Heiss, G. Anton and C. J. Brabec, *Nature Photonics*, **11**, 436–440 (2017).
- [2] H. Wang and D. H. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 5204-5236 (2017).
- [3] Y. Zhu, G. Chen, Y. Zhong, Y. Chen, N. Ma, W. Zhou and Z. Shao, *Nature* **9**, 2326 (2018).
- [4] J. Zhang, X. Zhao, L. Du, Y. Li, L. Zhang, S. Liao, J. B. Goodenough, Z. Cui, *Nano Lett.*, **19**, 7457-7463 (2019).
- [5] Y. Sun, C. Wang, Y. Wen, L. Chu, H. Pan, M. Nie, M. Tang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**[8], 2178–2181 (2010).
- [6] Z. Deng, B. Radhakrishnan and S. P. Ong, *Chem. Mater.*, **27**, 10, 3749-3755 (2015).
- [7] Y. Liu, S. Li, X. Zhang, H. Liu, J. Qiu, Y. Li and K. L. Yeung, *Inorganic Chemistry Communications* **48**, 77-80 (2014).
- [8] Z-X. Wang, Y. Zhang, Y-Y. Tang, P-F. Li and R-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 10, 4372-4378 (2019).
- [9] Y. Wang, Q. Wang, Z. Liu, Z. Zhou, S. Li, J. Zhu, R. Zou, Y. Wang, J. Lin Y. Zhao, *Journal of Power Sources* **293**, 735-740 (2015).
- [10] Z. Wei, W-Q. Liao, Y-Y. Tang, P-F. Li, P-P. Shi, H. Cai and R-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 26, 8110-8113 (2018).
- [11] M. Minohara, R. Yukawa, M. Kitamura, R. Kumai, Y. Murakami and H. Kumigashira, *Journal of Crystal Growth*, **500**, 33-37 (2018).
- [12] X. Lü, J. W. Howard, A. Chen, J. Zhu, S. Li, G. Wu, P. Dowden, H. Xu, Y. Zhao and Q. Jia, *Adv. Sci.* **3**, 1500359, (2016).
- [13] J. Zemen, E. Mendive-Tapia, Z. Gercsi, R. Banerjee, J. B. Staunton, and K. G. Sandeman, *Phys. Rev.* **95**, 184438 (2017).
- [14] J. Zemen, Z. Gercsi, and K. G. Sandeman, *Phys. Rev.* **96**, 024451 (2017).
- [15] Y. S. Sun, Y. F. Guo, X. X. Wang, W. Yi, J. J. Li, S. B. Zhang, C. I. Sathish, A. A. Belik and K. Yamaura, *J. Phys.: Conf. Series*, **400**, 032094, (2012).
- [16] J. Batool S. M. Alay-e-Abbas¹, and N. Amin, *Journal of Applied Physics*, **123**, 161516 (2018).
- [17] G. Gurung, *Phys. Rev. Materials* **3**, 044409, (2019).
- [18] T. Hajiri S. Finizio, M. Vafaei, Y. Kuroki, H. Ando, H. Sakakibara, A. Kleibert, L. Howald, F. Kronast, K. Ueda, H. Asano, and M. Kläui, *Journal of Applied Physics*, **119**, 183901 (2016).

- [19] M. Meng S. X. Wua, W. Q. Zhou, L. Z. Ren, Y. J. Wang, G. L. Wang, and S. W. Li, *Journal of Applied Physics* ., **118**, 053911 (2015).
- [20] S. Goumri-Said, S. Azam, S. A. Khan and M. B. Kanoun, *Computational Condensed Matter* **21**, e00396 (2019).
- [21] N. H. Hong, N. T. Huong, T-Y. Kim, S. Goumri-Said and M. B. Kanoun, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 25, 14351–14357 (2015).
- [22] N. H. Hong, M. B. Kanoun, J-G. Kim, T. Sh. Atabaev, K. Konishi, S. Noguchi, M. Kurisu, and S. Goumri-Said, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 5, 2983–2989 (2018).
- [23] I. Zeba, M. Ramzan, R. Ahmad, M. Shakil, M. Rizwan, M. Rafique, M. Sarfraz, M. Ajmal and S. S. A. Gillani, *Solid State Communications*, **33**, 113907 (2020).
- [24] X. Deng, Z. Zeng, R. Gao, Z. Wang, G. Chen, W. Cai and C. Fu, *Journal of Alloys and Compounds*, **831**, 154857 (2020).
- [25] N. T. Hung, N. H. Lam, A. D. Nguyen, L. H. Bac, N. N. Trung, D. D. Dung, Y. S. Kim, N. Tsogbadrakh, T. Ochirkhuyag and D. Odkhuu, *Scientific Reports*, **10**, 6189 (2020).
- [26] X. Luo, W. Xing, Z. Li, G. Wu, and X. Chen, *Phys. Rev. B* **75**, 054413 (2007).
- [27] P. Barrozo and J. A. Aguiar, *Journal of Applied Physics* **113**, 17E309 (2013).
- [28] W. Zhou, H. Deng, L. Yu, P. Yang, and J. Chu, *Journal of Applied Physics* **117**, 194102 (2015).
- [29] B. Xu, K. B. Yin, J. Lin, Y. D. Xia, X. G. Wan, J. Yin, X. J. Bai, J. Du, and Z. G. Liu, *Phys. Rev. B* **79**, 134109 (2009).
- [30] Z-L. Yu, *J. Phys.: Condens. Matter*, **32**, 205504 (2020).
- [31] S. Sil, H. Luitel, J. Dhar, M. Chakrabarti, P. P. Ray, B. Bandyopadhyay and D. Sanyal, *Physics Letters*, **384**, 126278 (2020).
- [32] Y. Sun, X. Q. Chen, S. Yunoki, D. Li, and Y. Li, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 216406 (2010).
- [33] C. K. Barman, C. Mondal, V. Singh, B. Pathak, and A. Alam, *Phys. Rev. B* **98**, 245149 (2020).
- [34] E. Haque, and M. A. Hossain, *Journal of Materials Research*, **34**, 2635-2642 (2019).
- [35] F. Gäbler, M. Kirchner, W. Schnelle, U. Schwarz, M. Schmitt, H. Rosner, and R. Niewa, **630**, 13-14 (2004).
- [36] W. F. Goh and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **97**, 035202 (2018).
- [37] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Maabed and D. Maouche, *Physics Letters A* **373**, 1777–1781 (2009).
- [38] K. Chen, C. Li, M. Hu, X. Hou, C. Li and Z. Chen, *Materials*, **10**, 362 (2017).

- [39] I. Ullah, G. Murtaza, R. Khenata, A. Mahmood, M. Muzzamil, N. Amin, and M. Salef, *Journal of Electronic Materials*, **45**, 3059–3068 (2016).
- [40] R. H. Mitchell, *Perovskites. Modern and Ancient*. Almaz Press, Thunder Bay 318 (2002).
- [41] K. Hippler, S. Sitta, P. Vogt and H. Sabrowsky, *Acta Cryst* **C46**, 736–738 (1990).
- [42] P. R. Vansant, P. E. Van Camp and V. E. Van Doren, *Phys. Rev. B* **57**, 7615 (1998).
- [43] B.V. Beznosikov, *J. Struct. Chem.* **44**, 885 (2003).
- [44] M. Y. Chern, D. A. Vennos, and F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **96**, 415 (1992).
- [45] H. Trabelsi, M. Bejar, E. Dhahri, M.A. Valente, M.P.F. Graça, M. Djermouni and A. Zaoui, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **478**, 175–186 (2019).
- [46] Q-L. Fang, J-M. Zhang and K-W. Xu, *Physica B: Condensed Matter* **1**, 79-83 (2013).
- [47] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, (2001).
- [48] E. Sjöstedt, L. Nordstrom and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [49] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [50] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [51] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **30**, 5390 (1944).
- [52] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).

Deuxième partie : Analyse théorique de la structure électronique de l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopé au Mn

IV.1.1. Introduction

L'intéressante idée de manipuler le spin de l'électron, en plus de sa charge, comme un degré de liberté supplémentaire continue de stimuler un intérêt intense dans le domaine de la spintronique. ^[1-5] Dans ce cadre, la découverte des matériaux ferromagnétiques fonctionnant à température ambiante et avec une stabilité d'équilibre thermique élevée serait une percée en réalisant de transistors polarisés en spin, ou en intégrant la logique de spin et la mémoire de spin non volatile dans le domaine passionnant de l'informatique quantique.

Les semi-conducteurs dopés aux métaux de transition, en général, présentent des propriétés intéressantes avec des porteurs polarisés en spin. Ces matériaux sont formés en introduisant des atomes d'impuretés, tels que des métaux de transition, communément appelés semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Idéalement, un mélange magnétiquement dilué est un système dans lequel la matrice est «non magnétique» et les atomes de soluté ont un moment magnétique bien défini.

Le semi-conducteur magnétique dilué (DMS) ^[2] est un domaine de recherche fascinant pour sa large utilisation dans les dispositifs spintroniques en tant que matériaux émergents à haute performance. Les DMS sont généralement conçus en introduisant des impuretés de métaux de transition (TM) dans les semi-conducteurs non magnétiques.

Ces matériaux sont intéressants du point de vue des applications, parce que les matériaux spintroniques ont des caractéristiques des dispositifs électroniques modernes.

Jusqu'à présent, la plupart des travaux se sont concentrés sur les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ ou $(\text{In}, \text{Mn})\text{As}$, ^[2] avec des températures de transition allant jusqu'à 110 K. Cependant, la solubilité des métaux de transition (TM) dans les semi-conducteurs III-V est extrêmement faible (7% à 8%), de sorte que des températures de Curie de fonctionnement élevées semblent difficiles à atteindre avec les techniques de synthèse actuelles. D'autre part, la grande solubilité des TMs dans les semi-conducteurs II-VI (de l'ordre de 10% à 25%) (Réf. ^[6]) et la possibilité de contrôler indépendamment le spin localisé (fourni par les impuretés magnétiques) les rend également particulièrement attractifs pour les études fondamentales. ^[7, 8]

Au cours des dernières décennies, les oxydes de pérovskite ABO_3 ont été largement étudiés en raison de leurs nombreux et divers nouveaux phénomènes tels que la

supraconductivité à haute température de transition, ^[9] la ferroélectricité, ^[10] et la magnétorésistance colossale (MRC). ^[11] Les propriétés des pérovskites dopées aux métaux de transition, en particulier celles de la pérovskite prototype SrTiO_3 dopé au Mn ont aussi fait l'objet de plusieurs études et de débats intensifs pour deux raisons majeures. Le premier est lié à l'observation d'une réponse de polarisation intrigante dans SrTiO_3 légèrement dopé au Mn ^[12-19]. Malgré les efforts expérimentaux actifs et la modélisation théorique aux centres des impuretés Mn ^[20, 21], la nature des phénomènes observés reste controversée et nécessite des éclaircissements supplémentaires. La deuxième raison du grand intérêt pour les études SrTiO_3 : Mn est lié au développement de la technologie et aux études de SrTiO_3 moyennement et fortement dopé au Mn en tant que nouveau matériau magnétique, semi-conducteur, multiferroïque et «spintronique» L'observation du magnétisme à température ambiante et de la multiferroïcité dans des monocristaux de SrTiO_3 dopés à 3% de Mn peut être notée comme un succès catégorique dans les études de SrTiO_3 : Mn ^[22, 23].

En revanche, relativement moins d'attention a été accordée aux matériaux anti-pérovskite. Dans le but de la recherche de nouveaux DMSs à fortes températures de Curie et dont les propriétés magnétiques sont contrôlables en changeant la densité des porteurs, une conception des matériaux basée sur les calculs des premiers principes a été réalisée pour le Mn dopé Ca_3BiP .

IV.1.2. Méthode de calcul

Tout au long de ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k ^[24], qui est une implémentation de la méthode FP-(L)APW+*lo* dans le cadre de la DFT ^[25]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité avec l'approximation du gradient généralisé GGA ^[26]. Comme il a été mentionné au début, il est nécessaire d'aller au-delà de la DFT pour traiter correctement les fortes corrélations électroniques présentes dans un système dopé aux ions de manganèse. C'est dans cette optique que ce travail a été complété par le formalisme d'Hubbard via l'approximation GGA+*U* ^[27], pour traiter la forte répulsion coulombienne entre les électrons localisés 3*d* des éléments du métal de transition (**Mn**). Signalons que dans ce travail le couplage spin-orbite (SOC) est pris en compte.

Dans la méthode (FP-LAPW+*lo*), la cellule unitaire est divisée en deux régions : les sphères ne devant pas se chevaucher, sont centrées sur chaque atome (sphères Muffin-tin) de rayon R_{MT} , et la région interstitielle. La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul. Les rayons Muffin-Tin (R_{MT}) sont donnés en unités atomiques (*u.a.*). Les valeurs de

R_{mt}^{min} que nous avons utilisé représentent un bon choix pour notre calcul, ce choix est basé sur deux critères : (i) Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-Tin) ; (ii) Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-Tin).

Le paramètre de coupure $RK_{max} = R_{mt}^{min} * K_{max}$, R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} étant la norme de plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonction propres. G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge. k est le nombre de points considérés dans la zone irréductible de Brillouin (ZIB). L'ensemble des paramètres utilisés dans nos calculs effectués est rassemblé dans le **Tableau IV-2. 1**.

Tableau IV-2. 1. Les différents paramètres utilisés dans les calculs

RMT _{MIN} ×K _{MAX} =7					
k-points		FM	AFM		
	Monkhorst-Pack	4×4×4	5×5×2		
	k-points in IBZ	36	26		
RMT		Ca	Bi	Mn	P
	(in bohr)	1.9	2.5	2.0	1.7
Electrons de Valence					
	Ca	Bi	Mn	P	
	3s ² 3p ⁶ 4s ²	5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	5d ⁵ 4s ²	3s ² 3p ³	

La densité d'état de notre super-cellule dopé au Mn est calculée par la méthode du tétraèdre ^[28], qui nécessite un grand nombre de points dans la zone de Brillouin (ZB). Dans notre calcul on a utilisé 300 et 200 k -points dans la première ZB correspondant à 112 et 74 points spéciaux dans la ZIB pour les configurations ferromagnétique et antiferromagnétique respectivement.

Dans ce travail, nous avons construit le modèle dopé en utilisant une super-cellule (2×2×2) contenant 40 atomes avec la constante de réseau théorique ($a_0=5.425$ Å) de Ca₃BiP ^[29]. La **Figure IV-2. 1** montre la structure anti-pérovskite dopée au Mn considérée dans cette étude. La **Figure IV-2. 1a** montre la structure anti-pérovskite de 40 atomes où un atome de Ca est remplacé par un atome de Mn, ce qui donne une concentration de dopage Mn de 4.16%. Afin d'étudier l'ordre antiferromagnétique, nous avons doublé la cellule de 40 atomes pour obtenir deux atomes de manganèse aux sites de Ca dans une super-cellule (3×3×3) de 80 atomes (voir **Figure IV-2. 1b**).

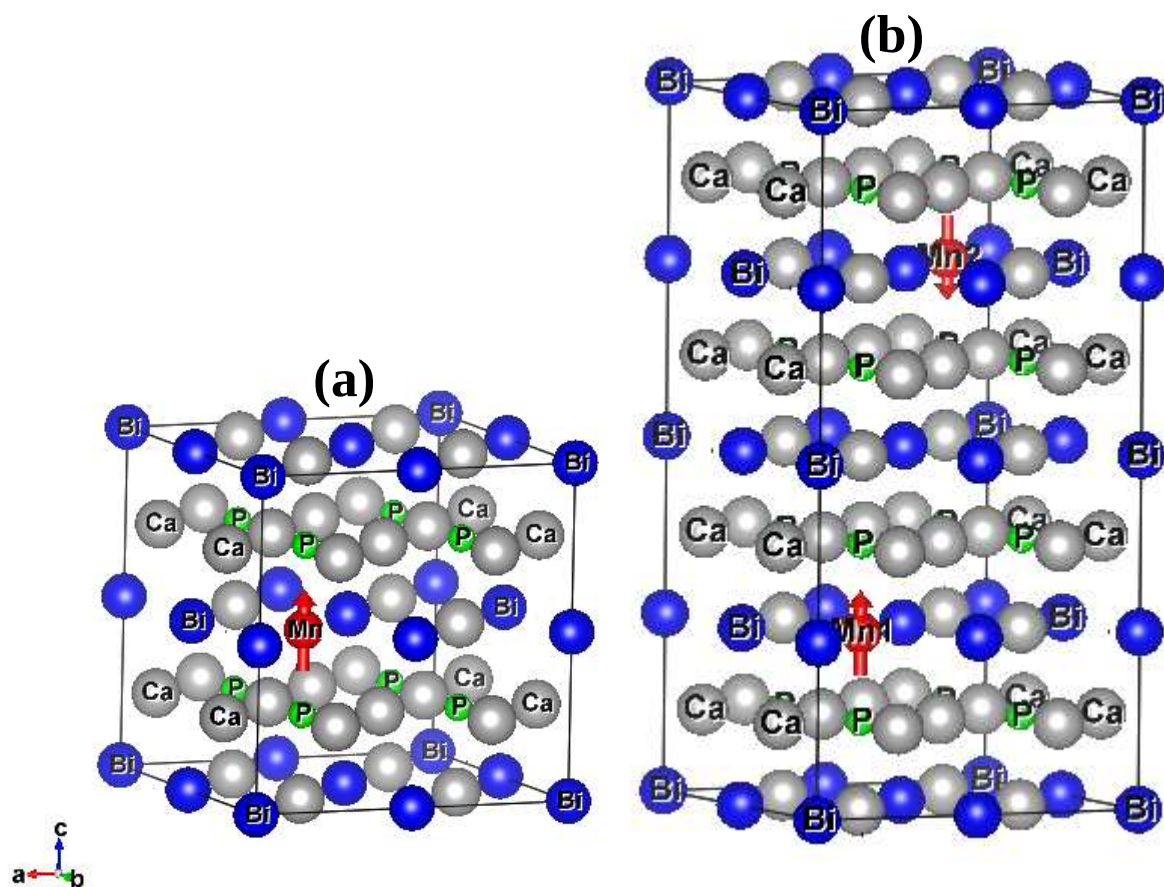


Figure IV-2. 1: Les structures cristallines de la pérovskite cubique Ca_3BiP **(a)** 40 atomes avec un atome de Mn indiquant l'ordre ferromagnétique, **(b)** 80 atomes avec deux atomes de Mn pour l'ordre antiferromagnétique.

VI.1.3. Résultats et discussions

A. Alignements magnétiques

Nous nous concentrons d'abord sur la stabilité des configurations de spin considérées, ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) (voir **Figure 1**) et nous montrons dans le **Tableau IV-2. 2** la différence d'énergie totale (ΔE_{mag}) de l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopé au Mn, calculée par la GGA+U (U varie de 0 à 10eV) entre la configuration FM et AFM. Les énergies sont données pour le paramètre de réseau optimisé $a = 5,425 \text{ \AA}$ ^[29]. Les moments, m_{Mn} et m_{Tot} , sont les moments de spin local et total. La notation de l'ordre magnétique est la suivante: FM et AFM désignent respectivement l'ordre ferromagnétique et antiferromagnétique.

Tableau IV-2. 2 : La différence d'énergie magnétique totale, ΔE_{mag} et le moment magnétique total (m_{Tot}) et local (m_{Mn}) du composé Ca_3BiP dopé au Mn obtenus par l'approche GGA+U. L'énergie ferromagnétique est prise comme référence.

GGA+U	Ordre magnétique	ΔE_{mag} (eV)	m_{Mn} (μ_B)	m_{Tot} (μ_B)
U=0eV	FM	0.0000	4.380	5.000
	AFM	0.0479	3.824	0.000
U=2eV	FM	0.0000	4.565	4.936
	AFM	0.0507	3.984	0.000
U=4eV	FM	0.0000	4.698	5.022
	AFM	0.0538	4.100	0.000
U=6eV	FM	0.0000	4.776	5.000
	AFM	0.0565	4.174	0.000
U=8eV	FM	0.0000	4.827	5.003
	AFM	0.0597	4.232	0.000
U=10eV	FM	0.0000	4.861	5.000
	AFM	0.0625	4.273	0.000

A partir du **Tableau IV-2. 2**, on remarque que l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopée au Mn favorise l'ordre ferromagnétique par rapport à celui de l'antiferromagnétique pour toutes les valeurs du potentiel d'Hubbard allant de 0 eV à 10 eV. Nous constatons aussi que la valeur du moment magnétique de Mn augmente en fonction du paramètre Hubbard pour les deux configurations FM et AFM. D'autre part, l'écart énergétique entre le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme augmente aussi en fonction de U_{eff} confirmant ainsi la stabilité de l'ordre ferromagnétique dans notre système dopé au Mn.

On sait que, la solubilité plus élevée des atomes de métaux de transition (MT) dans une matrice semi-conductrice devrait rendre possible l'incorporation de la concentration du dopant Mn dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP (même si elle est plus élevée), et entraîne une forte

stabilité de la configuration de spin FM. L'anti-pérovskite Ca_3BiP dopée au Mn peut donc être considérée comme un bon candidat potentiel pour le ferromagnétisme à température ambiante. Nous discutons maintenant l'effet de la substitution de l'atome Mn_{Ca} dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP avec une concentration de dopage de 4.16%. Nous remarquons que l'incorporation de Mn conduit à la contraction de la liaison autour de l'impureté. Les atomes du Bismuth et de Phosphore voisins se déplacent vers l'atome de Mn, ce qui entraîne une augmentation des liaisons Ca-P autour de l'impureté Mn de 2.7127 Å du cristal pure à 2.7258 Å de l'anti-pérovskite dopé Mn. D'autre part l'incorporation de l'impureté Mn induit un moment magnétique total de 5.000 μ_B . Le magnétisme provient principalement de l'atome de manganèse qui a un moment magnétique de 4,808 μ_B . En plus, l'hybridation $p-d$ entre l'atome de Mn et les atomes de P conduit à un moment magnétique induit des atomes de P autour de l'atome de Mn (-0,02446 μ_B). Les détails sur l'origine du magnétisme seront discutés ci-dessous.

B. Structure de bandes et densité d'états

La **Figure IV-2. 2-3** représente la structure de bande de l'anti-pérovskite ferromagnétique Ca_3BiP dopée au Mn le long des points de haute symétrie dans la première ZB, calculée par les deux approches GGA et mBJ en introduisant le potentiel d'Hubbard (GGA+ U et mBJ+ U) et en tenant compte de l'interaction spin-orbite. Le **Tableau IV-2. 3** rassemble les valeurs du gap d'énergie (en eV) et du moment magnétique de spin m_{Mn} (en μ_B) calculées par différentes approximations et en tenant compte du couplage spin-orbite. Les approximations GGA, GGA+ U et GGA+ U +SO prédisent un caractère métallique indiquant l'absence du gap énergétique (voir **Figure IV-2. 2**). Le calcul donne une largeur de bande interdite petite et directe au point Γ de 0.596 eV, 0.483 eV et 0.137 eV en utilisant les trois approximations mBJ, mBJ+ U et mBJ+ U +SO respectivement. Ces résultats témoignent du caractère semi-conducteur de l'anti-pérovskite ferromagnétique Ca_3BiP dopé au Mn.

Tableau IV-2. 3 : Les différentes contributions des moments magnétiques et les gaps des énergies de l'anti-pérovskite ferromagnétique Ca_3BiP dopé au Mn obtenus par différentes approches.

Approach	$m_{\text{Mn}} (\mu_B)$	$M_{\text{Bi}} (\mu_B)$	$M_{\text{P}} (\mu_B)$	$E_g (\text{eV})$
GGA	4.38000	0.000150	0.01873	Metal
GGA+ U	4.84855	0.000164	0.00346	Metal
GGA+ U +SO	4.77117	0.000340	0.00324	Metal
mBJ	4.46131	0.002120	0.01358	0.596
mBJ+ U	4.89621	0.000190	0.00054	0.483
mBJ+ U +SO	4.80770	0.000960	0.00043	0.137

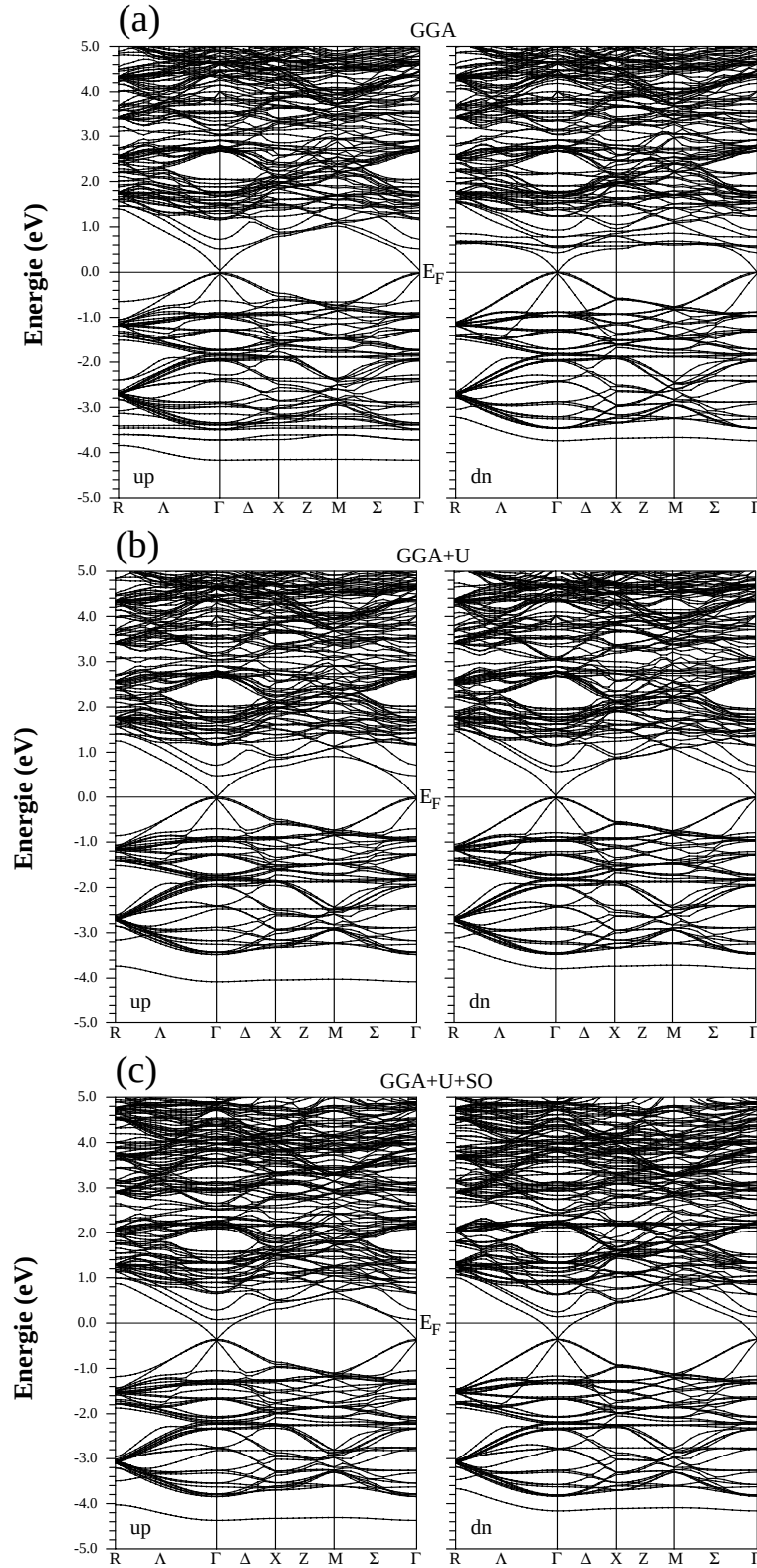


Figure IV-3. 2: La structure de bandes de la pérovskite cubique ferromagnétique Ca_3BiP calculée par les deux approches GGA et GGA+U et en tenant compte du couplage spin-orbite à travers la méthode GGA+U+SO

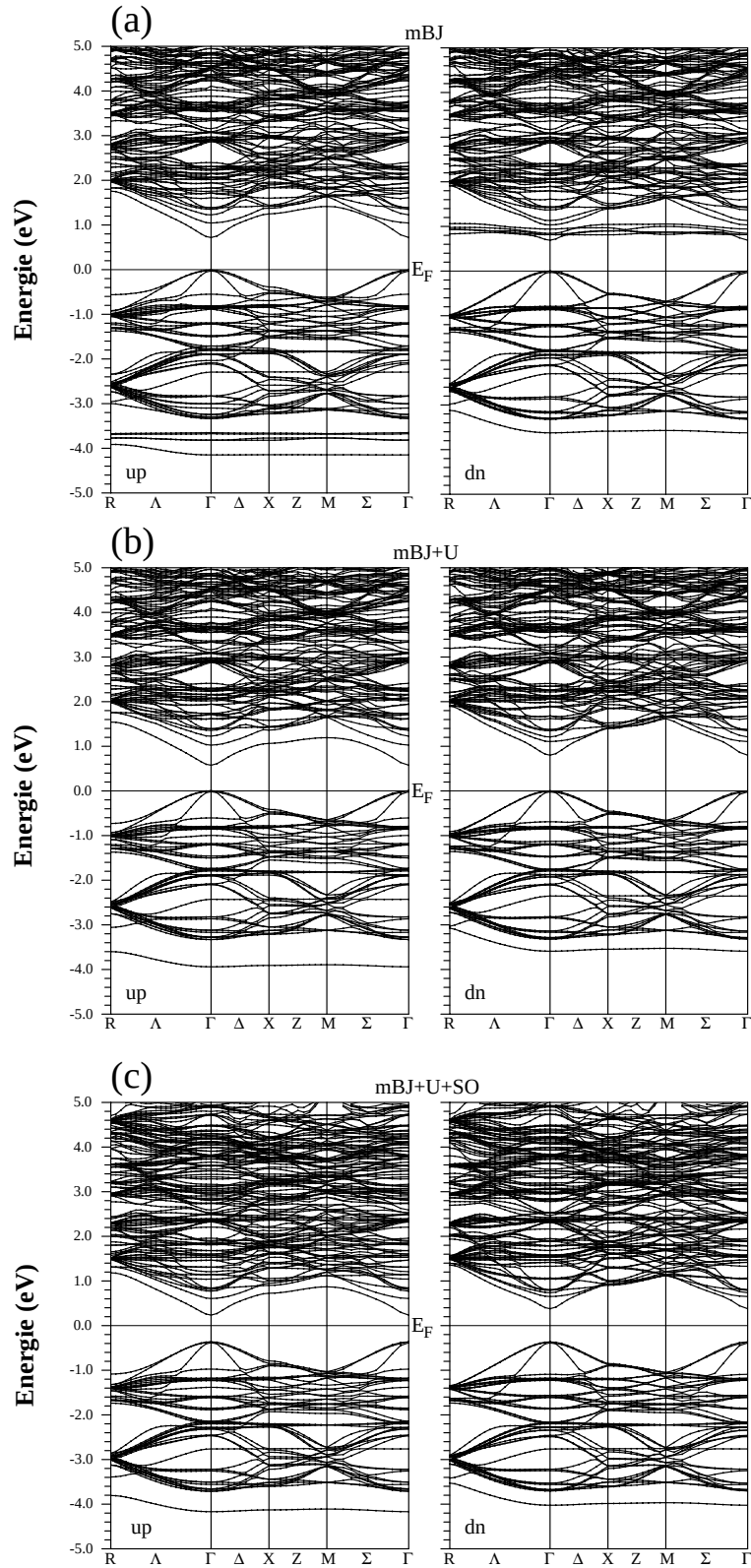


Figure IV-2. 3: La structure de bandes de la pérovskite cubique ferromagnétique Ca_3BiP calculée par les deux approches mBJ et mBJ+U et en tenant compte du couplage spin-orbite à travers la méthode mBJ+U+SO

Afin d'identifier le mécanisme de stabilité des états FM dans le DMS de type anti-pérovskite dopé au 3d-Mn, nous montrons sur la **Figure IV-2. 4** la densité d'états totale (TDOS) et la densité d'états projetée *d*-Mn de l'anti-pérovskite ferromagnétique Ca_3BiP dopée au Mn calculée par les deux approches GGA+*U* et mBJ+*U* et en tenant compte du couplage spin-orbite.

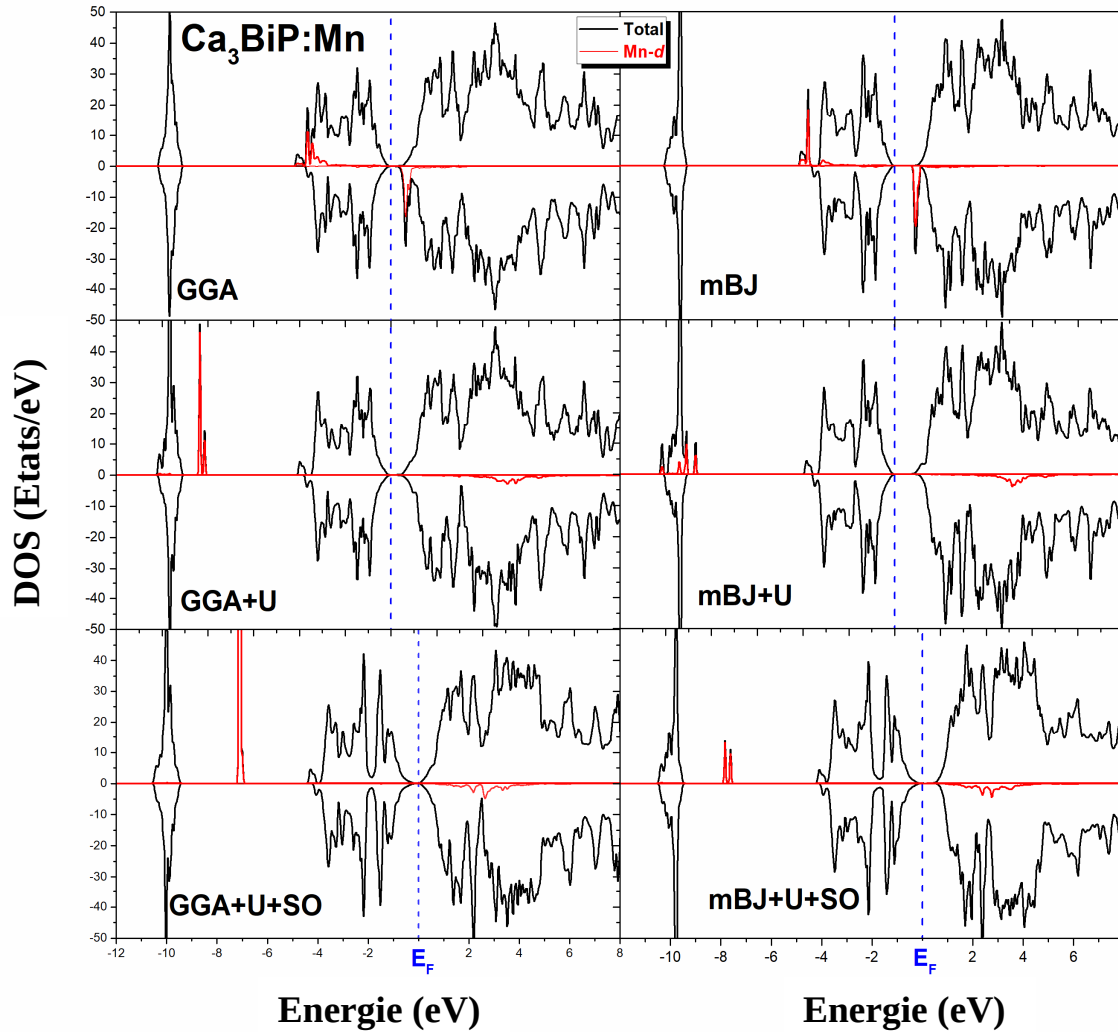


Figure IV-2. 4: la densité d'états totale (TDOS) et la densité d'états projetée *d*-Mn de l'anti-pérovskite ferromagnétique Ca_3BiP dopée au Mn calculée par les deux approches GGA+*U* et mBJ+*U* et en tenant compte du couplage spin-orbite.

A travers cette figure, on remarque que les densités d'états totales calculées par les trois approches sont très similaires et les changements résident dans (i) la division et le déplacement des bandes fortement localisées $3d$ -Mn de part et d'autre du niveau de Fermi sous l'effet du potentiel Hubbard et (ii) la levée de dégénérescence des bandes p des deux pnictides Bi et P. La densité d'états totale montre que le système dopé au Mn passe d'un métal en utilisant les trois approches GGA, GGA+ U et GGA+ U +SO, à un semi-conducteur (c'est-à-dire qu'aucun état n'est disponible à E_F en employant les approximations mBJ, mBJ+ U et mBJ+ U +SO).

Une caractéristique importante de cette classe de pérovskites est que les plus petites bandes P- p se situent plus bas que les bandes Bi- p , ce qui fait de l'ion le plus grand (qui a le plus grand SOC) très intéressant pour déterminer la bande interdite (ou non). Puisque les sites des anions ont une symétrie cubique, les bandes p des deux pnictides Bi et P ont une dégénérescence triple au point Γ lorsque l'interaction spin-orbite (SOC) est négligée. Ce couplage (SOC) sépare les valeurs propres en états $p_{1/2}$ et $p_{3/2}$. Les états Bi- $p_{3/2}$ forment le haut des bandes de valence.

En ce qui concerne la PDOS de Mn, on observe que les états de spin-down pour l'atome Mn est inoccupée, suivant une tendance commune à la plupart des DMS. ^[30] En particulier, selon Zunger ^[31], la structure électronique, d'un atome de métal de transition (MT) qui substitue un cation dans un semi-conducteur zinc-blende peut être décrite par un mécanisme d'hybridation entre les orbitales MT et celles de l'anion principalement de caractère p .

Les états de spin au niveau de Fermi sont responsables de la production d'un état FM stable. Les états électroniques sont observés dans les régions de la bande interdite semi-conductrices autour des niveaux de Fermi. L'état FM est plus stable lorsque l'énergie de Fermi (E_F) se situe dans la région du gap d'énergie entre le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (MBC). En conséquence, la bande d abaisse son énergie cinétique, stabilisant l'état FM pour la bande d'impureté profonde partiellement occupée dans le DMS. Principalement, les états d'impureté d s'hybrident avec la bande de valence de phosphore pour produire une magnétisation. L'atome Mn a une situation à moitié remplie qui est une configuration d'électrons d^5 , qui produit un état FM stable dans le DMS basé sur l'anti-pérovskite Ca_3BiP .

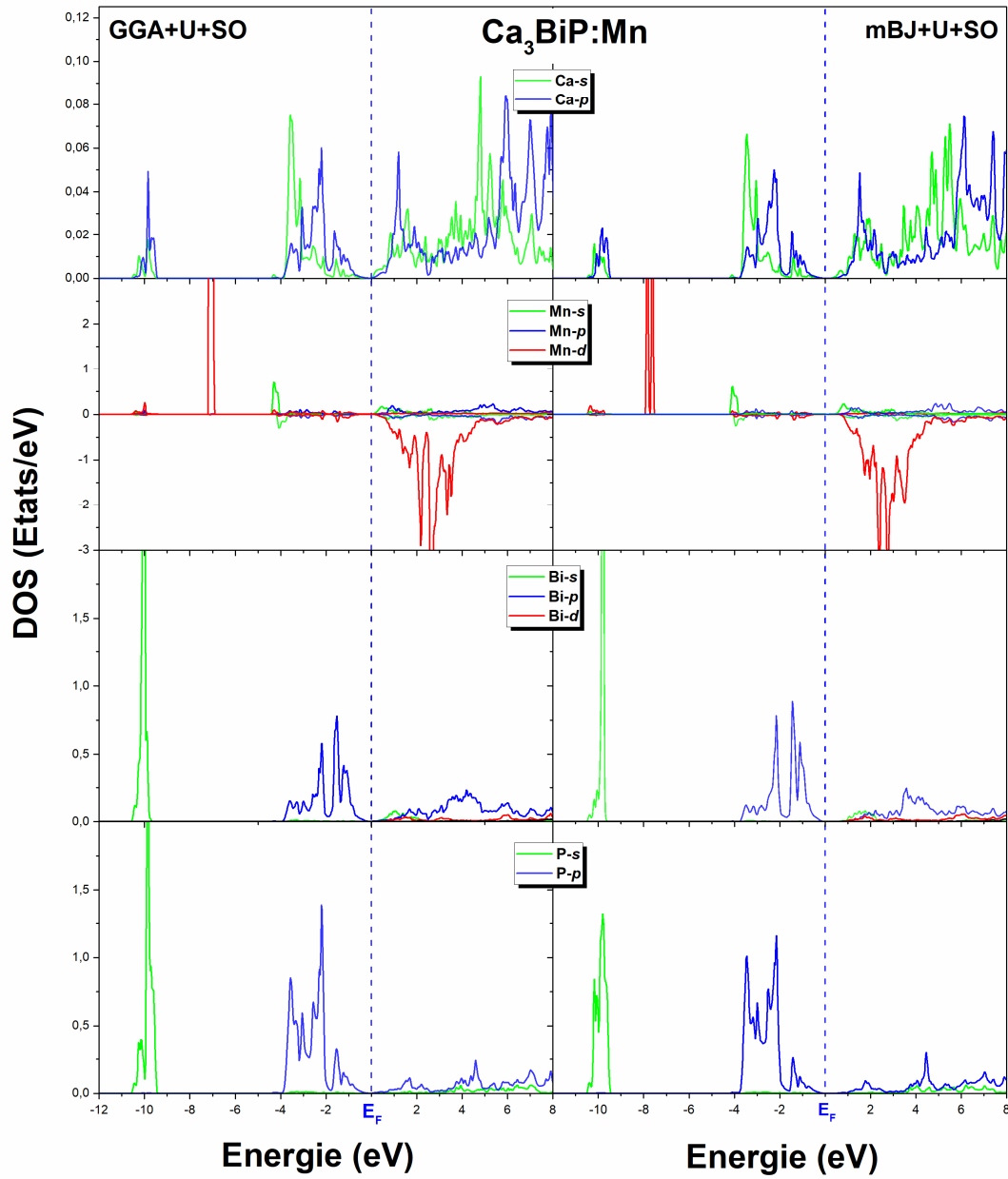


Figure IV-2. 5: la densité d'états partielle (PDOS) de l'anti-pérovskite ferromagnétique Ca_3BiP dopée au Mn calculée par les deux approches GGA+ U et mBJ+ U et en tenant compte du couplage spin-orbite.

La bande interdite de l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopé au Mn est de 0.596 eV, 0.439 eV et 0.137 eV obtenue par mBJ, mBJ+ U et mBJ+ U +SO respectivement. Par rapport à la bande interdite du l'anti-pérovskite Ca_3BiP pure calculée par mBJ (0.510 eV) ^[29] et par mBJ+SO (0.832 eV) ^[29], la bande interdite du Ca_3BiP dopé au Mn est augmentée d'environ 0,086 eV en utilisant la mBJ alors qu'elle s'est réduit d'environ 0,695 eV en utilisant la mBJ+SO. Mn est un élément fortement corrélé. L'ion Mn^{2+} (d^5) a cinq électrons sur la bande d , elle obtiendra une énergie d'interaction U pour diviser la bande inférieure et supérieure de Hubbard. Nous pouvons voir de faible hybridation entre Mn, Bi et P lorsque Mn se substitue sur le site Ca. On peut déduire la même conclusion à travers la densité électronique. On peut voir sur la **Figure IV-2. 6** que l'atome Mn est assez covalent sur le site Ca. Cela suggère que Mn est moins ionique que les atomes Ca. Les états de Mn sont très proches du maximum de la bande de valence et du bas de la bande de conduction. Le gap entre la bande inférieure et supérieure d'Hubbard est très réduit. Nous pouvons voir aussi que l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopé au Mn peut difficilement obtenir une large bande interdite par DFT avec l'effet de corrélation ($U=0$ à 10 eV). Cela signifie que la liaison covalente entre Mn et P ne peut pas former une large bande interdite. Ainsi, lorsque Mn s'hybride avec Bi et P, cela peut réduire la bande interdite. Cela pourrait être la raison pour laquelle le dopage du métal de transition peut améliorer la photo-catalyse.

C. Propriétés magnétiques

Nous montrons dans le **Tableau IV-2. 2** les moments magnétiques calculés par GGA+ U pour une concentration fixe de Mn (4.16%) des deux configurations de spin FM et AFM. Dans le DMS dopé au Mn ^[30], on s'attend à ce que (i) le nombre des électrons de valence de spin minoritaire ne sont pas modifiés par l'impureté Mn et (ii) l'impureté Mn ajoute cinq états de spin majoritaire supplémentaires à la bande de valence. Le **Tableau IV-2. 2** montre que cette description est valable également dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopé au Mn: puisque Mn (Ca) a sept électrons de valence, il y aura cinq électrons nets apportés par l'atome Mn en remplaçant Ca pour remplir la bande de spin majoritaire. En conséquence, nous attendons (et effectivement trouver) que l'impureté Mn n'ajoute aucun porteur de trou au cristal parfait Ca_3BiP et que le moment magnétique total s'élève à $5\mu_B$.

Le moment magnétique de Mn augmente en fonction du paramètre d'Hubbard pour les deux configurations de spin FM et AFM, conformément à la tendance du moment magnétique total dans le cas du ferromagnétique pour une concentration de 4.16% d'impureté magnétique. Ce qu'il faut souligner, c'est le signe du moment magnétique induit sur les anions les plus

proches voisins (nn) (voir **Tableau IV-2. 3**) : les moments Mn-nn P et Mn-nn Bi sont positifs avec une distance interatomique de plus proches voisins de phosphore $d_{\text{Mn-P}}=2.7127 \text{ \AA}$ et quatre proches voisins de Bismuth $d_{\text{Mn-Bi}}=3.8364 \text{ \AA}$. Cela suggère qu'une polarisation de spin positive pourrait être une signature du couplage FM entre l'électron polarisé et le spin Mn ^[5]. Il a également été avancé ^[31] que dans les semi-conducteurs magnétiques dopés au Mn, l'interaction antiferromagnétique entre Mn 3d et ses états anioniques *p* les plus proches, pouvait abaisser l'énergie totale, stabilisant ainsi l'alignement ferromagnétique.

Nos résultats actuels sont cohérents avec ces modèles: l'alignement ferromagnétique est fortement favorisé lorsque la polarisation de spin anionique induite est positive. Afin de clarifier cette question, nous montrons sur la **Figure IV-2. 6** les tracés de contour de densité charge et de spin pour les liaisons Mn-P-Ca dans les configurations de spin FM pour notre système dopé au Mn avec $x = 0,125$. Le plan représenté sur la **Figure IV-2. 6** contient tous les atomes constituant notre système y compris l'atome Mn dans la configuration FM.

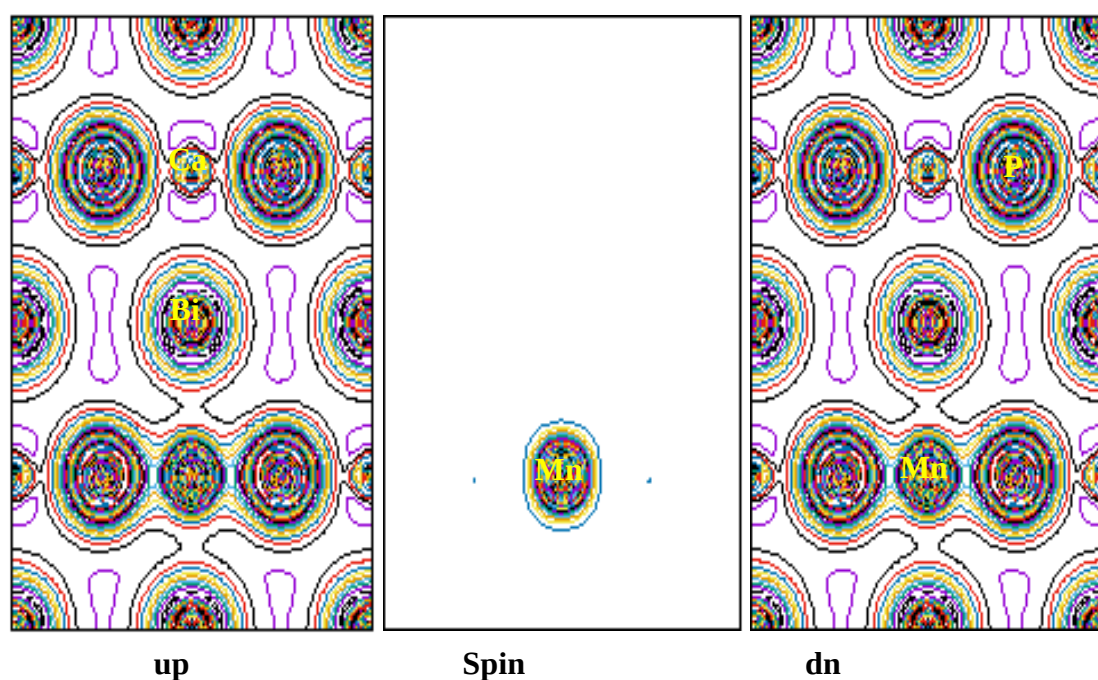


Figure IV-2. 6 : Tracés de contour de la distribution de charge de valence et la densité de spin dans le plan (110) en utilisant l'approche GGA+U+SO de l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopé au Mn.

Donc, il y a principalement une densité de spin positive de type p aux atomes anioniques, c.à.d. dans la phase FM, les atomes P et Bi montrent une polarisation de spin positive.

L'hamiltonien dans le modèle de spin de Heisenberg peut s'écrire

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

où $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ est le spin au site $i(j)$ et J_{ij} est la constante de couplage d'échange entre les sites i et j ^[32-34]. Dans l'approximation du champ moyen (ACM), les corrélations entre les spins voisins sont négligées, ce qui peut être exprimé par $\langle S_i S_j \rangle \approx \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle$, où $\langle S_i S_j \rangle$ est une quantité qui exprime les corrélations entre les spins voisins et elle est approximée à une entité de spin indépendante. Puisque tous les spins sont identiques, ils ont tous la même valeur attendue $\langle S_i \rangle = \langle S_j \rangle = M$ pour tous les sites i et j , où M est le paramètre de magnétisation. Par conséquent, dans la ACM, un spin subit un champ effectif constitué du champ réel plus une interaction avec chacun des spins voisins par sa valeur moyenne. L'expression centrale, $k_B T_C = \frac{2}{3} \Delta E$ est utilisée pour estimer T_C dans la présente étude ^[35]. La température de Curie T_C estimé en Kelvin et la différence d'énergie magnétique en eV calculés pour différentes valeurs de paramètre Hubbard allant de 0 eV jusqu'à 10 eV, sont présentés sur la **Figure IV-2. 7**.

A travers cette figure, T_C augmente brusquement avec l'augmentation de la valeur du potentiel d'Hubbard et suit le comportement de la différence d'énergie magnétique ΔE_{mag} . Une T_C supérieure à la température ambiante (TA) est trouvé pour notre composé dopé au Mn en raison de la nature à courte portée de l'interaction d'échange dans le modèle de Heisenberg ^[36]. Cela se produit parce que le couplage FM est induit par des électrons dans notre matériau. De plus, la T_C estimé est souvent surestimé dans l'approximation du champ moyen (ACM) aux limites de faible dilution. Un état FM stable est trouvé à des différentes valeurs du paramètre d'Hubbard allant de 0 eV à 10 eV dans l'anti-pérovskite dopée au Mn (voir **Figure IV-2. 7**). Nous avons établie une comparaison avec d'autres travaux qui ont utilisés la structure pérovskite puisque notre travail reste purement prédictif. Le groupe Egilmez a trouvé un état ferromagnétique dans des films STO co-dopés au La et Fe ^[37]. De plus, Pereira a caractérisé l'état FM du STO dopé Fe pour des concentrations de 2,5% de Fe avec une T_C supérieur à 100 K en utilisant la magnétométrie SQUID ^[38]. En outre, le groupe Lee a observé une température de Curie ≥ 250 K dans la pérovskite SrTiO_3 dopée au Co par diffraction des rayons X à haute résolution (XRD) et des mesures de magnétisation SQUID ^[39]. Par contre,

numériquement, nous avons trouvé $T_C = 370.7$ K pour la concentration 4.16% de Mn, qui est assez proche de la valeur mesurée des pérovskites CaTiO_3 , SrTiO_3 et KTaO_3 dopés Co et Mn de la Réf. ^[40]. La valeur élevée de T_C est due à la surestimation souvent faite par la théorie du champ moyen (Mean Field Theory -AMF-) ^[41].

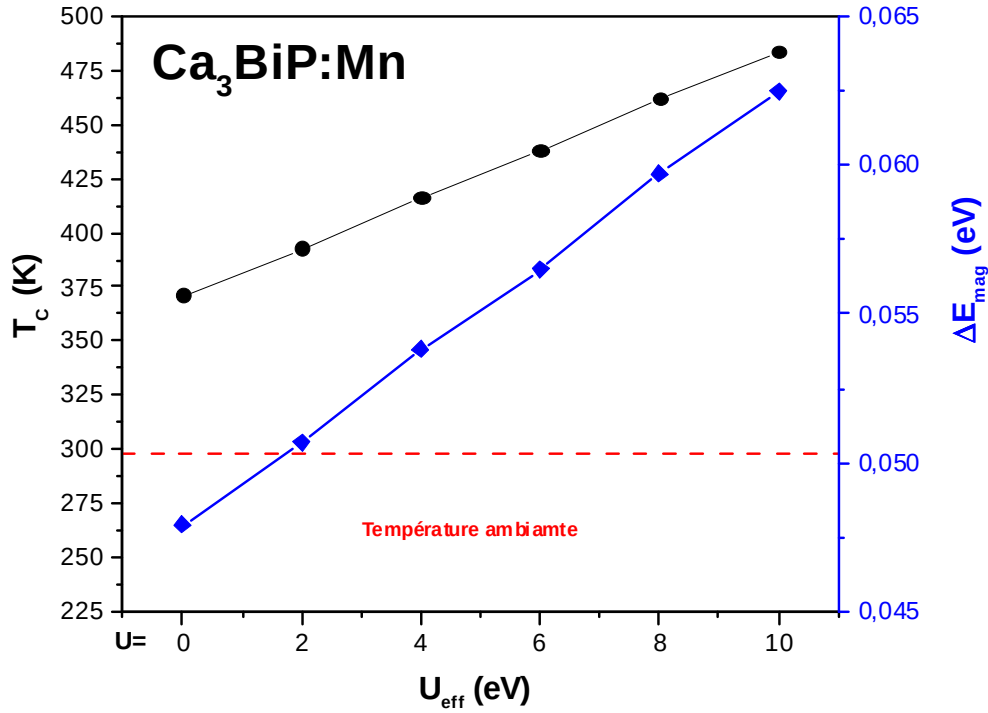


Figure IV-2. 7 : L'effet du paramètre Hubbard sur le comportement de la température de Curie (T_C) et sur la différence d'énergie magnétique ΔE_{mag} dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopé au Mn.

VI.1.4. Conclusions

En utilisant une approche précise de premiers principes, nous avons prédit le ferromagnétisme semi-conducteur dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopée au Mn par les approximations GGA et mBJ en tenant compte du potentiel d'Hubbard pour traiter la forte corrélation des électrons $3d$ du manganèse et du couplage spin-orbit pour les atomes lourds. Nous avons donné une analyse détaillée des propriétés électroniques et magnétiques de ce composé désordonné, en termes de densité d'états, structure de bandes, de moments magnétiques et de différences d'énergie totale. Nos résultats montrent que la différence d'énergie totale entre les configurations de spin considérées, ΔE_{mag} , augmente avec l'augmentation du paramètre Hubbard, ce qui confirme l'ordre FM dans notre anti-pérovskite dopée au Mn. Les propriétés électroniques et magnétiques résultent de l'interaction entre la division d'échange, la division du champ cristallin et l'hybridation des états d -Mn avec les états p anioniques. La température de Curie T_C a été calculée dans ce système. Le couplage électronique est responsable des états magnétiques induits dans le matériau dopé. L'analyse DOS garantit que les états d'impureté d modifient la région de Fermi (bande interdite) et induisent le magnétisme. Nous avons trouvé un T_C élevée à la température ambiante. Une T_C importante en phase ferromagnétique peut se traduire par une interaction forte à longue distance. Les résultats calculés prédisent une T_C élevé de notre anti-pérovskite dopée au Mn, qui peut être un matériau idéal pour les applications spintroniques.

Bibliographies

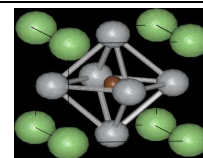
- [1] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, and B. T. Jonker, *Science* **295**, 651 (2002).
- [2] H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).
- [3] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom, *Nature (London)* **402**, 790 (1999).
- [4] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp, *Nature (London)* **402**, 787 (1999).
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [6] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
- [7] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, and Y. Merle d'Aubigne', *Phys. Rev. Lett.* **79**, 511 (1997).
- [8] D. Ferrand, J. Cibert, C. Bourgognon, S. Tatarenko, A. Wasiela, G. Fishman, A. Bonanni, H. Sitter, S. Kolesnik, J. Jaroszynski, A. Barcz, and T. Dietl, *J. Cryst. Growth* **214/215**, 387 (2000).
- [9] J. G. Bednorz and K. A. Mueller, *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **64**, 189 (1986).
- [10] C. H. Ahn, T. Tybell, L. Antognazza, K. Char, R. H. Hammond, M. R. Beasley, O. Fischer and J. M. Triscone, *Science* **276**, 1100 (1997).
- [11] E. L. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
- [12] A. Tkach, P.M. Vilarinho and A. Kholkin, *Ferroelectrics*, **304**, 87e90 (2004).
- [13] V. V. Lemanov, E. P. Smirnova, A. V. Sotnikov and M. Weihnacht, *Phys. Solid State* **46**, 1442e1448 (2004).
- [14] A. Tkach, P. M. Vilarinho and A. L. Kholkin, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 172902 (2005); *Acta Mater.* **54**, 5385e5391 (2006).
- [15] V. V. Laguta, I. V. Kondakova, I. P. Bykov, M. D. Glinchuk, A. Tkach, P. M. Vilarinho and L. Jastrabik, *Phys. Rev. B* **76**, 054104 (2007).
- [16] V. A. Trepakov, M. Savinov, V. Zelezný, J. Pokorný, P. Syrnikov, C. B. Azzoni, P. Galinetto, M. C. Mozzati, A. Badalyan, A. Deyneka and L. Jastrabik, *J. Phys. Conf. Ser.* **93**, 012017 (2007).
- [17] M. Savinov, V. A. Trepakov, P. P. Syrnikov, V. Zelezný, J. Pokorný, A. Dejneka, L. Jastrabik and P. Galinetto, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 095221 (2008).
- [18] V. V. Shvartsman, W. Kleemann, S. Bedanta, P. Borisov, A. Tkach and P. M. Vilarinho, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 165704 (2008).

- [19] W. Kleemann, S. Bedanta, P. Borisov, V. V. Shvartsman, S. Miga, J. Dec, A. Tkach and P. M. Vilarinho, *Eur. Phys. J. B* **71**, 407e410 (2009).
- [20] O. E. Kvyatkovskii, *Crystallogr. Rep.* **56**, 3e8 (2011).
- [21] O. E. Kvyatkovskii, *Phys. Solid State* **54**, 1397e1407 (2012).
- [22] D. P. Norton, N. A. Theodoropoulou, A. F. Hebard, J. D. Budai, L. A. Boatner, S. J. Pearton and R. G. Wilson, *Electrochem. Solid State Lett.* **6**, G19eG21 (2003).
- [23] P. Galinetto, A. Casiraghi, M. C. Mozzati, C. B. Azzoni, D. Norton, L. A. Boatner and V. Trepakov, *Ferroelectrics* **368**, 120e130 (2008).
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k*, K. Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).
- [25] E. Sjöstedt, L. Nordstrom and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [26] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [27] V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [28] G. Lehmann and M. Tani, *phys. stat. sol. (b)* **54**, 469 (1972).
- [29] A. Kadiri, A. Zaoui, M. Belhadj, S. Kacimi, S. Menezla, *Journal of Solid State Chemistry* **289**, 121520 (2020).
- [30] T. C. Schulthess and W. H. Butler, *J. Appl. Phys.* **89**, 7021 (2001).
- [31] A. Zunger, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull -Academic, New York, **39**, p. 275. (1986).
- [32] Y. J. Zhao, W. T. Geng, K. T. Park, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **64**, 035207 (2001).
- [33] C. Domb, N. W. Dalton, *Proc. Phys. Soc.* **89**, 859 (1966).
- [34] M. E. Fisher, *Am. J. Phys.* **32**, 343 (1964).
- [35] A. S. Arrott, *J. Appl. Phys.* **103**, 07C715 (2008).
- [36] M. Shahjahan, M. Toyoda, T. Oguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 094702 (2014).
- [37] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki and R. Zeller, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1633 (2010).
- [38] M. Egilmez, G. W. Leung, A. M. H. R. Hakimi and M. G. Blamire, *J. Appl. Phys.* **108**, 123912 (2010).
- [39] L. M. C. Pereira, *Searching Room Temperature Ferromagnetism in Wide Gap Semiconductors: Fe -doped Strontium Titanate and Zinc Oxide*, (Thesis dissertation), CERN-THESIS (2007) 144 89pp. <http://cds.cern.ch/record/1525892/files/CERN-THESIS-2007-144.pdf>

^[40] J. S. Lee, Z. G. Khim, Y. D. Park, D. P. Norton, N. A. Theodoropoulou, A. F. Hebard, J. D. Budai, L. A. Boatner, S. J. Pearton and R. G. Wilson, Solid State Electron., **47**, 2225 (2003).

^[41] K. Sato, W. Schweika, P. H. Dederichs and H. Katayama-Yoshida, Phys. Rev. B **70**, 201202(R) (2004).

Conclusion générale



Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont des matériaux prometteurs pour les applications de spintronique car ils exploitent le spin intrinsèque de l'électron en plus de la charge électronique. Un ferromagnétisme au-dessus de la température ambiante a été signalé dans plusieurs semi-conducteurs. Il existe de nombreuses études théoriques et expérimentales sur le DMS dans lesquelles les cations sont partiellement substitués par des ions de métaux de transition (TM) pour obtenir un ferromagnétisme au-dessus de la température ambiante.

L'objectif de cette thèse de Doctorat consistait à étudier l'effet des défauts lacunaires et substitutionnelles sur la structure électronique d'une anti-pérovskite de type Ca_3BiP par l'intermédiaire d'une méthode *ab-initio* (la méthode FP-L/APW+*lo*).

Les méthodes *ab-initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité sont décrites au chapitre 1. Nous avons exposés en premier lieu les approximations locales telle que la GGA (approximation du gradient généralisé polarisé en spin) qui utilise le potentiel d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène pour décrire l'énergie du système étudié. Cette fonctionnelle est insuffisante pour décrire l'état fondamental des composés à électrons fortement corrélés tels que notre anti-pérovskite dopée au Mn. La GGA+*U*, qui se distingue de la GGA par une correction de type Hubbard pour les électrons des couches 3*d*, est suggérée pour décrire correctement l'état fondamental de ces composés. La présentation des matériaux pérovskites et leurs analogues anti-pérovskites au chapitre 2 souligne l'importance de cette nouvelle classe de matériaux (anti-pérovskite) et les intérêts technologiques qui peuvent être exploités de ces matériaux afin d'envisager des applications innovantes.

Le chapitre 3 présente l'étude *ab-initio* du **ferromagnétisme induit par des lacunes de calcium dans l'anti-perovskite Ca_3BiP : Calcul DFT+*U*.**

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude théorique *ab-initio* de l'effet des lacunes cationiques et anioniques sur la structure électronique et les propriétés magnétiques de l'anti-pérovskite Ca_3BiP , en utilisant un calcul d'ondes planes linéarisées augmentées à potentiel total à travers l'approche du gradient généralisé (PBE-GGA) et la version modifiée proposée par Becke et Johnson (TB-mBJ) comme des potentiels d'échange-corrélation. Les effets du couplage spin-orbite (SOC) sont également considérés dans cette étude. Nos résultats seront listés comme suit: (i) Les propriétés à l'état fondamental de l'anti-pérovskite Ca_3BiP ont été exploitées et comparées aux travaux de W. F. Goh et W. E. Pickett. Les résultats montrent que

l'approximation TB-mBJ et le couplage spin orbite SOC sont deux facteurs clés pour déterminer la structure électronique correcte de ce composé. (ii) L'énergie de formation calculée indique que tous les anti-pérovskites sont structurellement stables. (iii) Tous les systèmes défectueux étudiés sont trouvés métalliques. (iv) Seules les lacunes de calcium (V_{3Ca}) et de calcium avec du phosphore ($V_{3Ca}+V_{1P}$), peuvent conduire au magnétisme dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP . (v) Ces deux lacunes introduisent une polarisation de spin principalement à travers les états $6p$ des atomes du Bismuth les plus proches autour du site du défaut.

Nous avons ensuite **analysé théoriquement la structure électronique de l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopé au Mn** dans le chapitre 4.

En utilisant la même approche théorique, nous avons prédit le ferromagnétisme semi-conducteur dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopée au Mn en utilisant les approximations GGA et mBJ en tenant compte du potentiel d'Hubbard pour traiter la forte corrélation des électrons $3d$ du manganèse et du couplage spin-orbit pour les atomes lourds. Nous avons donné une analyse détaillée des propriétés électroniques et magnétiques de ce composé désordonné, en termes de densité d'états, structure de bandes, de moments magnétiques et de différences d'énergie totale. Nos résultats montrent que la différence d'énergie totale entre les configurations de spin considérées, ΔE_{mag} , augmente avec l'augmentation du paramètre Hubbard, ce qui confirme l'ordre FM dans notre anti-pérovskite dopée au Mn. Les propriétés électroniques et magnétiques résultent de l'interaction entre la division d'échange, la division du champ cristallin et l'hybridation des états d -Mn avec les états p anioniques. La température de Curie T_C a été calculée dans ce système. Le couplage électronique est responsable des états magnétiques induits dans le matériau dopé. L'analyse DOS garantit que les états d'impureté d modifient la région de Fermi (bande interdite) et induisent le magnétisme. Nous avons trouvé un T_C élevée à la température ambiante. Une T_C importante en phase ferromagnétique peut se traduire par une interaction forte à longue distance. Les résultats calculés prédisent une T_C élevé de notre anti-pérovskite dopée au Mn, qui peut rendre un matériau idéal pour les applications spintroniques.

Perspectives

La continuation directe de ce travail nous oblige d'examiner toute la classe de structure anti-pérovskite $Ae_3Pn_APn_B$ (Ae = alcalino-terreux) et (Pn = pnictide). D'autres études pourraient être menées en parallèle en utilisant la même démarche et le même type d'outils, afin de vérifier les propriétés optiques de ces composés. Enfin, nous envisagerons de rassembler les deux types de défauts (lacunaire et substitutionnel) dans une seule matrice de type anti-pérovskite pour vérifier ce que peut offrir cette combinaison.

Abstract

First part

We study all possibilities of vacancy that can induce the magnetism in Ca_3BiP anti-perovskite using a full-potential linearized-augmented plane-wave calculation within the generalized gradient approximation (PBE-GGA) and a modified version proposed by Becke and Johnson (TB-mBJ) for the exchange-correlation potential. The effects of spin-orbit coupling (SOC) are also considered in this study. We have examined the effect of all cation and/ or anion vacancies on the magnetic structure in this system. For Ca_3BiP bulk non-magnetic, the calculated band structures and densities of states show a semi-metallic and semi-conductor character obtained by PBE-GGA and TB-mBJ approximations respectively. Without spin-orbit interactions, we find that $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}$ and $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}_{1-x}$ relaxed systems have magnetic moments of $2.44701 \mu_B$ and $3.96894 \mu_B$ respectively. Both approaches results show that the calcium and phosphorus vacancies are responsible for the magnetism in anti-perovskite Ca_3BiP due to the spin-polarization that comes mainly from the valence states of the nearest atoms surrounding these vacancies. In the case of the other studied vacancies, the magnetism was not induced and all materials adopt a metallic character.

Second part

Using a precise first-principles approach, we predicted semiconductor ferromagnetism in the Mn-doped anti-perovskite Ca_3BiP by GGA and mBJ approximations taking into account the Hubbard potential to treat the strong correlation of $3d$ electrons of the manganese and spin-orbit coupling for heavy atoms. We have given a detailed analysis of the electronic and magnetic properties of this disordered compound, in terms of density of states, band structure, magnetic moments and total energy differences. Our results show that the total energy difference between the considered spin configurations, ΔE_{mag} , increases with the increase in the Hubbard parameter, which confirms the FM order in our Mn-doped anti-perovskite. The electronic and magnetic properties result from the interaction between the exchange division, the division of the crystal field and the hybridization of the d -Mn states with the p anionic states. The Curie T_C temperature was calculated in this system. Electronic coupling is responsible for the magnetic states induced in the doped material. DOS analysis ensures that d impurity states modify the Fermi region (band gap) and induce magnetism. We found an elevated T_C at room temperature. A significant T_C in the ferromagnetic phase can result in a strong interaction at long distance. The calculated results predict a high T_C of our Mn-doped anti-perovskite, which may be an ideal material for spintronic applications.

Résumé

Première partie

Nous étudions toutes les possibilités des lacunes pouvant induire le magnétisme dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP en utilisant un calcul d'onde plane linéarisée augmentée à potentiel total dans l'approximation de gradient généralisé (PBE-GGA) et une version modifiée proposée par Becke et Johnson (TB-mBJ) pour le potentiel de corrélation d'échange. Les effets du couplage spin-orbite (SOC) sont également considérés dans cette étude. Nous avons examiné l'effet de toutes les lacunes cationiques et / ou anioniques sur la structure magnétique de ce système. Pour le composé Ca_3BiP non magnétique, les structures de bande calculées et les densités d'états montrent un caractère semi-métallique et semi-conducteur obtenu par approximations PBE-GGA et TB-mBJ respectivement. Sans interaction spin-orbite, nous constatons que les systèmes relaxés $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}$ et $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}_{1-x}$ ont des moments magnétiques de $2,44701 \mu_B$ et $3,96894 \mu_B$ respectivement. Les résultats des deux approches montrent que les lacunes de calcium et de phosphore sont responsables du magnétisme dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP en raison de la polarisation de spin qui provient principalement des états de valence des atomes les plus proches entourant ces lacunes. Dans le cas des autres lacunes étudiées, le magnétisme n'a pas été induit et tous les matériaux adoptent un caractère métallique.

Deuxième partie

En utilisant une approche précise de premiers principes, nous avons prédit le ferromagnétisme semi-conducteur dans l'anti-pérovskite Ca_3BiP dopée au Mn par les approximations GGA et mBJ en tenant compte du potentiel d'Hubbard pour traiter la forte corrélation des électrons 3d du manganèse et du couplage spin-orbite pour les atomes lourds. Nous avons donné une analyse détaillée des propriétés électroniques et magnétiques de ce composé désordonné, en termes de densité d'états, structure de bandes, de moments magnétiques et de différences d'énergie totale. Nos résultats montrent que la différence d'énergie totale entre les configurations de spin considérées, ΔE_{mag} , augmente avec l'augmentation du paramètre Hubbard, ce qui confirme l'ordre FM dans notre anti-pérovskite dopée au Mn. Les propriétés électroniques et magnétiques résultent de l'interaction entre la division d'échange, la division du champ cristallin et l'hybridation des états d-Mn avec les états p anioniques. La température de Curie T_C a été calculée dans ce système. Le couplage électronique est responsable des états magnétiques induits dans le matériau dopé. L'analyse DOS garantit que les états d'impureté d modifient la région de Fermi (bande interdite) et induisent le magnétisme. Nous avons trouvé un T_C élevée à la température ambiante. Une T_C importante en phase ferromagnétique peut se traduire par une interaction forte à longue distance. Les résultats calculés prédisent une T_C élevé de notre anti-pérovskite dopée au Mn, qui peut être un matériau idéal pour les applications spintroniques.

ملخص

١- جزء الاول

ندرس جميع احتمالات الشغور التي يمكن أن تحفز المغناطيسية في Ca_3BiP للبيروفسكايت العكسي باستخدام حساب الموجة المعزز الخطي الكامل الكامن ضمن التدرج المعمم (PBE-GGA) ونسخة معدلة اقترحها بيك وجونسون (TB-mBJ) لترابط التبادل. تم أخذ تأثيرات اقتران الدوران-المدار (SOC) في الاعتبار أيضاً في هذه الدراسة. لقد درسنا تأثير جميع الشواغر الكاتيونية و/أو الأنيونية على التركيب المغناطيسي في هذا النظام. بالنسبة إلى Ca_3BiP غير المغناطيسية، تُظهر هياكل النطاق المحسوبة وكثافة الحالات طابع شبه معدني وشبه موصل تم الحصول عليها بواسطة تقريب PBE-GGA و TB-mBJ على التوالي. بدون تفاعلات المدار الدوراني، نجد أن أنظمة استرخاء $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}_{1-x}$ و $\text{Ca}_{3-x}\text{BiP}$ لها عزوم مغناطيسية تبلغ $2.44701 \mu_B$ و $3.96894 \mu_B$ على التوالي. تظهر نتائج كلا النهجين أن شواغر الكالسيوم والفوسفور هي المسؤولة عن المغناطيسية في بيروفسكايت العكسي Ca_3BiP بسبب استقطاب الدوران الذي يأتي بشكل أساسي من حالات التكافؤ لأقرب الذرات المحيطة بهذه الوظائف الشاغرة. في حالة الشواغر الأخرى المدروسة، لم يتم العثور على المغناطيسية وكل المواد تتخذ طابعاً معدنياً.

الجزء الثاني

باستخدام نهج دقيق للمبادئ الأولى، توقعنا المغناطيسية الحديدية لأشباه الموصلات في البيروفسكايت العكسي Ca_3BiP مع إدماج ذرة Mn بواسطة تقريب GGA و mBJ مع الأخذ في الاعتبار إمكانات هوبارد لمعالجة الارتباط القوي للإلكترونات ثلاثية الأبعاد من المنغيز و اقتران مدار الدوران الذرات الثقيلة. لقد قدمنا تحليلاً مفصلاً للخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لهذا المركب، من حيث كثافة الحالات، وبنية النطاق، والعزم المغناطيسي، واختلافات الطاقة الإجمالية. تظهر نتائجنا أن فرق الطاقة الإجمالي بين تكوينات الدوران المدروسة، ΔE_{mag} ، يزداد مع الزيادة في قيمة هوبارد، والتي تؤكد ترتيب FM في البيروفسكايت العكسي مع إدماج ذرة Mn. تنتج الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية من التفاعل بين قسم التبادل وانقسام المجال البلوري وتهجين حالات d-Mn مع الحالات الأنيونية p. تم حساب درجة حرارة كوري في هذا النظام. أداة التوصيل الإلكترونية عن الحالات المغناطيسية التي تحدث في المادة المخدرة. يحافظ على ضمان DOS في حالات الشوائب تعدل منطقة (فجوة النطاق) وتحفز المغناطيسية وجدنا ارتفاع T_C في درجة الحرارة المحيطة. يمكن أن ينتج عن T_C كبير في المرحلة المغناطيسية الحديدية تفاعل قوي على مسافة طويلة. تتنبأ النتائج المحسوبة بدرجة عالية من T_C لمضاد البيروفسكايت العكسي مع إدماج ذرة Mn، والذي قد يكون مادة مثالية للتطبيقات تطبيقات من النوع الإلكتروني الدوراني..