جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDALLAH DE FES
كلية العلوم ظهر المهراز فاس
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MEHRAZ FES



N° d'Ordre : **52/2021**

Formation Doctorale : Sciences des Matériaux et Procédés Industriels

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement

Laboratoire : Physique du Solide

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

EL HAOUA Mohamed

Étude des propriétés physiques des composés à bases de phosphures, de nitrures et des matériaux anti-pérovskites

Soutenue le 11 / 12 / 2021 devant le jury composé de :

Pr. Rezzouk Abdellah	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz – Fès***	***Président***
Pr. Kerouad Mohamed	***Faculté des Sciences - Meknès***	***Rapporteur***
Pr. Arhchoui Hamid	***Faculté des Sciences - Meknès***	***Rapporteur***
Pr. Bouslykhane Khalid	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz – Fès***	***Rapporteur***
Pr. Ahaitouf Ali	***Faculté des Sciences et techniques - Fès***	***Membre***
Pr. Masrour Rachid	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès***	***Membre***
Pr. Hourmatallah Ahmed	***Ecole Normale Supérieure - Fes***	**Co-Directeur de thèse**
Pr. Benzakour Najib	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz – Fès***	**Directeur de thèse**

Année universitaire : 2021-2022

Remerciements

Je tiens à remercier mon encadrant le Pr. **Najib Benzakour** pour avoir proposé et dirigé ce sujet de thèse. Je tiens à lui exprimer également ma profonde gratitude pour m'avoir fait profiter de son expérience et pour les idées et conseils toujours pertinents et fructueux qu'il m'a faits tout au long de ce travail.

Je remercie vivement mon Co-encadrant Mr. **Ahmed Hourmatallah** pour son suivi rigoureux de l'avancement de mes travaux de recherches, ses conseils, ses discussions et correction de mes manuscrits.

Mes remerciements vont à Mr. **Rezzouk Abdellah**, Professeur à la faculté des Sciences Dhar El Mahraz –Fès, pour sa disponibilité, sa modestie et pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde considération.

Je remercie vivement, le Pr. **Bouslykhane Khalid**, professeur à la faculté des Sciences Dhar El Mahraz – Fès, pour son suivi, ses orientations et ses remarques toujours pertinentes. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance pour avoir accepté d'être rapporteur malgré ses importantes charges de travail.
Ma gratitude va également à Mr. **Mohamed Kerouad** et Mr. **Arhchoui Hamid**, professeurs à la faculté des Sciences - Meknès, pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant d'être rapporteurs et pour m'avoir honoré de leur participations au Jury.

Un grand merci à Mr. **Ali Ahaitouf,** professeur à la faculté des Sciences et techniques Fès et Mr. **Rachid Masrour**, professeur à la faculté des Sciences Dhar El Mahraz – Fès, pour avoir accepté d'être membres de mon Jury de thèse. Veuillez agréer, Monsieurs, l'assurance de mon profond respect.

Je veux exprimer ma reconnaissance profonde à mon ami Mr. **Abdelouahid Azouaoui**, docteur de l'université sidi mohamed ben abdellah, pour la lecture et la correction scrupuleuse du manuscrit, pour ses critiques et remarques pertinentes et pour sa disponibilité tout au long de préparation de cette thèse.

Cette thèse n'aurait pas pu se dérouler dans de bonnes conditions sans le soutien moral de ma femme et de ma fille. Ils ont accepté mes absences répétées et subit mes humeurs qui versent des fois dans l'abus. Ce travail est autant le fruit de leurs efforts que des miens.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère ...

A mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

Que Dieu les gardes et les protège.

A mes frères.

A mes sœurs.

A mes amies.

A tous ceux qui me sont chères.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Je dédie ce travail



Table des matières

Liste des abréviations IX
Liste des figures XI
Liste des tableaux XIV
Introduction générale 1
Chapitre I : Etude des propriétés Magnétiques des matériaux 4
1. Introduction 4
2. Les différentes classes de matériaux 4
2.1. Les isolants 5
2.2. Les semi-conducteurs 5
2.3. Les conducteurs 5
3. Les différentes formes de magnétisme 6
3.1. Diamagnétisme 6
3.2. Paramagnétisme 6
3.3. Ferromagnétisme 7
3.4. Antiferromagnétisme 7
3.5. Ferrimagnétisme 8
4. Les interactions magnétiques 8
4.1. Echange direct 9
4.2. Super-échange 9
4.3. Echange dans les métaux 3d 10
4.4. Double échange 10
4.5. Interaction dipolaire 11
5. Électronique de spin 11
5.1. La magnétorésistance géante (GMR) 11
5.2. La magnétorésistance tunnel (TMR) 13
5.3. Polarisation en spin 14
5.4. Les demi-métaux 14
6. Conclusion 15
CHAPITRE II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) 18
1. Introduction 18
2. Equation de Schrödinger 18
2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer 20
2.2. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock 21

3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 22
3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn 22
3.2. Equations de Kohn et Sham....23
3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation 24
4. Les pseudo-potentiels 26
5. L'auto-cohérence dans les calculs DFT....27
6. Quantum ESPRESSO (QE): 28
6.1. PWSCF....29
6.2. Structure générale....29
7. Conclusion 30
Chapitre III : Modèle d'Ising et Simulation de Monté Carlo....0
Chapitre III : Modèle d'Ising et Simulation de Monté Carlo....33
1. Introduction....33
2. Modèle d'Ising....33
2.1. Distribution de Boltzmann....33
2.2. Définition du modèle d'Ising 34
2.3. Modèle d'Ising en champ moyen 35
3. Simulation de Monte Carlo....37
3.1. Chaîne de Markov....37
3.2. Algorithme de Metropolis 38
4. Application : Evolution du système en fonction de la température 39
4.1. Les grandeurs physiques 39
4.2. Les exposants critiques....40
5. Conclusion 41
Chapitre IV : Etude des propriétés des composés $\boldsymbol{TMPs}$ $(\boldsymbol{TM} = \boldsymbol{Cr}, \boldsymbol{Mo})$. 43
1. Introduction....43
2. Méthodes de calcul 44
3. Généralités sur les propriétés élastiques et thermodynamiques 44
3.1. Propriétés élastiques....44
3.2. Propriétés thermodynamiques 46
4. Résultats et Discussions 47
4.1. Propriétés structurelles et magnétiques....47
4.2. Propriétés électroniques 50
4.3. Propriétés vibrationnelles 52

4.4. Propriétés élastiques 53
4.5. Propriétés thermodynamiques 56
5. Conclusion 57
Chapitre V : Etude des propriétés des composés $\boldsymbol{TMNs}$ $(\boldsymbol{TM = Co, Ni})$ 62
1. Introduction 62
2. Méthodes de calcul 63
3. Propriétés thermoélectriques des matériaux 64
3.1. Le coefficient Seebeck 64
3.2. La conductivité électrique 64
3.3. La conductivité thermique 65
3.4. Facteur de mérite adimensionnel ZT 66
4. Résultats et discussion 68
4.1. Propriétés structurelles et magnétiques 68
4.2. Propriétés électroniques 72
4.3. Propriétés élastiques 74
4.4. Propriétés thermodynamiques 76
4.5. Propriétés thermoélectriques 81
5. Conclusion 88
Chapitre VI: Etude de l'effet de dopage de $\boldsymbol{CrP}$ par $\boldsymbol{Al}$ pour $\mathbf{0 \leq x \leq 1}$ 92
1. Introduction 92
2. Méthodes de calcul 93
3. Résultats et discussions 94
3.1. Propriétés structurelles 94
3.2. Propriétés magnétiques et électroniques 96
3.3. Propriétés thermoélectriques 99
4. Conclusion 105
Chapitre VII : Etude des propriétés de l'anti-pérovskite $\boldsymbol{Ni4N}$ 110
5. Introduction 110
6. Méthodes de calcul 111
7. Résultats et discussions 112
7.1. Propriétés structurelles et magnétiques 112
7.2. Propriétés électroniques 114
7.3. Propriétés élastiques 119
7.4. Propriétés vibrationnelles 126

7.5. Simulation de Monte-Carlo 127
8. Conclusion 133
Conclusion générale 140
Résumé 143
Abstract 145
Liste des publications 147

Liste des abréviations

DFT: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

FIM : Ferrimagnétique

FM : Ferromagnétique

AFM : Antiferromagnétique

PM : Paramagnétique

NM : Non Magnétique

HMF : Semi-Metal Ferromagnetique

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

IRM : Imagerie par Résonance Magnétique

GMR : Magneto-résistance Géante

TMR : Magnétoresistance Tunnel

MTJ: Junction Tunnel Magnetic

RKKY: Ruderman, Kittel, Kasuya, Yosida

MRAM : Mémoire magnétique à accès aléatoire

DRAM : Mémoire dynamique à accès aléatoire

SRAM: Mémoire statique à accès aléatoire

GGA: Approximation du gradient généralisé

LDA: Approximation de la densité locale

LSDA: Approximation de la densité locale de spin

PP: Pseudo-potentiel

NCPP : Pseudo-Potentiels à Norme Conservée

USPP: Ultra-Soft Pseudo-Potentiel

PPE: Perdew, Burke and Ernzerhof

PW: Perdew and Wang

PWscf: Champ auto-coherent d'onde plane

QE : Quantum EPRESSO

FCC : Cubique à face centrée

NaCl : Structure de Rocksalt

ZB : Zinc blende

BFGS: Broyden Fletcher Goldfarb Shanno

Cutoff: Energie de Coupure

DOS: Densité d'états

TDOS: Densité totale d'états

PDOS: Densité partielle d'états

PMA: Anisotropie magnétique perpendiculaire

TM: Métal de transition

TMN: Métal de transition à base de Nitrure

TMP: Métal de transition à base de Phosphure

MCS: Simulation de Monte-Carlo

RNG: Générateur de nombres aléatoires

MFT: Théorie du champ moyen

T_C: Température de Curie

TE: Propriétés thermoélectriques

Liste des figures

Figure 1: Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semi-conducteurs et conducteurs 5
Figure 2: Résumé des différents types de comportement magnétiques. 8
Figure 3: différentes configurations cation-anion-cation à 180°..... 10
Figure 4: Les deux états parallèle et antiparallèle dans une jonction magnétique géante..... 12
Figure 5: Les deux états parallèle et antiparallèle dans une jonction magnétique tunnel. 13
Figure 6: présentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un composé : (a) non magnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique. 15
Figure 7: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). 28
Figure 8: La solution graphique de l'équation (12) pour h=0 36
Figure 9: Structure ZB des composés TMPs (TM = Cr,Mo). Les boules bleues représentent les atomes Cr ou Mo, et les boules grises représentent l'atome P..... 48
Figure 10: Énergie totale en fonction du paramètre de maille des TMPs dans la structure ZB avec GGA : (a) pour CrP et (b) pour MoP. 49
Figure 11: densité d'états totale et partielle dans les calculs GGA de CrP (a) et MoP (b), et dans les calculs GGA+U (c) CrP et (d) MoP..... 51
Figure 12: Structure des bandes de CrP et MoP dans la structure ZB dans GGA et GGA+ U.52
Figure 13: courbes de dispersion des phonons et densité d'états des phonons le long des directions de haute symétrie dans la structure ZB de CrP Fig. (a), (b) et MoP Fig. (c) et (d)..... 53
Figure 14 : Propriétés thermodynamiques de CrP et MoP dans la structure ZB : (a) énergie interne, (b) énergie libre vibrationnelle, (c) entropie et (d) chaleur spécifique. 57
Figure 15: Conductivité électrique σ, coefficient Seebeck S, conductivité thermique κ, facteur de puissance $S^2\sigma$ et facteur de mérite Z en fonction de la concentration des porteurs de charge n 67
Figure 16: Structure zinc blende des composés TMNs. Les flèches indiquent l'orientation de spin. 68
Figure 17: Structure NaCl des composés TMNs. Les flèches indiquent l'orientation de spin.68
Figure 18: Énergie totale en fonction du paramètre de maille dans la structure ZB : (a) pour CoN et (b) pour NiN..... 71
Figure 19: Enthalpies par maille élémentaire, chacune en fonction de la pression. 71
Figure 20: Total et PDOS de TMN: (a) pour CoN et (b) pour NiN..... 73
Figure 21: Configurations électroniques du Co et du Ni. 74

Figure 22 : Dispersion des phonons et densité des états des phonons des TMNs à 0 GPa et 0 K. 76
Figure 23: Variation des paramètres de maille en fonction de la température pour les TMNs.76
Figure 24: Variation des constantes élastiques C_{ij} en fonction de la température pour TMNs.78
Figure 25: Variation du coefficient de dilatation thermique (α) avec la température pour les TMNs. 80
Figure 26: Variation de l'entropie avec la température pour les TMNs. 80
Figure 27: Variation de la capacité calorifique (C_v) avec la température pour $TMNs$..... 81
Figure 28: Variation du coefficient de Seebeck pour les TMNs en fonction du potentiel chimique droit et de la concentration en porteurs gauche..... 83
Figure 29: Variation de la conductivité électrique pour les TMNs en fonction du potentiel chimique droit et de la concentration en porteurs gauche..... 84
Figure 30: Variation du facteur de puissance pour les TMNs en fonction du potentiel chimique droit et de la concentration en porteurs gauche..... 85
Figure 31: Variation de la conductivité thermique électronique pour les TMNs en fonction du potentiel chimique droit et de la concentration en porteurs gauche..... 86
Figure 32: Variation du facteur de mérite pour les TMNs en fonction du potentiel chimique droit et de la concentration en porteurs gauche. 87
Figure 33: Variation du facteur de mérite en fonction de la température pour les TMNs. 88
Figure 34: Énergie totale en fonction du volume de CrP à structure ZB dans les états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). 95
Figure 35: Densité d'états (DOS) du CrP en phase ferromagnétique (FM) : (a) pour $a = 5.41\ A°$, et (b) pour $a \geq 5.47\ A°$. 97
Figure 36: Densité d'états (DOS) de Al dopé CrP en phase ferromagnétique (FM). 98
Figure 37: Coefficient de Seebeck de $Cr_{1-x}Al_xP$ pour $x = 0.0, 0.25, 0.5\ et\ 0.75$ (a) et $x = 1$ (b). 100
Figure 38: Conductivité électrique calculée sur le temps de relaxation $(\sigma\ /\ \tau)$ en fonction de la température de $Cr_{1-x}Al_xP$: pour $x = 0$ (a), pour $x = 0.25, 0.5\ et\ 0.75$ (b) et pour $x = 1$ (c). 101
Figure 39: Facteur de puissance calculé avec facteur de temps de relaxation $(PF = S^2\sigma/\tau)$ en fonction de la température de $Cr_{1-x}Al_xP$ pour $0 \leq x \leq 1$..... 102
Figure 40: Conductivité thermique calculée sur le temps de relaxation en fonction de la température pour $Cr_{1-x}Al_xP$ pour $0 \leq x \leq 1$. 103
Figure 41: Facteur de mérite (ZT) calculé avec la température de $Cr_{1-x}Al_xP$ pour $0 \leq x \leq 1$. 104

Figure 42: Chaleur spécifique électronique calculée en fonction de la température de $Cr_{1-x}Al_xP$ pour $0 \leq x \leq 1$. 105
Figure 43: La structure pérovskite du composé Ni_4N. Les atomes Nif au centre des faces et les atomes Nic aux sommets et l'atome N se situent au centre du corps. 112
Figure 44: Énergie totale en fonction du volume du composé Ni_4N. 113
Figure 45: DOS total et partiel de Ni_4N en configuration FM. 115
Figure 46: DOS total et partiel de Ni_4N en configuration FIM. 115
Figure 47: Structure de bande de Ni_4N N en configuration FM. 116
Figure 48: Structure de bande de Ni_4N N en configuration FIM**.** 116
Figure 49: DOS projetée de l'orbitale Ni-d au sommet. 117
Figure 50: DOS projetée de l'orbitale Ni-d au niveau de la face. 117
Figure 51: DOS projetée de l'orbitale N-p. 118
Figure 52: La dépendance à la température à volume constant de la chaleur spécifique C_v pour Ni_4N dans trois configurations. L'encadré montre C_v ajusté par la loi de puissance de Debye à basse température. 123
Figure 53: Le paramètre de maille en fonction de la pression pour $FM - Ni_4N$. 124
Figure 54: Les constantes élastiques C_{ij} de $FM - Ni_4N$ en fonction de la pression. 125
Figure 55: Module de bulk (B), module de cisaillement (G) et module de Young (E) du $FM - Ni_4N$ en fonction de la pression. 125
Figure 56: La température de Debye en fonction de la pression. 126
Figure 57: Dispersion des phonons et densité des états des phonons du Ni_4N N pour la configuration FM. 126
Figure 58: Dispersion des phonons et densité d'états des phonons du Ni_4N pour la configuration FIM. 127
Figure 59 : Dispersion des phonons et densité d'états des phonons de Ni_4N N pour la configuration NM. 127
Figure 60: L'aimantation thermique en fonction de la température pour différentes tailles de systèmes allant de L=4 à 12. 131
Figure 61: La susceptibilité magnétique thermique en fonction de la température pour différentes tailles de systèmes allant de L=4 à 12. 131
Figure 62: Graphique log–log de Log((d Ln(m))/d t) max en fonction de L. 132
Figure 63: Graphique log–log de Log((dm/dt) max) en fonction de L. 132
Figure 64: Graphique $log - log$ de $Log(\chi_{max})$ en fonction de L. 133

Liste des tableaux

Tableau 1: Paramètre de maille $a_0(A°)$, module de bulk B (GPa), dérivée de pression (B'), énergie totale $E_{tot}(Ry)$, moment magnétique total et local (μ_B) des $TMPs$ dans la structure ZB avec phase FM. 49

Tableau 2: Les paramètres élastiques et physiques calculés, la densité (g/cm^3) et la masse atomique (a.m.u) des TMPs. 54

Tableau 3: la vitesse de cisaillement, de compression et moyenne du son calculés (v_s , v_p et v_m en m.s^{-1}), la température de Debye θ_D (K) et la température de fusion ($T_m en\ K$) du CrP et du MoP dans la structure zinc blende. 55

Tableau 4: Paramètres de Wyckoff pour chaque atome dans la structure ZB et NaCl. 69

Tableau 5: Configuration, énergie de cohésion (eV) et moment magnétique (μ_B) des $TMNs$ dans les structures $NaCl$ et ZB 70

Tableau 6: Paramètre de réseau et énergie totale des TMNs en configuration NM. 72

Tableau 7: Valeurs de pression de transition de phase en GPa des TMNs. 72

Tableau 8: Constantes élastiques $C_{ij}(GPa)$, module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), rapport B/G, coefficient de Poisson (ν), température de Debye θ_D (K) et de fusion T_m (K) températures du TMN à 0 K et 0 GPa.75

Tableau 9 : Paramètre de réseau a(Å), constantes élastiques $C_{ij}(GPa)$, module de bulk B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν pour différentes températures. 79

Tableau 10: Constante de réseau d'équilibre calculée $a_0(A^0)$, module de bulk $B_0(GPa)$, dérivé du module de bulk B', volume d'équilibre $V_0(A^3)$ et énergie totale d'équilibre $E_{min}(Ry)$ avec FM état de $Cr_{1-x}Al_xP$ $(0 \leq x \leq 1)$..... 95

Tableau 11: Moments magnétiques totaux et locaux calculés en (μ_B) de $Cr_{1-x}Al_xP$ avec $(0 \leq x \leq 1)$. 96

Tableau 12: Gap $HMF\ Eg$ (eV) et gap demi-métallique EHM (eV) de $Cr_{1-x}Al_xP$ pour $0 \leq x \leq 1$. 99

Tableau 13: Configuration, paramètres de maille a $(A°)$, énergie totale (Ry), moment magnétique total et local (en μ_B) et énergie de cohésion $(Ecoh)$ par unité de formule (en meV). ... 114

Tableau 14: Densités d'états polarisées en spin calculées (DOS) de Ni_4N et rapports de polarisation en spin à leurs niveaux de Fermi. Les unités des valeurs DOS sont (eV/spin cellulaire).118

Tableau 15 : Constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44} et paramètre d'anisotropie Zener Az de Ni_4N.119

Tableau 16: Module de bulk (B), module de cisaillement (G), module de Young (E), coefficient de Poisson (ν), coefficient de Pugh (k), température de Debye (θ_D) et température de fusion (T_m) du Ni_4N..... 122

Tableau 17: L'interaction d'échange et les températures critiques T_C de Ni_4N..... 131

Tableau 18: Les exposants critiques du composé Ni_4N et comparaison avec différents modèles théoriques..... 133

Introduction générale

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques qui leurs permettent de les utiliser dans les différents domaines telles que: Les matériaux émergents, micro-électronique, environnement, biomatériaux, énergie etc. suscitent un grand intérêt des chercheurs et des industrielles.

Dans la dernière décennie, on a constaté un développement considérable dans le calcul des propriétés des matériaux et l'efficacité des méthodes employées s'est améliorée au cours du temps. Actuellement, il est possible de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des modélisations ou «des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Les techniques de calcul des différentes propriétés mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurelles, électroniques, magnétiques, élastiques, … des systèmes plus complexes. Parmi ces méthodes ab-initio, nous trouvons celles utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1, 2], et qui ont connu un grand succès, de part la précision des calculs et la facilité d'utilisation. Ces méthodes sont actuellement largement utilisées par la communauté scientifique pour la prédiction de nouveaux matériaux et l'amélioration de leurs propriétés.

Ab initio, vient de la signification latine premiers principes, est un groupe de méthodes permettant de calculer les propriétés des matériaux en utilisant que l'équation de Schrödinger et les valeurs des constantes fondamentales. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été formulée par Hohenberg et Kohn et Sham (1965) [3], qui a fourni les fondations pour des calculs précis. En DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions, une énergie cinétique, une énergie classique de Coulomb dû à des interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées dans le système, et un terme appelé l'énergie d'échange-corrélation qui assure toutes les interactions à plusieurs corps.

Certains codes informatiques basés sur cette approche sont le VASP, CASTEP, WIEN2K et QUANTUM ESPRESSO …. Dans notre thèse nous avons utilisé le QUANTUM ESPRESSO qui est un programme emploie la DFT pour simuler les propriétés des solides, et peut prédire

les propriétés, y compris les propriétés structurelles, les structures de bande, la densité d'états, les propriétés élastiques, thermodynamiques et thermoélectriques….

Nous avons utilisé aussi dans notre thèse la méthode de simulation de Monté Carlo pour calculer les propriétés magnétiques telles que la température critique T_C, l'aimantation M et la susceptibilité χ.

L'objectif de cette thèse est de contribuer à la compréhension des propriétés structurelles, magnétiques, électroniques, élastiques, thermodynamiques et thermoélectriques des métaux de transitions à base de phosphures et de nitrures TMXs ($\mathrm{TM} = \mathrm{Cr, Mo, Co}$ et Ni et $\mathrm{X} = \mathrm{P, N}$), $\mathrm{Cr_{1-x}Al_xP}$ ($0 \leq x \leq 1$) et du matériau anti-pérovskite $\mathrm{Ni_4N}$ pour les raisons suivantes :

(a) Les métaux de transitions à base de phosphures et de nitrures $TMXs$ sont des matériaux qui possèdent des propriétés intéressantes telles qu'une conductivité électrique élevée, dureté élevée, résistance mécanique élevée et stabilité chimique [4], ce qui forment un groupe attrayant et offrant une vaste gamme d'applications potentielles, telles que les matériaux réfractaires, la résistance à l'usure et à la corrosion, les outils de coupage et les applications électrochimiques [5].

(b) Les matériaux anti-pérovskites sont des matériaux très importants du point de vue technologique en raison de leur grande stabilité et de grande dureté, ce qui les rend utiles dans les milieux à haute température, pour les outils de coupage, dans les applications de revêtement dur et dans les dispositifs spintroniques tels que la mémoire non volatile [6–9].

Cette thèse est constituée de sept chapitres. Les trois premiers chapitres sont consacrés à l'introduction bibliographique et aux techniques employées pour calculer les propriétés des matériaux étudiés. Dans les quatre derniers chapitres, les principaux résultats obtenus seront présentés et discutés.

Références

[1] L. H. Thomas, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, no. 5. Cambridge University Press, 1927, pp. 542–548.

[2] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, no. 602-607, p. 32, 1927.

[3] W. Kohn and L. J. Sham. Phys.Rev 140 (4A) 1133 (1965).

[4] Stampfl C, Mannstadt W, Asahi R and Freeman A J 2001 Phys. Rev. B 63 155106

[5] Prasad S, Durai G, Devaraj D, AlSalhi M S, Theerthagiri J, Arunachalam P, Gurulakshmi M, Raghavender M and Kuppusami P 2018 RSC Adv. 8 8828–35

[6] F. Parker, K. Takano, and A. Berkowitz, *Physical Review B*, vol. 61, no. 2, p. R866, 2000.

[7] A. Anzai, F. Takata, T. Gushi, K. Toko, and T. Suemasu, *Journal of Crystal Growth*, vol. 489, pp. 20–23, 2018.

[8] X. Shen, A. Chikamatsu, K. Shigematsu, Y. Hirose, T. Fukumura, and T. Hasegawa, *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 7, p. 072410, 2014.

[9] T. Komori, A. Anzai, T. Gushi, K. Toko, and T. Suemasu, *Journal of Crystal Growth*, vol. 507, pp. 163–167, 2019.

Chapitre I: Etude des propriétés Magnétiques des matériaux

Chapitre I : Etude des propriétés Magnétiques des matériaux

1. Introduction

Les phénomènes magnétiques ont toujours attirés l'attention de l'homme, cela est dû à leur action à distance, l'intérêt pour l'étude du magnétisme et des matériaux magnétiques est croissant pour leurs applications dans les différents domaines. En effet, on les rencontre dans de nombreuses applications allant de l'industrie lourde aux technologies du quotidien.

Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. Trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : l'état quantique de spin des électrons, le mouvement orbital des électrons autour du noyau et l'état quantique de spin du noyau. Dans un matériau magnétique, la contribution prédominante à son moment magnétique total, provient du spin et du mouvement orbital des électrons. Toutefois, le spin du noyau peut être exploité, notamment via la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui est à la base des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).

Dans ce chapitre, nous allons aborder des notions en magnétisme et quelques définitions qui sont nécessaires pour faciliter la lecture de ce travail de thèse. Tout d'abord, nous avons rappelé les différentes classes des matériaux. Ensuite, les différentes formes de magnétisme et finalement, nous avons donné un aperçu sur le spintronique.

2. Les différentes classes de matériaux

Les propriétés électriques d'un matériau sont fonction des populations électroniques des différentes bandes permises. La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande. Sous l'action du champ électrique appliqué au matériau l'électron acquiert une énergie cinétique dans le sens opposé au champ électrique. Considérons à présent une bande d'énergie vide, il est évident du fait qu'elle ne contient pas d'électrons, elle ne participe pas à la formation d'un courant électrique. Il en est de même pour une bande pleine. En effet, un électron ne peut se déplacer que s'il existe une place libre (un trou) dans sa bande d'énergie.

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes qui sont les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs.

2.1. Les isolants

Un matériau dont les bandes d'énergie sont vides ou pleines est un isolant. Une telle configuration est obtenue pour des énergies de gap supérieures à ~ 6eV, car pour de telles énergies, l'agitation thermique à 300K, ne peut pas faire passer les électrons de la bande de valence à celle de conduction par cassure de liaisons électronique. Les bandes d'énergie sont ainsi toutes vides ou toutes pleines [1].

2.2. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un isolant pour une température de 0K. Cependant ce type de matériau ayant une énergie de gap plus faible que l'isolant (~1eV), aura de par l'agitation thermique (T = 300K), une bande de conduction légèrement peuplée d'électrons et une bande de valence légèrement dépeuplée. Sachant que la conduction est proportionnelle au nombre d'électrons pour une bande d'énergie presque vide et qu'elle est proportionnelle au nombre de trous pour une bande presque pleine, on déduit que la conduction d'un semi-conducteur peut être qualifiée de «mauvaise».

2.3. Les conducteurs

Pour un conducteur, l'interpénétration des bandes de valence et de conduction implique qu'il n'existe pas d'énergie de gap. La bande de conduction est alors partiellement pleine (même aux basses températures) et ainsi la conduction du matériau est « élevée » [2].

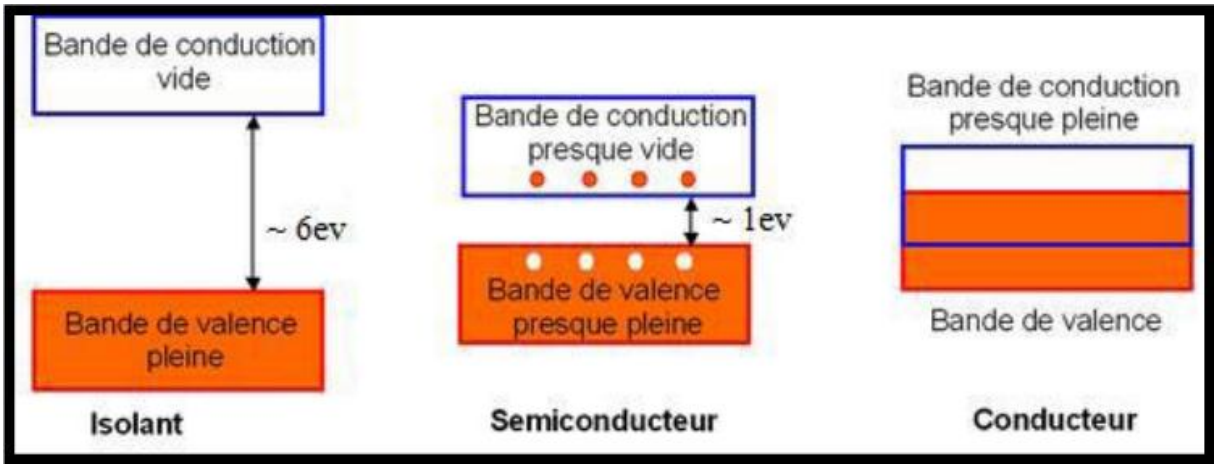


Figure 1: *Bandes d'énergie de différents matériaux : isolants, semi-conducteurs et conducteurs [1].*

3. Les différentes formes de magnétisme

Le magnétisme est une propriété générale de la matière qui est due aux spins des électrons et une petite contribution de leurs moments orbitaux. On parle alors des matériaux magnétiques qui sont caractérisées par deux grandeurs : l'aimantation M qui est définit comme le moment magnétique total par unité de volume et la susceptibilité magnétique χ qui décrit la réponse d'un matériau face à un champ magnétique H appliqué.

$$\chi = \lim_{H \to 0} \frac{\delta M}{\delta H} \qquad (1)$$

3.1. Diamagnétisme

Le diamagnétisme définit en général des substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques, où tous les électrons sont appariés en doublets associant deux électrons de spin opposés occupants le même niveau d'énergie, son moment magnétique global résultant est nul, alors que ces milieux ne sont pas aimantés en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Ce type de magnétisme est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative et extrêmement de faible de l'ordre -10^{-5}.

En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

3.2. Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. Mais lorsque le champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ, ce qui provoque une augmentation d'aimantation à l'intérieur du matériau « aimantation induite », celle-ci disparait directement lorsque le champ d'excitation est indisponible.

Ces matériaux magnétiques présentent une susceptibilité magnétique positive et de faible amplitude comprise entre 10^{-3} et 10^{-5} car l'agitation thermique réoriente constamment les moments. L'inverse de la susceptibilité est une fonction décroissante de la température

absolue et évalue selon la loi de curie. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

3.3. Ferromagnétisme

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques (domaines de Weiss). Au sein d'un domaine, une multitude de moments sont alignés entre eux et la direction change rapidement dans les parois entre les domaines (parois de Bloch). Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ.

Ces matériaux présentent une susceptibilité magnétique positive et de grande amplitude de l'ordre de 10^4.

L'agitation thermique influe sur les matériaux ferromagnétiques pendant que l'augmentation de la température peut être perturbé l'alignement, alors que cela réduit l'aimantation, au-dessus de la température de Curie l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir les moments magnétiques alignés entre eux, et le matériau se comporte alors comme un paramagnétique.

Le nickel, le cobalt et le fer, et certains de ses alliages comme le $NiFe$ ou le $CoFe$, sont les matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés.

3.4. Antiferromagnétisme

Les atomes concernant ce type de matériaux possèdent des moments magnétiques atomiques, égaux, et se disposent suivant un mode antiparallèle, cette structure conduit à la séparation de la substance en deux sous réseaux d'aimantation identiques, mais orientés vers deux directions distinctes, en absence d'un champ extérieur appliqué, l'aimantation est totalement nulle. L'arrangement antiparallèle des moments individuels est le résultat de couplage antiferromagnétique, celui-ci s'oppose à l'effet du champ appliqué qui a tendance à rendre les moments parallèles.

Ces matériaux présentent une susceptibilité magnétique positive et de petite amplitude de l'ordre de 10^{-3}. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel, ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Les alliages $FeMn$ et l'oxyde NiO sont des exemples de matériaux antiferromagnétiques.

3.5. Ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent.

Ces matériaux présentent une polarisation spontanée, même en l'absence d'un champ extérieur appliqué, ce dernier varie en fonction de la température. Une température spécifique, dite température de Curie.

Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4), les grenats magnétiques comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hexa-ferrites comme le $BaFe_{12}O_{19}$ sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques.

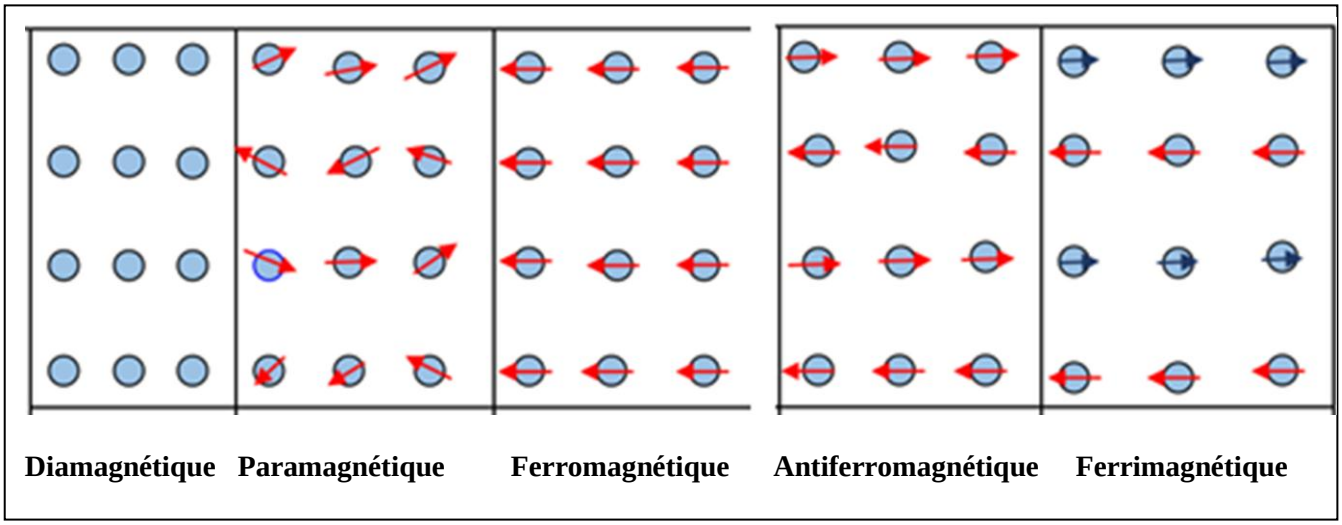


Figure 2: *Résumé des différents types de comportement magnétiques.*

4. Les interactions magnétiques

Dans les matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques, les moments magnétiques s'ordonnent soit parallèlement (*matériau ferromagnétique*) ou antiparallèlement (*matériau*

antiferromagnétique). En fait, l'orientation globale des moments dans ces matériaux est due à des interactions entre eux, dites interactions d'échanges qui sont découvertes par Heisenberg.

Dans cette section, nous allons présenter les différentes interactions d'échange magnétiques.

4.1. Echange direct

L'interaction d'échange direct est une interaction de courte distance, où son origine physique vient de principe de Pauli et de l'interaction coulombienne à courte portée (*premiers voisins atomiques*) entre les moments magnétiques individuels. Pour un atome *i* dans un solide, l'interaction due à ses plus proches voisins est définie par l'Hamiltonien de Heisenberg:

$$H = -2\sum_{j} J_{ij} S_i S_j \qquad (2)$$

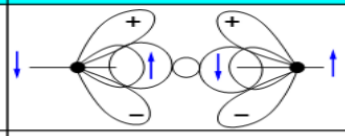
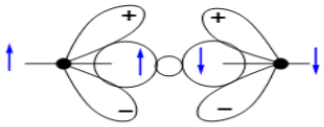
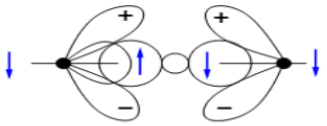
Où J_{ij} s'appelle intégrale d'échange reliée au recouvrement des orbitales et décrit le couplage entre les deux spins qui sont représentés par les opérateurs S_i et S_j. D'après cette formule on voit que si J_{ij} est positive le terme d'énergie sera minimum lorsque tous les moments magnétiques de spin s'alignent parallèlement (*matériaux ferromagnétiques*). Par contre, si J_{ij}est négative, les moments de spin s'alignent de façon antiparallèle (*matériaux antiferromagnétiques*).

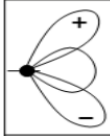
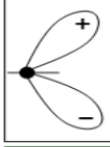
4.2. Super-échange

C'est un processus indirect où deux ions magnétiques soit séparés par un ion non magnétique. Ces deux ions magnétiques peuvent avoir une interaction médiate par leur voisin commun non magnétique, c'est-à-dire, les moments magnétiques des ions sont corrélés par une interaction d'échange entre eux et la bande de valence *p*.

Il existe trois cas : Dans le premier cas où les deux cations ont une orbitale e_g à moitié pleine pointant dans la direction de l'anion. Dans ce cas le couplage est direct et donne l'antiferromagnétisme fort par les règles de Hund. Le cas où les deux orbitales e_g sont vides donne également l'antiferromagnétisme, mais faible parce que les électrons du cation ont une probabilité identique et non nulle de se trouver sur l'orbitale vide e_g. Par contre, dans le troisième cas, un des cations a une orbitale e_g à moitié pleine et l'autre vide. Dans ce cas, l'électron en question peut virtuellement passer d'un cation à l'autre à condition que les deux

cations aient leurs spins parallèles. Ce passage virtuel donne naissance à l'interaction ferromagnétique faible.

Cas	Configuration orbitale	Couplage par super–échange
1		Couplage antiferromagnét–ique fort
2		Couplage antiferromagnét–ique faible
3		Couplage ferromagnétique faible

Cation	Description
	Orbitales t_{2g} remplies et une orbitale e_g a demi–remplie ponitant dans la direction de l'anion
	Orbitale t_{2g} remplie et une orbitale e_g vide pointant dans la direction de l'anion

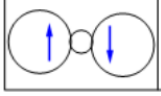
Anion	Description
	Orbitale $P\sigma$

Figure 3: *différentes configurations cation-anion-cation à 180°.*

4.3. Echange dans les métaux 3d

Dans les métaux de transition comme Co, Fe et Ni …, les moments magnétiques proviennent d'une différence d'occupation des bandes de spin majoritaires et spin minoritaires.
L'interaction entre ces moments se produit grâce au recouvrement entre les fonctions d'onde 3*d* des sites voisins.

4.4. Double échange

Le modèle de double échange a été introduit par Zener [3, 4] en 1951 pour expliquer le ferromagnétisme dans les manganites (*pérovskites*) comme $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$. Ce modèle

fait intervenir les ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charges différents qui sont séparés par une distance trop grande et pour lesquels l'échange direct (*cation cation*) est nul.

4.5. Interaction dipolaire

Chaque moment magnétique de la substance subit, de la part des autres moments, une interaction dipolaire magnétique. Celle-ci décroit comme l'inverse de la distance entre moments ; l'interaction dipolaire, beaucoup plus faible que l'interaction d'échange entre moments proches voisins, devient prépondérante à grande distance. Pour éviter la formation de pôles, elle tend à renfermer les lignes de flux magnétique au sein de la matière aimantée et s'oppose à l'établissement d'une aimantation macroscopique résultante uniforme.

5. Électronique de spin

La spintronique (ou électronique de spin) est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Il repose à la fois sur la propriété essentielle de l'électron, sa charge électrique, et sur la propriété magnétique de l'électron, son état de spin « up » ou « down ». Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique [5] et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches **Fe/Cr** en 1988 par deux équipes indépendantes, celle ***d'Albert Fert*** de l'Université de Paris Sud - Orsay, et celle de ***Peter Grünberg*** du Centre de recherche de **Jülich** en Allemagne [6,7]. Elle ouvre des portes à des applications nouvelles. L'une des premières applications a été la réalisation d'un capteur de champ magnétique, conduisant à un nouveau type de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateurs. Aujourd'hui, 90 % des nouveaux disques durs ont des têtes de lecture qui fonctionnent sur le principe de la magnétorésistance géante.

5.1. La magnétorésistance géante (GMR)

La magnétorésistance géante a été mise en évidence expérimentalement en 1988 dans des empilements de couches de fer et de chrome [8, 9]. Elle se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration où les aimantations sont antiparallèles. Le rapport de magnétorésistance MR est donné par la relation suivante :

$$MR = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \qquad (3)$$

Où $R_{\uparrow\downarrow}\ et\ R_{\uparrow\uparrow}$ sont la résistivité pour la configuration antiparallèle et la configuration parallèle respectivement.

En effet, deux configurations possibles concernant ce type d'empilement, dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle où la direction de l'aimantation est identique dans les deux couches magnétiques, les électrons de spin majoritaire traversent la structure facilement sans subir d'évènement de diffusion, cela impliquant un état de basse résistance, tandis que les électrons de spin minoritaire sont plus fortement diffusés dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée [10].

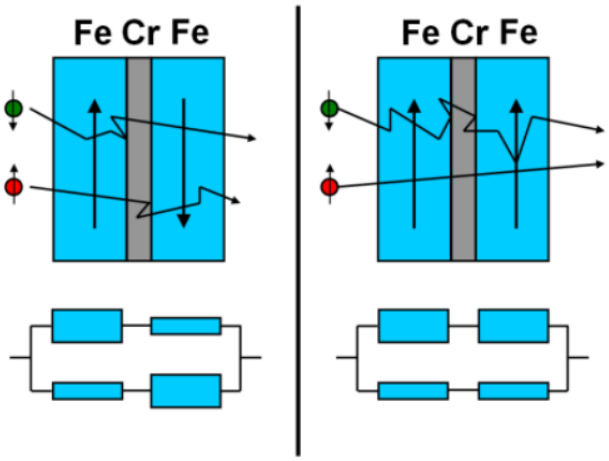


Figure 4: *Les deux états parallèle et antiparallèle dans une jonction magnétique géante.*

L'une des applications de GMR est la vanne de spin qui est formée par un empilement Ferro/Métal/Ferro où les matériaux ferromagnétiques sont les électrodes. Les couches ferromagnétiques sont séparées par des couches conductrices non magnétiques comme le Fe et le Cr [31,32], l'une de ces deux couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible, cette dernière est appelée douce, tandis que la deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la première couche [9-11].

5.2. La magnétorésistance tunnel (TMR)

Un autre phénomène a été décrite pour la première fois par l'observation du Jullière en 1975, dans une jonction de type métal/isolant/métal en $Fe/Ge/Co$ [33], ce dernier observe un signal de magnétorésistance tunnel de 14 % à basse température, et pour de très faibles tensions appliquées où les deux électrodes sont de nature ferromagnétique [12,13]. Pour rendre compte de ce phénomène, Jullière a développé un modèle basé sur deux hypothèses : la première est la conservation du spin des électrons pendant le transport tunnel. Tandis que la deuxième, explique que la conductance dépend, pour chaque configuration magnétique, directement de la densité d'états électroniques des électrodes et le courant tunnel dans chaque canal est proportionnel au produit des densités d'état au niveau de Fermi dans les deux électrodes pour la direction de spin correspondante [14].

Une jonction tunnel magnétique est une hétérostructure formée d'une fine couche isolante de quelques nanomètres d'épaisseur, typiquement du MgO ou de l'Al_2O_3 prise en sandwich entre deux couches métalliques magnétiques et considérée comme une barrière qui autorise le transport électronique par effet tunnel [14].

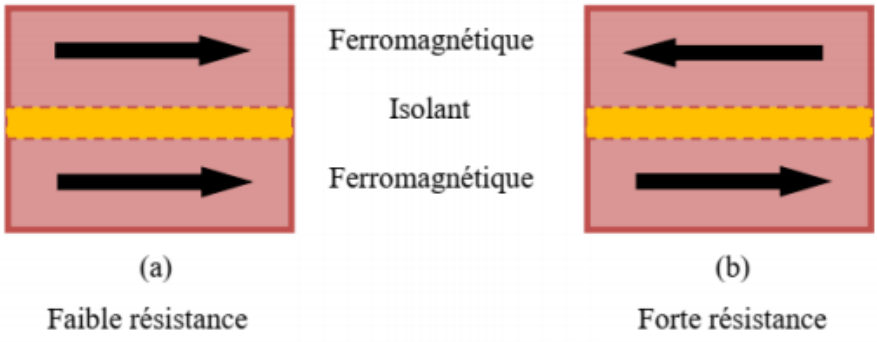


Figure 5: *Les deux états parallèle et antiparallèle dans une jonction magnétique tunnel.*

L'essor de la magnétorésistance géante a été suivi par celui de la magnétorésistance tunnel observé dans des jonctions tunnel magnétiques, et qui sont rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. Les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) et SRAM (Static Random Access Memory) à base de semi-conducteurs ont un caractère « volatile » où l'information stockée meurt dès que l'on éteint l'ordinateur [15,16]. Les systèmes MRAM (Magnetic Random Access Memory) ont pour avantage d'être non volatiles et donc économes en énergie, d'être insensibles aux radiations ionisantes, la vitesse d'écriture

et de lecture élevées, durée de vie quasi-illimitée et coût de production relativement faible et devrait regrouper les avantages des autres types des mémoires volatiles actuelles (SRAM, DRAM). La non-volatilité permet également de supprimer les délais, souvent longs, nécessaires à la mise en route des ordinateurs [15].

5.3. Polarisation en spin

La Polarisation est un moyen de comprendre et d'identifier certaines propriétés électroniques et pour des raisons scientifiques et technologiques, il est important de pouvoir mesurer directement et facilement la polarisation des spins $P(E_F)$ au niveau d'énergie de Fermi d'un matériau candidat. Sa formule est directement liée avec des densités d'états électroniques DOS dépendantes des spins par l'expression suivante :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \qquad (4)$$

Où $N_{\uparrow}(E_F)$ et $N_{\downarrow}(E_F)$ sont les valeurs des densités d'états des spins majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi. $P(E_F)$ disparaît pour les matériaux paramagnétiques ou antiferromagnétiques même en dessous de la température de transition magnétique.

Cette tâche n'est pas facile expérimentalement [17], surtout pour un composé ferromagnétique avec ses bandes étroites « d » polarisées partiellement ou complètement et les large bandes « s » moins polarisées, hybridées avec les bandes « d ». Ca nécessite une technique spectroscopique qui peut discriminer entre les électrons de spin-up et spin-down au niveau Fermi comme la spectroscopie de photoémission à spin polarisé.

5.4. Les demi-métaux

Les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque la contribution des électrons autour du niveau de Fermi existe dans une seule direction de spin (up or down). La première apparition du terme « demi-métal » est le début des années 1980 par ***De.Groot.*** et .al dans les Heusler [18]. Cette découverte a permis de lancer une activité de recherche pour découvrir de nouveaux matériaux demi-métalliques.

Plusieurs familles cristallographiques sont représentées : demi-Heusler, manganites pérovskite à valence mixte, double pérovskite, composés de structure blende de zinc.

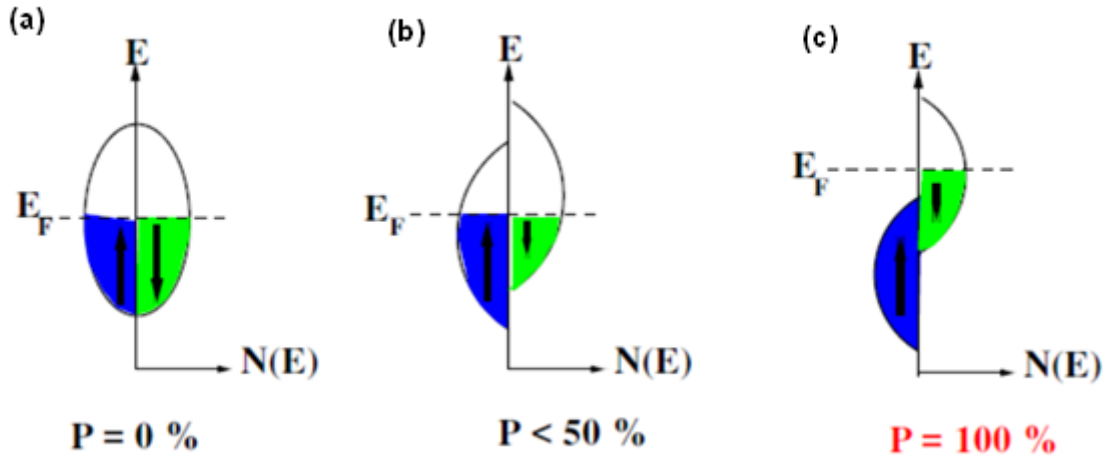


Figure 6: *présentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un composé : (a) non magnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique.*

On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction.

Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction [19].

6. Conclusion

Ce chapitre, vise à rappeler les différentes notions des phénomènes magnétiques et à présenter les bases nécessaires pour la compréhension des mécanismes physiques d'aimantation des différents matériaux. En plus, nous avons donné un aperçu sur l'électronique de spin qui est toujours un sujet d'actualité et d'innovation permanente, à cause de leurs potentielles applications industrielles qui sont basées sur la magnétorésistance géante (GMR) et magnétorésistance tunnel (TMR).

Références

[1] I. Chadli (2017), Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol-gel, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.

[2] http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_02.html.

[3] C. Zener. "Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure". Physical Review, 82: 403–405, May 1951.

[4] C. Zener. "Interaction between the d shells in the transition metals". Physical Review, 81: 440– 444, February 1951.

[5] K. Yosida, "Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys," Phys. Rev., vol. 106, no. 5, pp. 893–898, Jun. 1957.

[6] P. Grünberg , R. Schreiber, et al. Phys. Rev. Lett. 57: 2442 (1986).

[7] M .Baibich, N., J. M. Broto, et al. "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices." Phys. Rev. Lett. 61: 2472 (1988).

[8] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61, 2472-2475 (1988).

[9] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, Phys. Rev. B 39, 4828-4830 (1989).

[10] A. Barthélémy, A. Fert, F. Petroff, « *Giant Magnetoresistance in Magnetic Multilayers* », *Handbook of Magnetic Materials*, Vol, 12, p.1, Elsevier, (1999).

[11] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit and D. Mauri, Phys. Rev. B 43, 1297-1300 (1991).

[12] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273, (1995).

[13] J.M. De Teresa, A.Barthélémy, A.Fert, J.P. Contour, F. Montaigne, P.Seneor, *Science* **286**, 507, (1999).

[14] M. Jullière, Phys. Lett. 54A, 225-226 (1975)

[15] A. Schuhl et D. Lacour, C. R. Physique 6, 945-955 (2005).

[16] **G. Prinz**, *Science*, **282**, 1660, 1998 ; *J. Mag. Mag. Mat*. **200**, 57, (1999).

[17] R.J.Soulen.Jr et al (1998) Science Vol. 282, Issue 5386, pp. 85-88

[18] Prinz, Gary A. Spin-Polarized Transport. Physics today, 58 (1995).

[19] F.Faid. Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe.171Pages.thése de doctorat. Génie Physique. Faculté de Physique. Univesité Mohamed Boudiaf. Oran Algérie.(2018).

CHAPITRE II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

CHAPITRE II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

1. Introduction

Les méthodes physico-numériques employées dans ce travail sont issues principalement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui s'appuie sur les lois de la mécanique quantique. Ces lois sont regroupées sous l'appellation de Premiers Principes (First Principles en anglais) de la physique, d'où le nom ab initio donné au calcul reposant sur ces principes.

L'une des premières méthodes de calcul de structure électronique est celle de Hartree et Fock. D'abord Hartree considéra les électrons indépendants les uns des autres dans un potentiel central dû aux autres électrons et au noyau [1], puis Fock introduisit le principe d'exclusion de Pauli en mettant les fonctions d'ondes sous la forme d'un déterminant de Slater.[2]

L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [3,4] et Fermi en 1927 [5,6], puis améliorée par Dirac[7] en 1930, fut d'approcher l'équation de Schrödinger en remplaçant la fonction d'onde du système (fonction à N variables ,N étant le nombre de particules) par sa densité électronique (fonction à une seule variable). Cette approche est plus facile à calculer mais s'est révélée moins précise que la méthode d'Hartree-Fock. Cependant, en 1964 Hohenberg et Kohn [8] ont tout d'abord démontré (par le théorème qui porte leurs noms) que la densité est suffisante pour décrire l'état fondamental d'un système électronique. Puis en 1965 Kohn et Sham [9] ont mis en place une méthode pour calculer cette densité, la théorie de la fonctionnelle de la densité est alors établie sur le plan théorique et sur le plan pratique. Cette méthode est devenue l'une des méthodes les plus populaires du traitement de l'interaction atomes-électrons dans la matière condensée, notamment grâce aux efforts effectués dans les années 80 pour l'amélioration de la fonctionnelle de la densité.

2. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est une équation aux dérivées partielles décrivant le comportement quantitatif de tous systèmes physiques et utilisée pour trouver le niveau d'énergie autorisé des systèmes de mécanique quantique. Elle est donnée par la formule suivante :

$$H\psi = E\psi \qquad (1)$$

Où H : l'opérateur Hamiltonien

ψ : La fonction d'onde

E : L'énergie électronique.

Lors de l'application de l'équation de Schrödinger sur un système qui se compose de N électrons positionnés en $\{\vec{r_i}\}$ et de M noyaux positionnés en $\{\vec{R_J}\}$, l'équation de Schrodinger est donnée par :

$$\left[T_n + T_e + V_{n,e} + V_{e,e} + V_{n,n}\right] \psi\left(\{\vec{R_J}\}, \{\vec{r_i}\}\right) = E\, \psi\left(\{\vec{R_J}\}, \{\vec{r_i}\}\right) \qquad (2)$$

L'opérateur Hamiltonien H comprend toutes les formes d'énergies et s'écrit sous la forme :

$$H = T_n + T_e + V_{n,e} + V_{e,e} + V_{n,n} \qquad (3)$$

Où :

T_n : Energie cinétique des M noyaux de masse M_n :

$$T_n = \sum_{J}^{M} -\frac{\hbar^2 \Delta_{\vec{R_J}}}{2M_n} \qquad (4)$$

T_e : Energie cinétique des N électrons de masse m_e :

$$T_e = \sum_{i}^{N} -\frac{\hbar^2 \Delta_{\vec{r_i}}}{2m_e} \qquad (5)$$

$V_{n,e}$: Interaction coulombienne attractive noyaux-électron :

$$V_{n,e} = -\sum_{i,J} \frac{e^2 Z_J}{\left|\vec{r_i} - \vec{R_J}\right|} \qquad (6)$$

$V_{e,e}$: Interaction coulombienne répulsive électron-électron

$$V_{e,e} = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left|\vec{r_i} - \vec{r_j}\right|} \qquad (7)$$

$V_{n,n}$: Interaction coulombienne répulsive noyaux-noyaux :

$$V_{n,n} = \frac{1}{2}\sum_{I \neq J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{\left|\vec{R_I} - \vec{R_J}\right|} \qquad (8)$$

En pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de *Schrödinger* [10] avec 10^{23} équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose.

2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons. Et par conséquent la vitesse des noyaux est plus faible que celle des électrons.

L'hypothèse la plus importante que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soit immobiles. En adaptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de *Schrödinger*, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($T_n = 0$), l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle ($V_{n,n} = 0$) par un choix convenable de l'origine. nous pouvons donc définir une fonction d'onde comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$H_e = T_e + V_{n,e} + V_{e,e} \qquad (9)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

La fonction d'onde totale du système peut, dans ce cas, être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux $\chi(\vec{R})$, et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons $\varphi_R(\vec{r})$:

$$\psi_R\left(\vec{R},\vec{r}\right) = \chi(\vec{R})\,\varphi_R(\vec{r}) \qquad (10)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2\Delta_{\vec{r_i}}}{2m_e} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|} - \sum_{i,J}\frac{e^2 Z_J}{|\vec{r_i}-\vec{R_J}|}\right]\varphi_R(\vec{r}) = E\,\varphi_R(\vec{r}) \qquad (11)$$

La nouvelle fonction d'onde $\varphi_R(\vec{r})$ du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découplée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est trop complexe. Pour surmonter cette

difficulté, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.8) dont les premières sont celles de Hartree [11] et Hartree-Fock [12] basées sur l'hypothèse des électrons libres.

2.2. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

Hartree en 1928 [11], a proposé une approximation qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évolua dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons. A chaque électron correspond une orbitale, et la fonction d'onde totale est représentée comme le produit des fonctions d'ondes individuelles de toute les particules constituant le système, orthogonales entre elles :

$$\varphi\left(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2},\ldots\ldots,\overrightarrow{r_N}\right) = \varphi\left(\overrightarrow{r_1}\right)\varphi\left(\overrightarrow{r_2}\right)\ldots\ldots\varphi\left(\overrightarrow{r_N}\right) \qquad (12)$$

Puis, on minimise l'énergie du système dans l'équation (11) par rapport à la variation des fonctions (φ_i), ce qui donne une équation de Schrödinger effective pour chaque (φ_i):

$$\left[-\frac{\hbar^2\Delta_{\overrightarrow{r_i}}}{2m_e} + e^2\sum_{i\neq j}\int\frac{\left|\varphi_j(\vec{r})\right|^2}{\left|\overrightarrow{r_i}-\vec{r}\right|} - \sum_J\frac{e^2Z_J}{\left|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{R_J}\right|}\right]\varphi_i(\vec{r_i}) = E\,\varphi_i(\vec{r_i}) \qquad (13)$$

Dans cette théorie de champ moyen, le mouvement des électrons est supposé non corrélé.

En 1930, Fock [12] a montré que la fonction d'onde de Hartree (12) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en remplaçant la fonction d'onde par un déterminant de Slater [13] formé par les fonctions d'onde mono-électroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange.

$$\varphi(\{\vec{r_i}\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{pmatrix}\varphi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \varphi_1(\vec{r}_N)\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ \varphi_N(\vec{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_N)\end{pmatrix} \qquad (13)$$

On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{\hbar^2\Delta_{\overrightarrow{r_i}}}{2m_e} + e^2\sum_{i\neq j}\int\frac{\left|\varphi_j(\vec{r})\right|^2}{\left|\overrightarrow{r_i}-\vec{r}\right|} - \sum_J\frac{e^2Z_J}{\left|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{R_J}\right|}\right]\varphi_i(\vec{r_i}) - e^2\sum_j\int\frac{\varphi_j^*(\vec{r})\varphi_j(\vec{r_i})\,\varphi_i(\vec{r})}{\left|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{r_j}\right|} = E\,\varphi_i(\vec{r_i}) \quad (14)$$

Le dernier terme de cette équation (14) est le terme d'échange.

Malgré que cette approximation introduise le terme d'échange, les effets de corrélation entre les électrons, reste toujours sous-estimé. L'objectif de l'approximation de Hartree-Fock [12] est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger.

Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes.

Par la méthode DFT on peut résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que de l'observable ρ, au lieu de l'espace de configuration à 3N variable, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité on utilise la densité électronique comme variable de base au lieu de la fonction d'onde. La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et les équations de Kohn-Sham.

3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [14]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe V_{ext} (r) peut être déterminée uniquement par sa densité électronique ρ(r) et peut être écrite sous la forme:

$$E = E(\rho) \qquad (15)$$

Dans le second, Hohenberg et Kohn montrent que la vraie densité de l'état fondamental n'est que celle qui minimise l'énergie E(ρ) et toutes les autres propriétés sont également une fonctionnelle de cette densité.

$$E(\rho_0) = minE(\rho) \qquad (16)$$

Les conséquences des deux théorèmes fondamentaux de la DFT sont que la variation du potentiel externe implique une variation de la densité. L'équation d'énergie des fonctions mono-électroniques est alors décrite par l'expression :

$$E(\rho) = F_{HK}(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \qquad (17)$$

La fonctionnelle $F_{HK}(\rho)$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons.

Elle contient l'énergie cinétique $T(\rho)$ et l'énergie potentielle due à l'interaction électron-électron $E_{ee}(\rho)$.

$$F_{HK}(\rho) = T(\rho) + E_{ee}(\rho) \qquad (18)$$

Malheureusement, la fonctionnelle $F_{HK}(\rho)$ n'est pas connu et les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues.

3.2. Equations de Kohn et Sham

Les équations de *Kohn* et *Sham*[15], publiées en 1965, rendent la DFT comme un outil pratique pour la résolution de l'équation de *Schrödinger*. Ils proposèrent d'écrire la fonctionnelle $F_{HK}(\rho)$ comme suit:

$$F_{HK}(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) \qquad (19)$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree et V_{xc} est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée terme d'échange-corrélation et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

L'hamiltonien de Kohn et Sham s'écrit sous la forme :

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext} \qquad (20)$$

$$H_{KS} = T_0 + V_{eff}$$

Avec $V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext}$ est le potentiel effectif local.

Où : $V_{ext} = \frac{\delta E_{ext}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)}$ et $V_H = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(r)}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$

La densité de l'état fondamental est donnée par la somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \qquad (21)$$

Où les fonctions d'onde $\psi_i(\vec{r})$ d'une seule particule sont les N solutions de l'énergie la plus basse de l'équation de Kohn et Sham.

$$H_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \qquad (22)$$

Les orbitales des (K-**S)** sont décrites par l'expression suivante :

$$\psi_i(\vec{k},\vec{r}) = \sum_j C_{ij}\varphi_i(\vec{k},\vec{r}) \qquad (23)$$

Avec :

$\varphi_i(\vec{k},\vec{r})$: sont les fonctions de base.

C_{ij} : Les coefficients de développement.

Les solutions des équations (***K-S)*** reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit:

$$(H - \varphi\epsilon_i S)C_i = 0 \qquad (24)$$

Avec :

H : représente la matrice Hamiltonienne et S : la matrice de recouvrement.

Où :

$$H_{ij} = \int dv\ \varphi_i H\ \varphi_j \qquad (25)$$

$$S_{ij} = \int dv\ \varphi_i\ \varphi_j \qquad (26)$$

Pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $E_{xc}[(\rho)]$ à cet effet, nous somme obligé de passer par des approximations qui sont la LDA et la GGA.

3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Cette approximation consiste à considérer le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point *r*, dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point [16,17]. Ainsi, en un point *r* auquel corresponde une densité *ρ(r)*, il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons homogène de même densité *ρ(r)*. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-

corrélation ne dépendent que de la valeur locale de *ρ(r)*; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. Donc cette approximation repose sur les deux hypothèses suivantes :

• Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point $\vec{r}$.

• La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de $\vec{r}$.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\, \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \qquad (27)$$

Où $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

Le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu à partir de $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ selon l'équation:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \qquad (28)$$

Pour les systèmes magnétiques, on considère la polarisation de spin, et on utilise l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation). L'énergie d'échange et corrélation devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(\vec{r})\, \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \qquad (29)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \qquad (30)$$

Où $\epsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et $\epsilon_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation.

3.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer certains nombres de problème de la LDA (ou LSDA) pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom de L'approximation du gradient généralisé (GGA,

Generalized Gradient Approximation) [18]. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\, \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}).|\nabla\rho(\vec{r})|]d^3\vec{r} \qquad (31)$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules.

Pour décrire les systèmes fortement corrélés, comme les métaux de transitions, il faut tenir compte les corrélations des électrons de l'orbitale d ou f. La méthode la plus répandue est le GGA+U [19]. GGA+U consiste à rajouter à la fonctionnelle GGA un Hamiltonien de type Hubbard. Le terme "U" désigne l'interaction de Coulomb intra-atomique s'appliquant aux orbitales localisées. L'approche GGA+U s'applique pour déterminer le band gap en bonne précision pour les semi-conducteurs ou isolants.

4. Les pseudo-potentiels

La théorie du pseudo-potentiel a été mise au point par Herring en 1940[20]. Elle permet de traiter les électrons de valence qui déterminent presque toutes les propriétés physiques des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide.

L'interaction des électrons de valence avec les noyaux et électrons de cœur peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudo-potentiel. [21]

Les pseudo-potentiels sont construits en respectant les caractéristiques suivantes:

- Les valeurs propres des états de valence dans un pseudo-potentiel effectif doivent être égales à celle du potentiel réel pour une configuration donnée;

- Les fonctions propres du pseudo-potentiel effectif doivent coïncider avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un rayon de coupure rc arbitrairement choisi.

Il existe trois grands types de pseudo-potentiels:

- les pseudo-potentiels à norme conservé introduit par Hamann et al [22];
- le pseudo-potentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [23];
- les pseudo-potentiels "dual space" Gaussian introduit par Goedecker et al [24].

Nous avons choisi d'utiliser le pseudo-potentiel ultra-doux de Vanderbilt. Car il permet de réduire frottement l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour le pseudo potentiel a norme conservée. Ainsi, il est beaucoup plus doux que les potentiels à norme conservée, ce qui a comme conséquence une transférabilité et une exactitude bien meilleures que pour d'autres pseudo-potentiels.

L'approche du pseudo-potentiel est actuellement l'approche la plus utilisée pour la détermination des structures de bandes électroniques et d'autres propriétés telles que la bande interdite, la dépendance de la température et de la pression avec la structure électronique, les propriétés chimiques…etc. [21].

5. L'auto-cohérence dans les calculs DFT

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de K-S pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure 7, on commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul les équations de Kohn -Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de kohn et Sham, a cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out}. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge et de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^{i} + \alpha\rho_{out}^{i} \qquad (32)$$

i : représente la i^{eme} itération

α : Un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

On peut représenter cette procédure par le schéma ci-dessous :

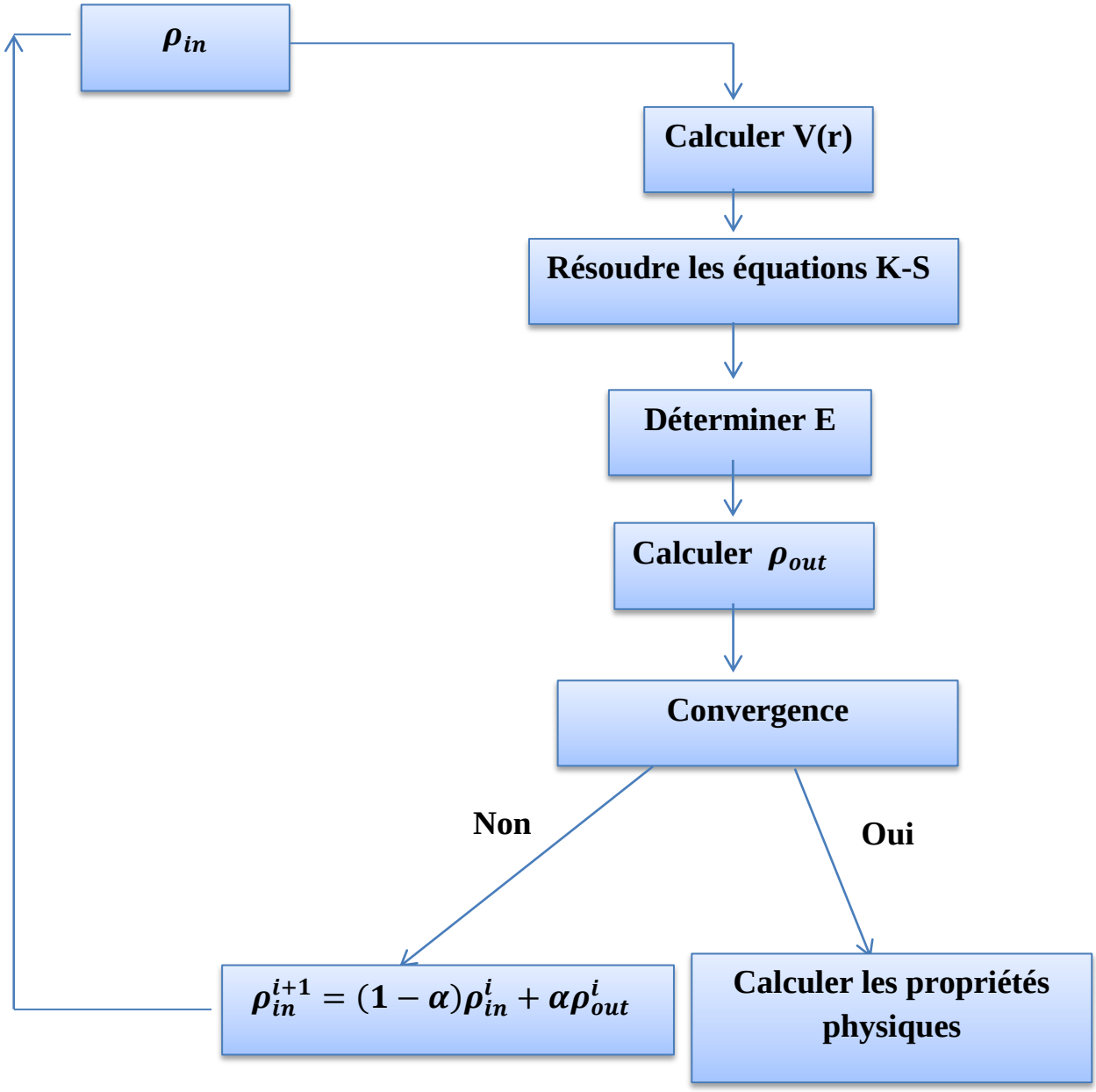


Figure 7: *Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).*

6. Quantum ESPRESSO (QE):

Quantum ESPRESSO « **opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization** » est un logiciel de calcul de structure électronique, de simulation, d'optimisation et de modélisation des matériaux basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), les ensembles de base d'ondes planes (PW) et le pseudo potentiel (PP) (à norme conservé et ultra doux). Il s'agit d'un progiciel de source ouvert pour la recherche en

structure électronique, simulation et optimisation. Il est disponible gratuitement pour les chercheurs du monde entier sous le terme de licence publique générale GNU (GPL). Nous pouvons également dire que le Quantum ESPRESSO est une technique de calcul pour le premier calcul de principe du système périodique et désordonné. Il calcule l'énergie de l'état fondamental, peut être utilisé pour étudier les métaux, les semi-conducteurs et les isolants.

Les trois principaux composés de la méthode sont PWSCF (champ auto-cohérent à onde plane), CP (Car Parinello), FPMD (premier principe de dynamique moléculaire) (Paolo Giannozzi, 2009).

6.1. PWSCF

C'est une méthode pour étudier la stabilité du cristal via la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il utilise un programme « Quantum ESPRESSO » pour calculer la structure électronique qui traite les électrons comme des ondes. Ces ondes représentent une onde plane dans une fonction d'onde correspondante à deux dimensions. L'un des programmes qui ont été utilisés pour les ondes planes est PWSCF (plane wave self-consistent field) qui peut faire notamment l'énergie de l'état fondamental, l'orbitale à un électron (Kohn Sham), les forces atomiques, l'optimisation de la structure des contraintes et également avec une cellule variable.

6.2. Structure générale

Le fichier d'entrée de quantum espresso se compose de :

- **&Control :**

  Il contient les variables générales contrôlant l'exécution, c'est-à-dire le type de calcul, le préfixe, le mode de redémarrage, la contrainte, le pseudo et le répertoire de sortie.

- **&System :**

  Il contient les informations structurelles sur le système étudié, c'est-à-dire ibrave, celldm, nat, ntyp, ecutwfc, ecutrho, occupation, nspin et magnétisation de départ.

- **&Electrons :**

  Il contient la variable électronique, c'est-à-dire la digonalisation, mixed-beta et le conv-thr.

- **&Ions :**

  C'est facultatif. Il contient des variables ioniques. Mais dans le calcul de relax et vc-relax doit être mis dans un fichier d'entrée.

- **&Cell parameters :**

  C'est facultatif. Il contient la dimension du cristal qui est représenté par a et b et c. Mais doit exister si nous choisissons ibrave est zéro.

- **&Cell :**

  C'est facultatif. Il contient la dynamique des cellules variables. Mais dans le calcul de vc-relax existe dans un fichier d'entrée.

- **&Atomic species :**

  Il s'agit du contenu du symbole atomique et de la position atomique dans la cellule unitaire en fonction de la date pour un nombre quelconque d'atomes.

- **&K-points :**

  La sélection de K-points "automatique" indique à PWSF de générer automatiquement une grille de K-points. Basé sur $nkx, nky, nkz, offx, offy, offz$. Où nk indique le nombre d'intervalles dans une direction et « off » le décalage à l'origine dans le réseau.

7. Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'étude de la théorie de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Tout d'abord, nous avons traités les différentes approximations qui permettent de simplifier l'équation de Schrödinger à plusieurs corps qui se base sur la fonction d'onde, à une équation de Schrödinger qui se base sur la fonctionnelle de la densité. Puis, nous avons donné un aperçu sur le principe de fonctionnement du code utilisé dans notre thèse qui est le Quantum ESPRESSO et le composant central de QE, c'est le code PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field), qui effectue les calculs auto-cohérents (scf).

Références

[1] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts i, ii, iii. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.

[2] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).

[3] F. Fischer, M. Keller, T. Gerhard, T. Behr, T. Litz, H. J. Lugauer, M. Keim, G. Reuscher, T. Baron, A. Waag and G. Landwehr //J. App. Phys. Lett. 84: 1650, 1998.

[4] L.H. Thomas. The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 23 :542, 1927.

[5] K. Wilmers, T. Wethkamp, N. Esser, C. Cobet,W. Richter, V. Wagner, A. Waag, H. Lugauer, F. Fischer, T. Gerhard, M. Keim, and M. Cardona, Phys. Status Solidi B215: 5, 1999.

[6] E. Fermi. Un methodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell atome.Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 :602, 1927.

[7] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26 :376, 1930.

[8] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B) :B864–B871, Nov 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.

[9] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).

[10] C. kittel ; Introduction à la physique de solide. 5e édition Dunod (1983).

[11] D.R. Hartree ; Proc. Cambri. Phil. Soc. **24** 89 (1928)

[12] J V. Fock ; Z. Phyaik. **61** 126 (1930) ; **62** 795 (1930)

[13] J.C.Slater, Phys.Rev.81 ,385(1951).

[14]. P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).

[15] E.Wimme ; J. Computer-Aided. Mat. Des. **1** 215 (1993)

[16] J.P.Perdew et Y. Wang ; Phys. Rev. **B 45** 13-244 (1992)

[17] D.M. Ceperley et B.J. Alder ; Phys. Rev. Lett. **45** 566–569 (1980)

[18] J.A.White and D.M.Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlations potentials in Car-Parrinello total-energy calculations .*Pys .Rev. B.* 50(70):4957,Aug 1994.

[19] S. L. Dudarev, S. Y. Botton, G. A.and Savrasov, C. J. Humphreys, and A. Sutton, *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 1505–1509, 1998.

[20] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).

[21] A.BECHIRI, thèse Doctorat d'état ''EFFETS DU DESORDRE ET DU SUBSTRAT SUR LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DANS LES ALLIAGES SEMI-CONDUCTEURS III-V''. Université Mentouri-Constantine.2006

[22] D. R. Hamann, M. Schluter et C.Chiang, Phys. Rev. Lett 43, 1494 (1979).

[23] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B41, 7892(1990).

[24] S. Goedecker, M. Teter et J. Hutter, Phys.Rev.B54, 1703(1996).

Chapitre III : Modèle d'Ising et Simulation de Monté Carlo

Chapitre III : Modèle d'Ising et Simulation de Monté Carlo

1. Introduction

L'étude des propriétés magnétiques dans ce travail est basée sur la réduction des systèmes considérés en modèles simples composés de variables discrètes qui représentent des moments dipolaires magnétiques de spins atomiques qui ne peuvent prendre que deux directions (vers le haut (up) ou vers le bas (down)). Par conséquent, les modèles les plus appropriés peuvent décrire les propriétés magnétiques considérées sont ceux basés sur des spins discrets tels que le modèle d'Ising [1]. Ce modèle d'Ising ait été initialement introduit par Ernst Ising en 1925 pour mieux comprendre la transition paramagnétique- ferromagnétique dans les matériaux aimantés, il s'avère en fait être très général et permet d'étudier des problèmes en physique statistique, économie, écologie...

Le but de ce modèle sera d'étudier, a minima, le comportement d'un tel système en fonction de différents paramètres que sont la *température*, la *valeur du couplage J* (en particulier son signe) et le *champ magnétique extérieur*.

Dans les systèmes larges, comme les structures complexes des anti-pérovskites, pour étudier les transitions de phase et autres propriétés magnétiques dans le cadre du modèle d'Ising il est indispensable d'utiliser une simulation numérique comme la simulation Monte Carlo (MC) ou une théorie d'approximation comme la théorie du champ moyen (MFT).

2. Modèle d'Ising

2.1. Distribution de Boltzmann

En physique statistique, on est fréquemment amené à calculer des valeurs moyennes de grandeurs observables. Pour un système en contact avec un thermostat de température T, la probabilité d'un micro-état μ dont l'énergie est E_μ est proportionnelle au facteur de Boltzmann:

$$p_\mu = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E_\mu}{k_B T}\right) = Z^{-1} e^{-\beta E_\mu} \qquad (1)$$

Où T est la température du thermostat et k_B la constante de Boltzmann. Le dénominateur Z est la somme du facteur de Boltzmann pour tous les états :

$$Z = \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}} \qquad (2)$$

La valeur moyenne ou l'espérance d'une grandeur physique Q est alors :

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}{Z} \qquad (3)$$

Où Q_{μ} est la valeur de Q pour la configuration μ.

2.2. Définition du modèle d'Ising

Ce modèle va nous permettre de simuler la transition de phase ferromagnétique-paramagnétique autour de la température de Curie d'un matériau fictif, le ferromagnétisme étant causé par les moments magnétiques de spins des électrons.

On considère N spins σ_i sur un réseau régulier, une grille en dimension 2 ou 3 par exemple. Les spins voisins interagissent avec une constante de couplage J, et sont soumis à un champ extérieur H. L'énergie d'une configuration est :

$$E_{\sigma_i} = -J \sum_{(i,j) \in V} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \qquad (4)$$

Où $(i,j) \in V$ désigne une paire de voisins.

Si $\sigma_i = \sigma_j$, on a $-J < 0$ ce qui correspond à une énergie négative donc la configuration parallèle est favorisée. Inversement, si $\sigma_i = -\sigma_j$ on a $-J > 0$ alors, la configuration antiparallèle est favorisée. Ce terme de couplage explique la possibilité d'une aimantation en l'absence de champ extérieur.

On peut effectuer le même raisonnement avec la deuxième somme : si H et σ_i ont le même signe, l'énergie est négative donc la configuration parallèle est favorisée. Ainsi l'énergie totale est minimisée lorsque les spins sont dans le même sens et alignés avec le champ.

Le moment magnétique total du système est la somme des spins individuels et donné par la formule suivante:

$$M = \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \qquad (5)$$

La valeur moyenne du moment magnétique est donc :

$$\langle M \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \sigma_i \rangle = \frac{\sum_\mu M_\mu e^{-\beta E_\mu}}{\sum_\mu e^{-\beta E_\mu}} \qquad (6)$$

Où μ désigne une configuration des spins.

2.3. Modèle d'Ising en champ moyen

En dimensions 1 et 2 le problème est résoluble même si les calculs permettant de parvenir à la solution sont un peu techniques. Mais à partir de la dimension 3, le problème n'est toujours pas résolu. Une approximation possible est de supposer que chaque spin ressent un champ effectif de ses voisins. Notons $m =< \sigma_i >$ l'aimantation moyenne (indépendante du spin). D'après l'hypothèse, on écrira $\sigma_i = m + (\sigma_i - m)$ en supposant que $(\sigma_i - m)$ petit. En négligeant $(\sigma_i - m)(\sigma_j - m)$, on peut obtenir une approximation de l'énergie à l'ordre deux. On note J la constante de couplage et H le champ extérieur.

Remarque :

$$\begin{aligned} \sigma_i \sigma_j &= [\, m + (\sigma_i - m)]\big[m + \big(\sigma_j - m\big)\big] \\ &= m^2 + m(\sigma_i - m) + m\big(\sigma_j - m\big) + (\sigma_i - m)\big(\sigma_j - m\big) \\ &\approx m^2 + m(\sigma_i - m) + m\big(\sigma_j - m\big) \end{aligned} \qquad (7)$$

D'où :

$$\begin{aligned} E_{\sigma_i} &= -J \sum_{(i,j)\in V} (-m^2 + m(\sigma_i + \sigma_j) - H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \\ &\approx +\frac{1}{2} JzNm^2 - \frac{Jm}{2}\left(\sum_{i=1}^{N} \sum_{(i,j)\in V} \sigma_i + \sum_{j=1}^{N} \sum_{(i,j)\in V} \sigma_j \right) - H \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \\ &\approx \frac{1}{2} JzNm^2 - (H + zJm) \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \end{aligned} \qquad (8)$$

Où z est l'indice de coordination, autrement dit le nombre de voisins de chaque site.

On en déduit la fonction de partition canonique Z ainsi que l'énergie libre F :

$$Z = \sum_{\sigma_i} e^{-\beta E_{\sigma_i}} = e^{-\frac{1}{2}\beta JzNm^2} \left(\sum_{\sigma=\pm 1} e^{\beta(H+Jzm)\sigma} \right)^N$$

$$= e^{-\frac{1}{2}\beta JzNm^2} (2\cosh[\beta(H+Jzm)])^N \qquad (9)$$

$$F = -k_B T ln(Z) = \frac{1}{2} JzNm^2 - Nk_B T ln\big(\cosh[\beta(H+Jzm)\big) - Nk_B T ln(2) \qquad (10)$$

Or m s'écrit comme une dérivée de F :

$$m = -\frac{1}{N}\frac{\partial F}{\partial B} \qquad (11)$$

Donc en dérivant l'expression de F, on obtient l'équation d'auto-cohérence :

$$m = \tanh[\beta(H+Jzm)] \qquad (12)$$

A champ nul, on a $\beta Jzm = \operatorname{arctanh}(m)$ (13)

D'après la figure 8, Si $\beta Jz \leq 1$ il existe une unique solution $m = 0$ et si $\beta Jz > 1$ il y a existence de trois solutions.

Nous pouvons voir que zJ peut être identifiée comme la température critique, pour $k_B = 1$.

$$T_C = zJ \qquad (14)$$

Si $T > T_C$ le matériau devient paramagnétique.

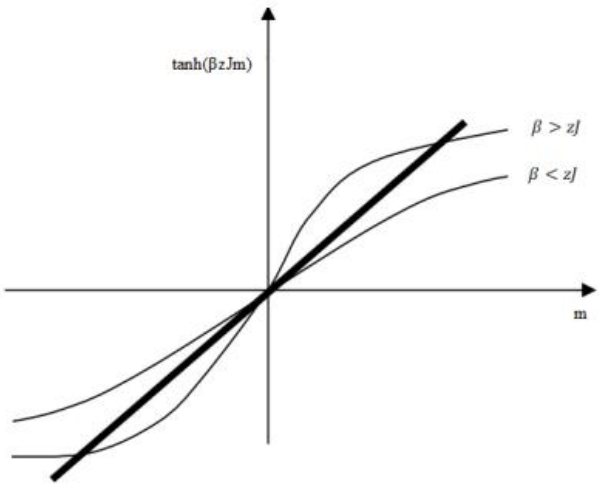


Figure 8: *La solution graphique de l'équation (12) pour h=0 [2].*

Pour trouver le comportement près de la température critique, on développe en puissance de βJzm le terme droite de l'équation (12), pour h=0.

$$m \approx \beta Jzm - \frac{1}{3}(\beta Jzm)^3 \qquad (15)$$

Puisque $T_C = zJ$, on trouve que :

$$m \approx \left(\frac{T_C - T}{T_C}\right)^{1/2} \qquad (16)$$

3. Simulation de Monte Carlo

La méthode de simulation Monte Carlo [3] est l'une des techniques de simulation les plus communément utilisée en science des matériaux. Elle permet l'étude de systèmes relativement grands (plusieurs millions d'atomes) pour des temps de calcul raisonnables allant de quelques heures à plusieurs jours.

Dans les années 1940, les auteurs Métropolis et Ulam sont les premiers à avoir décrit cette méthode pour des applications militaires concernant le projet de Los Alamos pour la fabrication des premières bombes atomiques, et ce pour désigner la classe de méthodes numériques basées sur l'utilisation de nombres aléatoires. A la fin des années 50 et grâce aux développements de nouveaux moyens informatiques, les méthodes MC sont introduites dans de nombreux champs d'applications et sont perçues comme un outil crucial et déterminant dans les modélisations de certains problèmes. Elles impliquent la génération de nombres pseudo-aléatoires qui sont mis en forme selon certaines fonctions de densité de probabilité que l'on associe à un modèle.

Les méthodes Monte Carlo sont des méthodes stochastiques qui sont basées sur le principe des chaînes de Markov et sur l'algorithme de Metropolis [4, 5] qui permet d'échantillonner l'espace des configurations.

3.1. Chaîne de Markov

Une chaîne de Markov [6-8] est une suite d'états générés aléatoirement tels que la probabilité de transition d'un état à l'autre ne dépend que de ces deux états. Notons $P\ (\mu \rightarrow \nu)$ cette probabilité. L'objectif est d'obtenir une chaîne d'états qui sont sélectionnés avec la distribution de Boltzmann i.e. $P_\mu = Z^{-1}e^{-\beta E_\mu}$. La chaîne de Markov doit vérifier deux propriétés importantes :

1. L'érgodicité : tous les états du système doivent être accessibles, cela afin d'éviter que la chaîne ne parcourt qu'un sous ensemble des états possibles.
2. Le principe de l'équilibre détaillé : $P_\mu P\ (\mu \rightarrow \nu) = P_\nu P\ (\nu \rightarrow \mu)$

Ce deuxième principe signifie que le nombre de passages de l'état μ vers l'état ν est en moyenne égal aux nombres de passages de l'état ν vers l'état μ. Dans le cas de la distribution de Boltzmann, cette condition s'écrit :

$$\frac{P\ (\mu \rightarrow \nu)}{P\ (\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} \qquad (17)$$

3.2. Algorithme de Metropolis

La probabilité de transition est décomposée de la manière suivante :

$$P\ (\mu \rightarrow \nu) = A\ (\mu \rightarrow \nu)\ S\ (\mu \rightarrow \nu) \qquad (18)$$

Le premier terme S est la probabilité de sélection d'un état à partir du précédent. Le second terme est la probabilité d'acceptation de la transition. Dans la méthode de Metropolis originale, la probabilité de sélection est choisie constante : toutes les transitions sont équiprobables. La transition est une modification élémentaire du système, par exemple le déplacement d'un seul atome, ou le basculement d'un seul spin dans le modèle d'Ising. Il reste alors à établir des probabilités d'acceptation vérifiant :

$$\frac{A\ (\mu \rightarrow \nu)}{A\ (\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} \qquad (19)$$

La probabilité d'acceptation doit être la plus grande possible, afin d'éviter le rejet d'un trop grand nombre de transitions. Supposons que $E_\mu > E_\nu$. La probabilité d'acceptation la plus grande est celle de l'état μ vers l'état ν, c'est-à-dire celle de l'état de plus grande énergie vers l'état de plus faible énergie. Cette probabilité est choisie égale à la valeur maximale, c'est-à-dire 1. L'autre probabilité d'acceptation, celle de l'état de faible énergie vers l'état de forte énergie, est donc :

$$A\ (\mu \rightarrow \nu) = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} \qquad (20)$$

Pour implémenter la méthode de Metropolis, il faut donc un générateur de nombres pseudo-aléatoires, pour l'étape de sélection et pour l'étape d'acceptation dans le cas où l'énergie

augmente. L'algorithme permettant de passer d'un état à un autre dans la chaîne de Markov est le suivant :

1. Sélection d'une modification élémentaire de l'état du système : sélection d'un spin au hasard dans notre cas. Cette sélection doit respecter l'équiprobabilité de toutes les transitions.
2. Calcul de la variation d'énergie δE du système associée à cette modification.
   (a) Si $\delta E \leq 0$, la transition sélectionnée est acceptée : le spin change de signe.
   (b) Si $\delta E > 0$, un nombre réel aléatoire x est tiré avec une probabilité uniforme dans l'intervalle [0,1[.
      i. Si $x < e^{-\beta \delta E}$, la transition sélectionnée est acceptée.
      ii. Dans le cas contraire elle est refusée, le nouvel état est identique au précédent et le spin reste donc inchangé.

L'estimation de la moyenne est faite en utilisant la somme appliquée aux états de la chaîne de Markov. Pour chaque nouvelle configuration, on calcule le moment magnétique total M_k. Lorsque N configurations de spin ont été obtenues de cette manière, on calcule une estimation de la valeur moyenne par :

$$M_N = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} M_k \qquad (21)$$

4. Application : Evolution du système en fonction de la température

4.1. Les grandeurs physiques

D'après le modèle d'Ising, on peut calculer des grandeurs intéressantes telles que l'aimantation, l'énergie, la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique qui sont données respectivement par :

$$M = \frac{1}{N}\langle \sum_i \sigma_i \rangle \qquad (22)$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2N}\left(-J \sum_{i=1}^{N} \sum_{j,pv} \sigma_i \sigma_j \right) \qquad (23)$$

$$\chi = \beta N(\langle M^2\rangle - \langle M\rangle^2) \qquad (24)$$

$$C_v = \frac{\beta^2}{N}(\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2) \qquad (25)$$

Où N représente le nombre total de spins dans le système. Pour l'énergie moyenne, la somme court sur les premiers voisins et le facteur 2 prend en compte le fait que dans la somme, chaque spin est compté deux fois.

4.2. Les exposants critiques

La présence d'une transition de phase se manifeste par une divergence de la susceptibilité du paramètre d'ordre (ici l'aimantation) et de la chaleur spécifique à la température critique. Cette divergence est alors gouvernée par des lois d'échelles comportant des exposants critiques.

Les comportements critiques du modèle d'Ising sont donnés par Réf. [9] :

$$m \propto (T - T_C)^{\beta} \qquad (26)$$

$$\chi \propto (T - T_C)^{-\gamma} \qquad (27)$$

$$C_v \propto (T - T_C)^{-\alpha} \qquad (28)$$

Où $\beta, \gamma, et\ \alpha$ sont des exposants critiques de l'aimantation, de la susceptibilité et de la chaleur spécifique, respectivement.

Les dérivées de l'aimantation sont données par [10] :

$$\frac{d\langle m\rangle}{d(\frac{1}{k_B T})} = N(\langle me\rangle - \langle m\rangle\langle e\rangle) \qquad (29)$$

$$\frac{d(ln\langle m\rangle)}{d(\frac{1}{k_B T})} = N\left(\frac{\langle me\rangle}{\langle m\rangle} - \langle e\rangle\right) \qquad (30)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, $N = L^3$ est le nombre total de spins dans le système et $e = E/N$ est l'énergie interne par site.

À la température critique, la plupart des quantités thermiques dans le système infini présentent des singularités tandis que dans le système fini, les lois d'échelle sont remplacées par des approches d'échelle de taille finie, puis les quantités (22-30) doivent être mises à l'échelle asymptotiquement pour une taille de réseau (L) suffisamment grande comme suit :

$$m(L) = L^{-\frac{\beta}{\nu}} f_m\left(tL^{\frac{1}{\nu}}\right) \qquad (31)$$

$$\chi(L) = L^{\frac{\gamma}{\nu}} f_\chi\left(tL^{\frac{1}{\nu}}\right) \qquad (32)$$

$$\frac{d\langle m\rangle}{d(\frac{1}{k_B T})} = L^{\frac{1-\beta}{\nu}} f'_m\left(tL^{\frac{1}{\nu}}\right) \qquad (33)$$

$$\frac{d(\langle \ln(m)\rangle)}{d(\frac{1}{k_B T})} = L^{\frac{1}{\nu}} f_{dm}\left(tL^{\frac{1}{\nu}}\right) \qquad (34)$$

Où f_χ, f'_m et f_{dm} sont des fonctions d'échelle de taille finie avec $t = T - T_C$.

Les exposants critiques sont calculés à l'aide des équations (34- 37) étant donné les valeurs calculées de $\frac{1}{\nu}$, $\frac{1-\beta}{\nu}$ et $\frac{\gamma}{\nu}$, ce qui peut nous conduire à la détermination des exposants $\nu, \beta \; et \; \gamma$.

L'exposant δ peut être calculé à partir de la loi d'échelle de Widom [11].

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\nu} \qquad (35)$$

5. Conclusion

Nous avons exposé dans ce chapitre, l'essentiel sur le modèle d'Ising, le concept de simulation de Monte Carlo, et l'algorithme de Metropolis. Le modèle d'Ising permet la détermination des propriétés magnétiques des matériaux telles que l'aimantation et la susceptibilité. L'étude de l'effet de température sur ces grandeurs est aussi possible. La méthode de Monte Carlo constitue un moyen informatique adéquat dans la compréhension de phénomènes physiques complexes tels ceux rencontrés dans le cas des matériaux ou systèmes magnétiques.

Références

[1] E. Ising, *Zeitschrift für Physik*, vol. 31, no. 1, pp. 253–258, 1925.

[2] M. Le Bellac, *Quantum and statistical field theory*. Clarendon Press Oxford, 1991.

[3] M.E.J. Newman, G.T. Barkema, *Monte Carlo methods in statisticals physics*, (Oxford university press, 1999).

[4] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, *Equation of state calculations by fast computing machines*, (J. Chem. Phys. vol. 21 No. 6, 1953).

[5] Haario, H., Saksman, E., Tamminen, J. An adaptive Metropolis algorithm. Bernoulli, **7**(2) (2001) 223-242.

[6] Hastings, W. K. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. Biometrika, **57**(1) (1970) 97.

[7] Smith, A. F., Roberts, G. O. Bayesian computation via the Gibbs sampler and related Markov chain Monte Carlo methods. Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological), (1993) 3.

[8] Gilks, W. R., Richardson, S., Spiegelhalter, D. (Eds.). Markov chain Monte Carlo in practice. CRC press (1995).

[9] É. d. T. de Lacheisserie, *Magnétisme*. EDP sciences, 2012, vol. 2.
[10] S. Kittel, *Physique de l'état solide, 5eme édit*. Dunod Université, Paris, 1983.
[11] H. Diep, "Physique de la matière condensée» édition dunod," 2003.

Chapitre IV : Etude des propriétés des composés $TMPs$ $(TM = Cr, Mo)$.

Chapitre IV : Etude des propriétés des composés $\boldsymbol{TMPs}$ $(\boldsymbol{TM = Cr, Mo})$.

1. Introduction

Les phosphures de métaux de transitions ($TMPs$) sont des matériaux prometteurs en raison de leurs fonctionnalités dans plusieurs domaines physiques. Les $TMPs$ sont utilisés comme anode avancée pour les batteries lithium-ions stables et à longue durée de vie [1, 2], les matériaux absorbants pour les cellules solaires [3], les super-condensateurs avec une bonne capacité de débit et une bonne stabilité de cycle [4], et des catalyseurs pour de nombreux procédés comme l'hydrotraitement [5- 9].

Parmi ces phosphures de métaux de transitions, les phosphures de chrome CrP ont suscités un intérêt considérable en raison de leurs excellentes propriétés pour les applications en spintroniques et le stockage de l'énergie. Pour cette raison, de nombreuses recherches ont été effectuées : Par exemple, Sanyal et al. ont étudié divers matériaux ferromagnétiques de structure ZB et ont démontré que CrP présente un comportement demi métallique à la constante de réseau de InP [10]. Ikram Un Nabi et al. ont étudié le phosphure de chrome dopé au gallium et au zinc et ont rapporté qu'il s'agissait d'un demi-métal ferromagnétique [11]. Lee et al. ont étudié la demi métallicité de la surface de zinc blende $CrP\,(110)$ et calculé la constante de réseau à 5,48 A° [12]. Pask et al. ont étudié CrP et montrent que le CrP présente une demi-métlicité à la constante de réseau $\geq$ 5,48 $A°$ [13].

Le phosphure de molybdène MoP présente un grand intérêt dans le domaine des catalyseurs. Riyue .Ge et al. ont rapporté que MoP couplé avec le carbone dans son ensemble électrolytique de plage de pH pour la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) [14]. MoP est également un catalyseur actif d'hydrodésulfuration (HDS) et d'hydrodéazotation (HDN) [15, 16]. D'autres propriétés théoriques ont été étudiées. Pendit et al. a étudié la stabilité structurelle, l'électronique, la dynamique du réseau et les propriétés élastiques du MoP dans les structures de type WC, $NaCl$ et ZB, et a constaté que le paramètre de réseau dans la structure de type ZB est de 5,409 $A°$ et dynamiquement instable dans la structure cubique [17, 18]. Jaiganesh et al. ont également étudié les propriétés électroniques, magnétiques et structurelles des composés du groupe V à base de Mo et W $(V = N, P, As, Sb\ et\ Bi)$ et ont montré que la constante de réseau dans la structure de type ZB du MoP est de 5,398 $A°$ [19].

2. Méthodes de calcul

Les calculs effectués dans ce chapitre sont dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le logiciel QUANTUM ESPRESSO [21]. Les propriétés élastiques et thermodynamiques sont calculées à l'aide du package thermo_pw [22]. Les énergies d'échange et de corrélation ont été calculées par l'approximation du gradient généralisé $GGA\ et\ GGA + U$ en utilisant la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [23]. La constante d'Hubbard U est prise $U = 4\ eV$ [24]. Les pseudo-potentiels ultra-doux de Vanderbilt [25] ont été utilisés pour décrire les électrons de valence pour Cr $(3d^5\ 4s^1)$, Mo $(4d^5\ 5s^1)$ et P $(3s^2\ 3p^3)$. Les intégrations de la zone de Brillouin ont été réalisées en utilisant un maillage $13 \times 13 \times 13$ k-points [26] et ont été réalisées en utilisant un schéma de Methfessel-Paxton [27] avec un paramètre de smearing de $0{,}01\ Ry$. Les états de Khon-Sham sont étendus dans des ondes planes avec une énergie cinétique de coupure $30\ Ry$ et la densité de charge de coupure a pris 8 fois celle d'énergie cinétique.

3. Généralités sur les propriétés élastiques et thermodynamiques

3.1. Propriétés élastiques

L'élasticité des solides est la réponse du matériau aux sollicitations appliquées, ces sollicitations peuvent provoquées des déformations réversibles (retour à l'état initial). La loi de Hooke s'applique seulement aux faibles déformations et établit que dans un solide élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. Les forces sont décrites par des tenseurs de contraintes. Les réponses sont appelés déformations qui sont données aussi par des tenseurs. Pour de petites contraintes, le rapport contrainte/déformation (module élastique) est constant, car la déformation se trouve dans le domaine linéaire. Lorsque les déformations sont élevées la loi de Hooke ne sera plus satisfaite. Donc on peut dire que dans le domaine linéaire, l'allongement est proportionnel à la force dans le cas d'un étirement, et l'angle est proportionnel au couple dans le cas d'une torsion.[28]

En théorie de l'élasticité linéaire, il existe une relation linéaire entre le tenseur des contraintes σ_{ij} et le tenseur des déformations ε_{ij} donnée par la loi de Hooke généralisée [29]:

$$\sigma_{ij} = C_{ij}\varepsilon_{ij} \qquad (1)$$

Les constants élastiques C_{ij} déterminent la réponse d'un matériau à des forces (contraintes) externes, elles jouent un rôle très important dans la résistance mécanique du matériau. Elles

nous fournissent également des informations sur le caractère de liaison entre les plans atomiques adjacents, comme elles peuvent être une source d'information sur l'anisotropie dans le matériau et enfin la stabilité mécanique de la structure.

Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [30] et prend la forme suivante :

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

Dans les cristaux cubiques, il existe trois constantes élastiques indépendantes: C_{11}, C_{12} et C_{44}.

La stabilité mécanique est réalisée par les critères de stabilité de Born-Huang [31]:

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} > 0 \text{ et } C_{44} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \end{cases}$$

Pour étudier les propriétés élastiques et comprendre les comportements des matériaux, tels que les stabilités structurelles, la ductilité, la dureté et la rigidité d 'autres propriétés mécaniques : le module de compression (Bulk modulus) B, le module de cisaillement (Shear modulus) G, le module de Young E, le coefficient de poisson ν et le facteur d'anisotropie A ont étaient calculés à partir des constants élastiques C_{ij}, dans les trois approximations : Voigt- Reuss-Hill (VRH) [32], en utilisant les équations suivantes [33] :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \qquad (2)$$

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \qquad (3)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{11} + 3(C_{11} - C_{12})} \qquad (4)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (5)$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (6)$$

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \quad (7)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (8)$$

En outre, le paramètre de Grüneision γ est calculé à l'aide du rapport de poison (ν) par la formule suivante:

$$\gamma = \frac{3}{2}\frac{(1+\nu)}{(2-3\nu)} \quad (9)$$

En utilisant les combinaisons des propriétés ci-dessus, d'autres propriétés peuvent être étudiées, telles que les vitesses de cisaillement (v_s) et de compression (v_p), la vitesse sonore moyenne (v_m) , la température de Debye (θ_D) et la température de fusion (T_m) à l'aide des équations suivantes [34] :

$$v_s = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (10)$$

$$v_p = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (11)$$

$$v_m = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/3}\left[\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_p^3}\right]^{1/3} \quad (12)$$

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B}\left(\frac{3n}{4\pi}\left(\frac{\rho N_A}{M}\right)\right)^{1/3} v_m \quad (13)$$

$$T_m = \left[553\ K + \left(5.91\ \frac{K}{GPa}\right) C_{12}\right] \pm 300K \quad (14)$$

3.2. Propriétés thermodynamiques

Pour calculer les propriétés thermiques, on utilisant l'approximation quasi-harmonique et la densité d'états de phonons [35]. L'énergie interne ΔE, l'énergie libre vibrationnelle ΔF,

l'entropie S et la capacité thermique massique à volume constant C_V, sont obtenues à partir des expressions suivantes [36] :

$$\Delta E = 3nN\frac{\hbar}{2}\int_0^{\omega_{max}} \omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right) g(\omega)d\omega \quad (15)$$

$$\Delta F = 3nNk_BT\int_0^{\omega_{max}} ln\left\{2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)\right\} g(\omega)d\omega \quad (16)$$

$$S = 3nNk_B\int_0^{\omega_{max}}[\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right) - ln\left\{2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)\right\}]g(\omega)d\omega \quad (17)$$

$$C_V = 3nNk_B\int_0^{\omega_{max}}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)^2 csch^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right) g(\omega)d\omega \quad (18)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par maille unitaire, N est le nombre de mailles unitaires, ω_{max} est la plus grande fréquence de phonons, ω est la fréquence de phonons et g(ω) est la densité d'états de phonons normalisée avec $\int_0^{\omega_{max}} g(\omega)d\omega = 1$.

Les valeurs de ΔE et ΔF à température nulle, notées ΔE_0 et ΔF_0 sont obtenues à partir des expressions asymptotiques des équations (15) et (16) :

$$\Delta F_0 = \Delta E_0 = 3nN\int_0^{\omega_{max}}\left(\frac{\hbar\omega}{2}\right) g(\omega)d\omega \quad (19)$$

4. Résultats et Discussions

4.1. Propriétés structurelles et magnétiques

La première étape importante dans un calcul ab-initio est l'étude des propriétés structurales des matériaux qui permettent de déterminer les paramètres de l'état fondamentale telles que les paramètres de maille et les positions atomiques, qui nous offert à accéder aux autres propriétés électroniques, magnétiques et élastiques.

Dans ce travail, nous avons étudié les métaux de transitions à base de phosphures (TMP, TM=Cr, Mo) cristallisent dans la structure ZB de groupe d'espace $F\bar{4}3m$ N°. 216. Dans la maille élémentaire, les positions atomiques en coordonnées de Wyckoff sont les suivantes : TM à (0 0 0) et (0,25 0,25 0,25) occupé par l'atome de phosphore (P). La structure cristalline du TMP est représentée sur la figure 9 et est tracée à l'aide du logiciel VESTA [20].

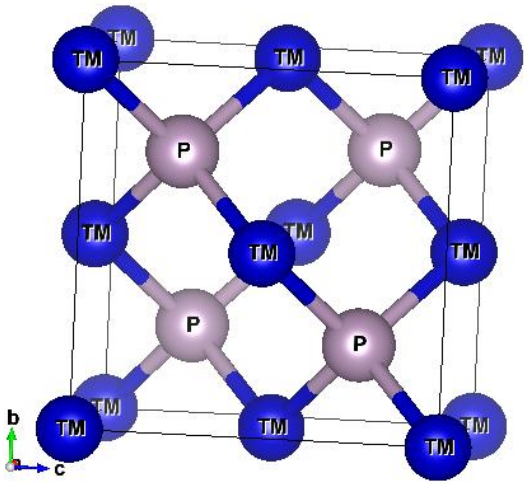


Figure 9: *Structure ZB des composés TMPs (TM = Cr,Mo). Les boules bleues représentent les atomes Cr ou Mo, et les boules grises représentent l'atome P.*

Afin de déterminer l'état magnétique le plus stable des $TMPs$ $(TM = Cr\ et\ Mo)$, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour les états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Les résultats obtenus sont présentés dans les $Figures\ 10\ (a)\ et\ (b)$ pour CrP et MoP respectivement. Dans les deux systèmes, l'état FM était énergétiquement plus favorable que les états AFM et NM. Les valeurs obtenues de l'énergie totale pour la phase FM sont $-191.9987\ Ry$ pour CrP et $-381.7396\ Ry$ pour MoP. Pour cette raison, tous les calculs sont rapportés dans la phase ferromagnétique. Afin d'obtenir les propriétés de l'état fondamental, telles que la constante de réseau d'équilibre, le module de bulk et la première dérivée de pression, nous avons ajusté l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau par l'équation d'état de Murnaghan [28], et les résultats sont résumés dans le $tableau\ 1$. On observe que la constante de maille augmente en passant de 5,40 $A°$ pour Cr à 5,42 $A°$ pour Mo, et nos résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques disponibles [17, 19, 38, 39].

Les moments magnétiques totaux et locaux de TMP $(TM = Cr, Mo)$ sont calculés et présentés dans le tableau 1. A partir de ce tableau, en approximation GGA, les valeurs obtenues du moment total de CrP est de 2.97 μ_B et le moment local de Cr est de 2.74 μ_B, ce qui indique que le moment total provient principalement de l'atome Cr. Nos résultats sont proches d'autres résultats théoriques [11, 18, 39]. Pour MoP, le moment total obtenu est de 0.73 μ_B, et le moment local de Mo est de 0.52 μ_B, ce qui indique que le moment total est

principalement dû au moment de Mo. Ces valeurs sont légèrement supérieures aux résultats obtenus dans la référence [19].

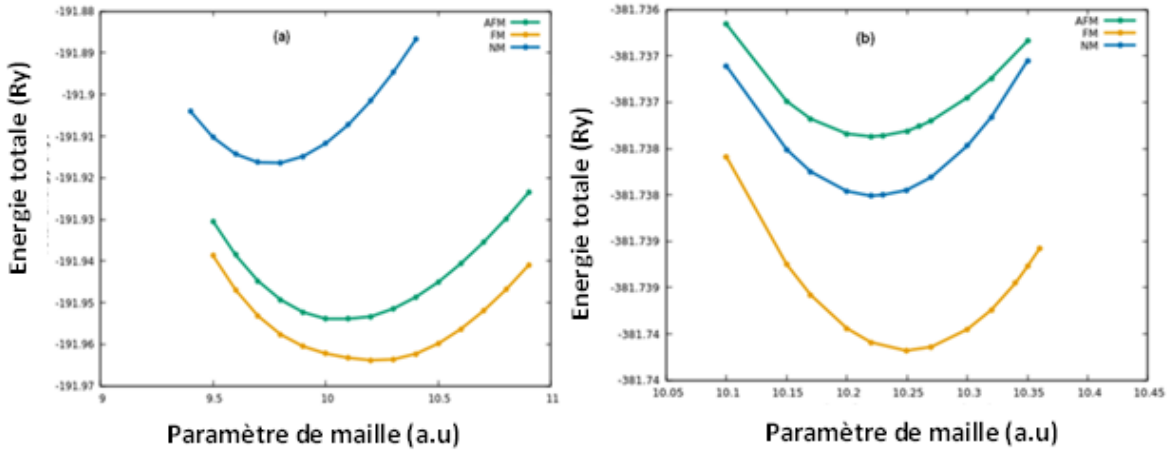


Figure 10: *Énergie totale en fonction du paramètre de maille des TMPs dans la structure ZB avec GGA : (a) pour CrP et (b) pour MoP.*

Tableau 1: *Paramètre de maille $a_0(A°)$, module de bulk B (GPa), dérivée de pression (B'), énergie totale $E_{tot}(Ry)$, moment magnétique total et local (μ_B) des TMPs dans la structure ZB avec phase FM.*

Composés		a_0(A°)	B (GPa)	B′	E_{tot}(Ry)	m_{TM} (μ_B)	m_{tot}(μ_B)
CrP	Nos résultats	5.40	102.4	2.55	-191.9987	2.74	2.97
	Autres résultats théoriques	5.39[a] 5.35[b] 5.349[c]				2.41[e]	3.0[d], 2.41[e] 2.38[c]
MoP	Nos résultats	5.42	114.6	6.16	-381.7396	0.52	0.73
	Autres résultats théoriques	5.409[f] 5.398[g]	131[f] 119.39[g]	4.13[f]	----	0.3493[g]	0.3896[g]

[a]Ref. [40], [b]Ref.[38], [c]Ref. [39], [d]Ref. [18], [e]Ref. [11], [f]Ref. [17], [g]Ref. [19].

4.2. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques d'un matériau permettent de savoir le type de matériau, d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents atomes du matériau.

Pour étudier les propriétés électroniques des composés $TMPs$ $(TM = Cr\ et\ Mo)$, nous avons effectué les calculs $GGA\ et\ GGA + U$ aux constantes de réseau d'équilibre et les densités d'états (DOS) et les structures de bandes obtenues sont données sur les figures 11 (a-d) et les figures 12 (a-h). Pour les calculs GGA de CrP et MoP, nous voyons des chevauchements des bandes de valences et de conductions autour du niveau de Fermi (E_F), ce qui montre un comportement métallique de ces composés. Pour les calculs $GGA + U$, le composé CrP présente un comportement demi métallique et MoP conserve leur comportement métallique. Dans le canal de spin majoritaire de CrP dans les calculs GGA (Figure 11(a)) une bande à $-1.75\ eV$ est observée qui est principalement due aux contributions des orbitales $Cr - 3d$ et a $-3.5\ eV$ une bande est montrée qui est due à l'hybridation entre les orbitales $Cr - 3d$ et $P - 3p$. Dans le canal de spin minoritaire, une densité finie est observée au niveau de Fermi qui présente un comportement métallique. Alors que dans les calculs $GGA + U$ (Figure 11 (c)) une bande interdite de $1.75\ eV$ est observée dans le canal de spin minoritaire due à l'introduction du terme d'Hubbard qui présente un comportement demi métallique, avec une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi dans le canal de spin minoritaire.

Dans les Figures 11(b) et 11(d), nous avons présenté la DOS de MoP dans les approximations $GGA\ et\ GGA + U$, respectivement. A partir de ces figures, nous pouvons voir que les DOS des canaux majoritaires et minoritaires de spin traversent le niveau de Fermi, ce qui indique le comportement métallique du composé MoP. Les bandes inférieures à $-2\ eV$ sont dues à l'hybridation entre $Mo - 4d\ et\ P - 3p$, et les bandes supérieures à $-2\ eV$ sont principalement dues à la contribution de $Mo - 4d$, et aux petites contributions de l'orbitale p de l'atome P.

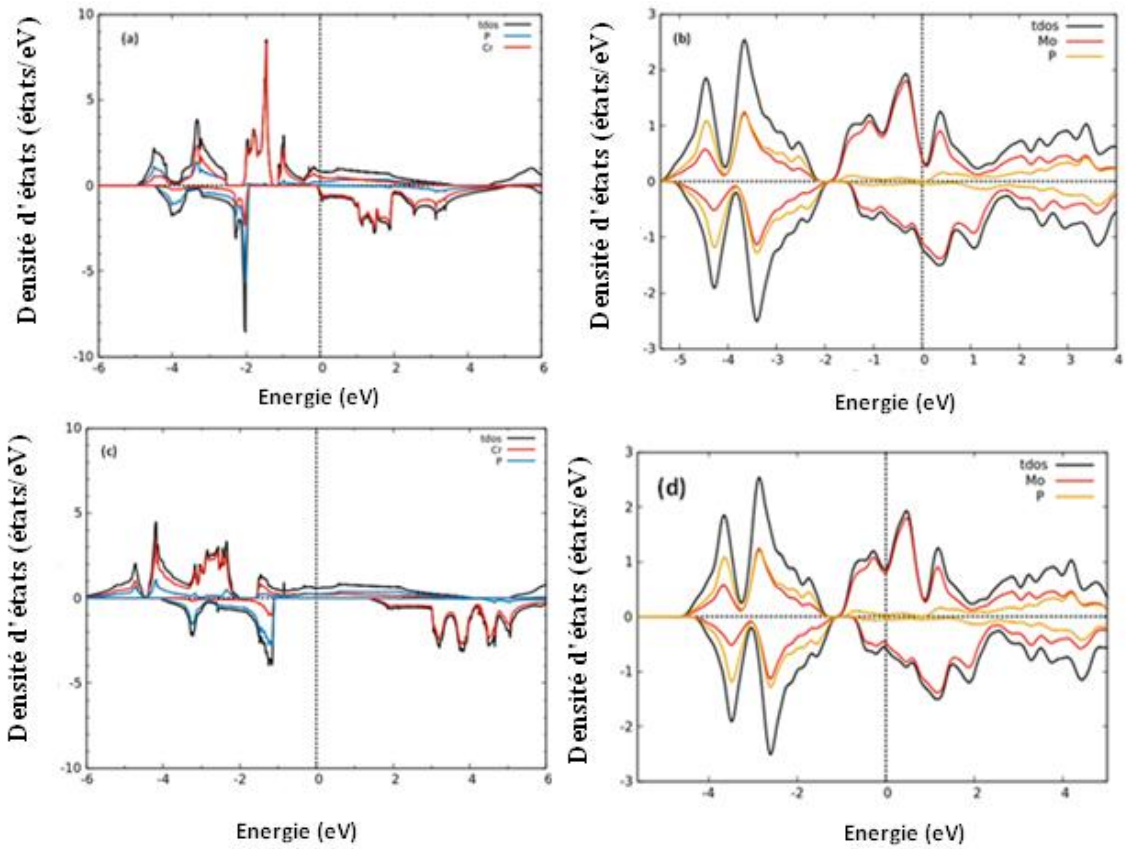
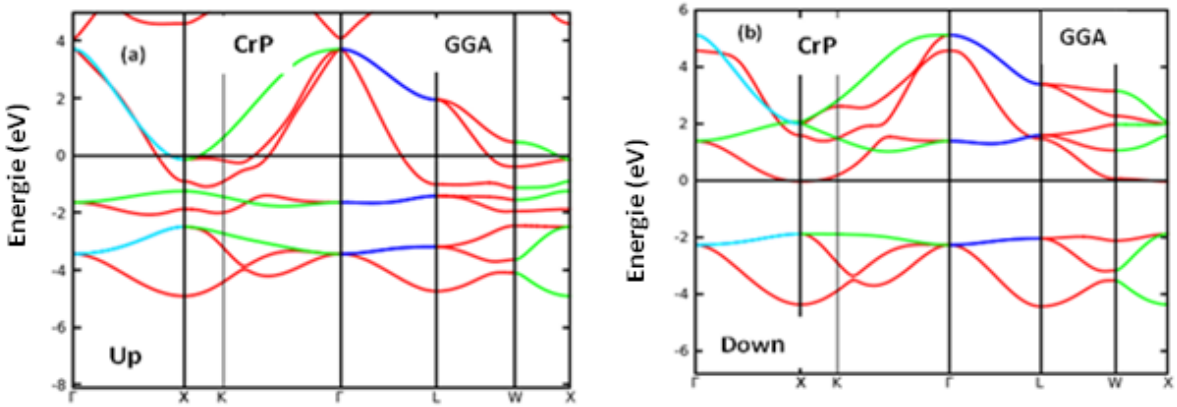


Figure 11: *densité d'états totale et partielle dans les calculs GGA de CrP (a) et MoP (b), et dans les calculs GGA+U (c) CrP et (d) MoP.*



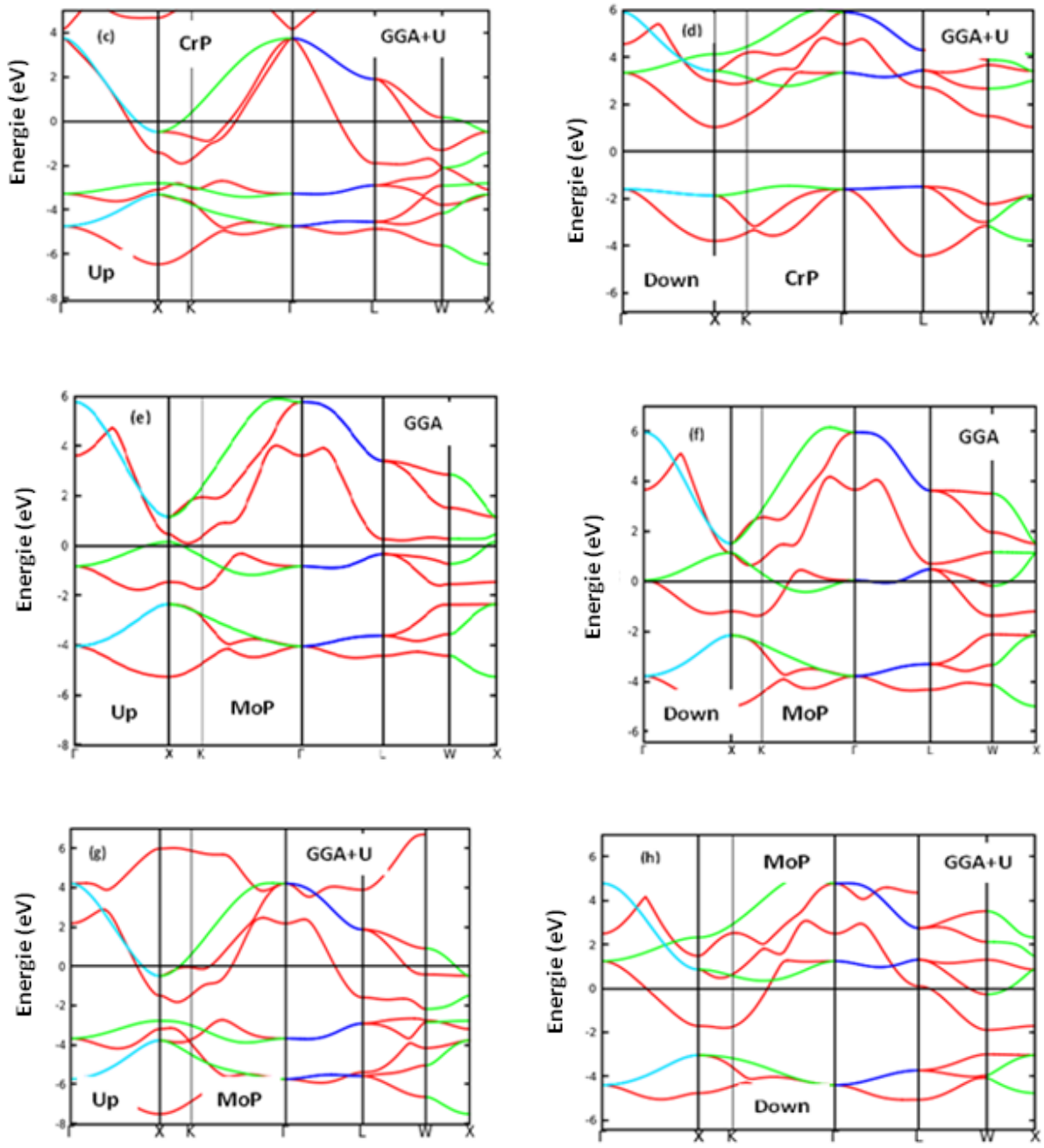


Figure 12: *Structure des bandes de CrP et MoP dans la structure ZB dans GGA et GGA+ U.*

4.3. Propriétés vibrationnelles

Les courbes de dispersion des phonons et les densités d'états des phonons ($PhDOS$) des $TMPs$ ($TM = Cr\ et\ Mo$) sont présentées dans les Figures 13 (a-d). La maille élémentaire de ces systèmes ayant deux atomes. Alors les courbes de dispersion des phonons ont six branches dont trois sont acoustiques et trois sont optiques. Les fréquences de phonons positives du TMP reflètent la stabilité dynamique de ces composés dans la structure cubique ZB avec phase FM. Les DOS totales des phonons possèdent deux pics majeurs, l'un à

110 cm^{-1} et le second à une fréquence de 345 cm^{-1} pour CrP et à 37 cm^{-1} et à 360 cm^{-1} pour MoP. Comme on le voit sur les Figures 13 (a-d), des bandes interdites entre les branches acoustiques et optiques de valeurs 40 cm^{-1} et 120 cm^{-1} pour CrP et MoP, respectivement. Ces bandes interdites sont dues aux différences de masses entre les atomes P, Cr et Mo.

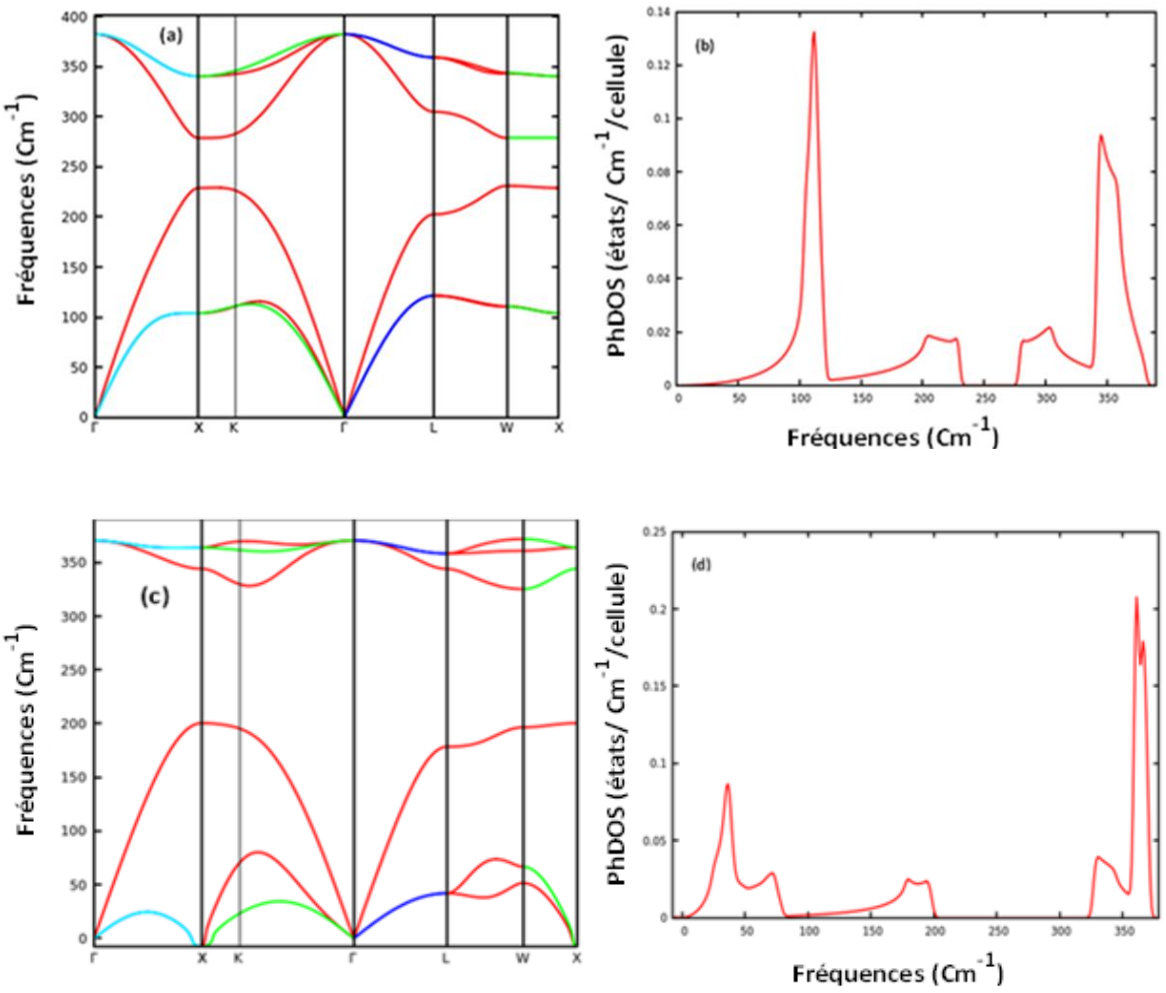


Figure 13: *courbes de dispersion des phonons et densité d'états des phonons le long des directions de haute symétrie dans la structure ZB de CrP Fig. (a), (b) et MoP Fig. (c) et (d).*

4.4. Propriétés élastiques

les composés CrP et MoP possèdent des structures cubiques, donc les constantes élastiques se réduisent en trois constantes élastiques indépendantes: C_{11}, C_{12} et C_{44}. A partir de ces constantes en déduisent la stabilité mécanique selon les critères de stabilité de Born-Huang suivants : $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$ et $C_{11} + 2C_{12} > 0$ [31].

Pour étudier les propriétés élastiques et comprendre les comportements de ces matériaux, tels que la stabilité mécanique, la ductilité, la dureté et la rigidité ; nous avons calculés les

constantes élastiques (C_{11}, C_{12} et C_{44}), le module de bulk B, le module de cisaillement G, le module d'Young E, le coefficient de Poisson ν, le rapport de Pugh B/G et le paramètre de Grüneision γ. Les valeurs obtenues sont listés dans le $tableau$ 2.

Tableau 2: *Les paramètres élastiques et physiques calculés, la densité (g/cm^3) et la masse atomique (a.m.u) des TMPs.*

$\boldsymbol{Propriétés}$	$\boldsymbol{CrP}$	$\boldsymbol{MoP}$
$\boldsymbol{C_{11}\ (GPa)}$	115.997	129.676
$\boldsymbol{C_{12}\ (GPa)}$	94.875	122.441
$\boldsymbol{C_{44}\ (GPa)}$	63.786	82.846
$\boldsymbol{C_{11} - C_{12}\ (GPa)}$	21.122	7.235
$\boldsymbol{C_{12} - C_{44}\ (GPa)}$	31.089	39.595
$\boldsymbol{C_{11} + 2C_{12}\ (GPa)}$	305.747	374.558
$\boldsymbol{Module\ de\ Bulk\ B\ (GPa)}$	101.916	124.852
$\boldsymbol{Module\ de\ caisillement\ G\ (GPa)}$	31.823	29.821
$\boldsymbol{Module\ dYoung\ \ E\ (GPa)}$	85.638	79.961
$\boldsymbol{Rapport\ de\ Poisson\ \nu}$	0.34553	0.34068
$\boldsymbol{Rapport\ de\ Pugh\ B/G}$	3.2025	4.1867
$\boldsymbol{Parameter\ de\ Grüneision\ \ \gamma}$	2.094	2.056
$\boldsymbol{facteur\ d'anisotropy\ \ A}$	6.039	22.901
$\boldsymbol{Densité\ \rho\ (g/cm^3)}$	5.30	3.50
$\boldsymbol{Masse\ M(a.m.u)}$	82.9691	126.9330

Nos valeurs obtenues dans le tableau IV. 2 montrent clairement que toutes les conditions sont satisfaites à la fois pour les composés CrP et MoP. De plus, nous montrons que $C_{12} < B < C_{11}$, ce qui indique également la stabilité mécanique des composés TMPs en structure cubique.

Selon les critères de Pugh [41], si $B/G > 1.75$ alors le matériau est ductile, et si $B/G < 1.75$, le matériau est fragile. La valeur calculée du rapport de Pugh pour le composé CrP est de 3.2025 et pour le composé MoP est de 4.1867. Ce qui indique que tous ces composés sont de nature ductile.

Le coefficient de Poisson ν indique la nature liante des matériaux : si $\nu < 0.25$ le matériau est covalent et si $\nu \geq 0.25$ le matériau est ionique [42]. Les valeurs de ν obtenues dans le $tableau\ 2$ sont respectivement de 0.345 et 0.340 pour CrP et MoP. Nous montrons que toutes ces valeurs sont supérieures à 0.25 ce qui indique des liaisons ioniques pour ces composés.

La pression de Cauchy $(C_{12} - C_{44})$ caractérise les propriétés de liaisons des matériaux [43]. Si $(C_{12} - C_{44}) > 0$, le matériau est dominé par une liaison métallique et montre une ductilité, et si $(C_{12} - C_{44}) < 0$, le matériau est dominé par une liaison covalente et présente une fragilité. Nos résultats obtenus dans le $tableau\ 2$ montrent que $(C_{12} - C_{44}) > 0$ ce qui indique que ces $TMPs$ sont des matériaux ductiles.

Le facteur d'anisotropie élastique (A) mesure le degré d'anisotropie élastique du matériau [37]: si A est égal à 1 alors le matériau est isotrope, alors que si A est différent de 1, le matériau est donc anisotrope. La valeur obtenue dans le tableau 2 montre que les valeurs de A des $TMPs$ sont supérieures à 1, ce qui implique que ces composés ont un comportement anisotrope.

En utilisant les combinaisons des propriétés obtenues dans le $tableau\ 2$ ci-dessus, et en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill d'autres propriétés peuvent être étudiées, telles que les vitesses de cisaillement, de compression et moyenne du son, ainsi les températures de Debye et de fusion (T_m). Les résultats obtenus sont résumées dans le tableau 3.

Nous montrons que tous ces paramètres diminuent en passant de CrP à MoP, sauf la température de fusion dont la valeur du MoP est supérieure à celle du CrP.

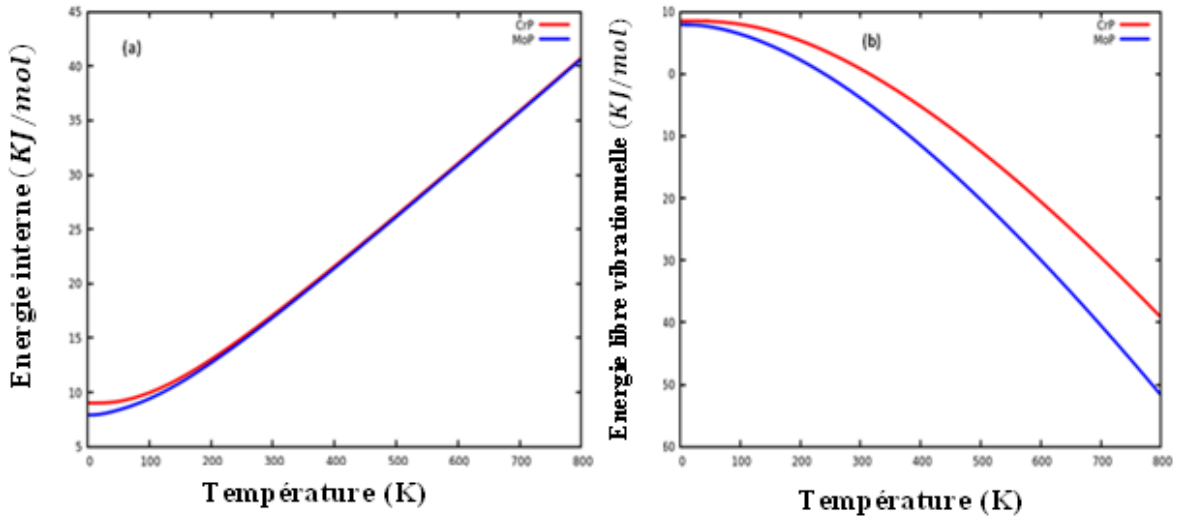
Tableau 3: *la vitesse de cisaillement, de compression et moyenne du son calculés (v_s , v_p et v_m en m.s^{-1}), la température de Debye θ_D (K) et la température de fusion (T_m en K) du CrP et du MoP dans la structure zinc blende.*

Composés	$v_s\ (m.s^{-1})$	$v_p\ (m.s^{-1})$	$v_m\ (m.s^{-1})$	θ_D (K)	$T_m \pm 300K$
CrP	2866.672	6105.352	3067.547	349.872	1238.54
MoP	2374.590	5579.048	2261.712	248.383	1319.38

4.5. Propriétés thermodynamiques

Pour calculer les propriétés thermiques, nous avons utilisé l'approximation quasi-harmonique et la densité d'états de phonons [35].

Dans les Figures 14(a-d) nous avons répertorié l'énergie interne ΔE, l'énergie libre vibrationnelle ΔF, l'entropie S, la chaleur spécifique à volume constant C_V en fonction de la température de $0\,K$ à $800\,K$ des composés CrP et MoP. D'après les figures $14(a,b)$, on observe l'augmentation de l'énergie interne et la diminution de l'énergie libre de vibration avec l'augmentation de la température jusqu'à une plage de $800\,K$. Nous avons trouvé que $\Delta F_0 = \Delta E_0 \simeq 9\,KJ/mol$ pour CrP et $\Delta F_0 = \Delta E_0 \simeq 7.9\,KJ/mol$ pour MoP. Par ailleurs, d'après la figure 14(c), l'entropie augmente avec la température, et on voit qu'à $800\,K$, l'entropie de CrP est de $100\,J.mol^{-1}.K^{-1}$ et de MoP est $118\,J.mol^{-1}.K^{-1}$. Nous pouvons observer que l'entropie du MoP est toujours plus grande que celle du CrP, en raison des liaisons plus doux du MoP et de l'excitation plus facile par la chaleur [44, 45]. Ce qui indique que ces composés ne sont pas plus durs et ont une ductilité très élevée. À partir de la figure 14(d), nous montrons qu'à une température plus basse, les valeurs de chaleur spécifique C_V augmentent avec la température et convergent vers des valeurs constantes à température plus élevée (limite de Dulong Petit).



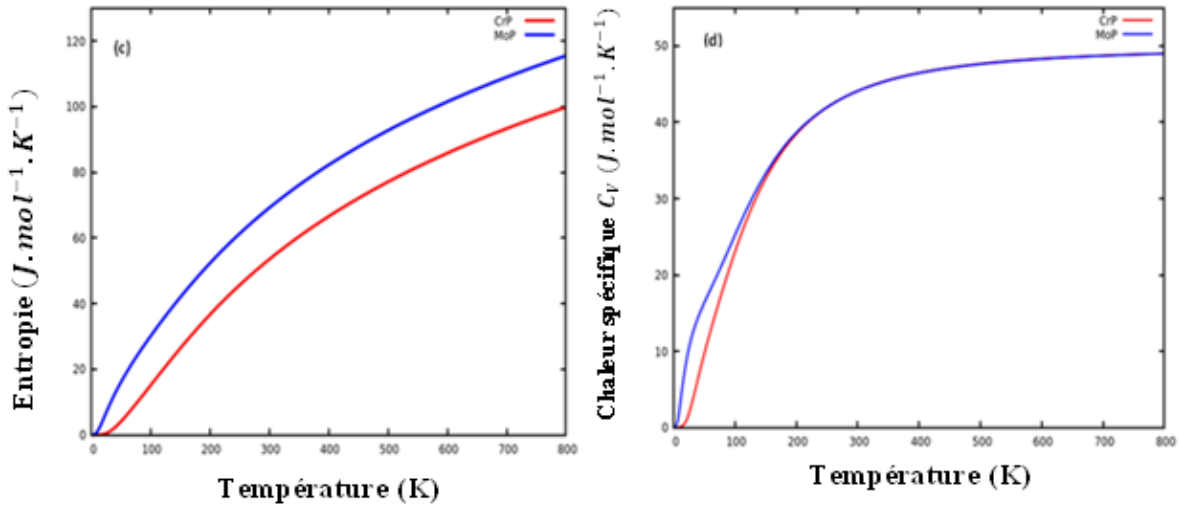


Figure 14 : *Propriétés thermodynamiques de CrP et MoP dans la structure ZB : (a) énergie interne, (b) énergie libre vibrationnelle, (c) entropie et (d) chaleur spécifique.*

5. Conclusion

En résumé, le calcul des propriétés structurelles montre que les composés $CrP\ et\ MoP$ sont stables dans la phase ferromagnétique (FM). La densité d'état (DOS) et la structure de bande montrent que CrP est un demi-métal dans l'approche $GGA + U$, tandis que MoP a un comportement métallique dans les deux approches $GGA\ et\ GGA + U$. Les courbes de dispersion des phonons et la densité d'états des phonons montrent la stabilité dynamique de ces $TMPs$ dans la structure zinc blende à cause des fréquences positives. Les constantes élastiques et les propriétés physiques sont également étudiées et révèlent la bonne ductilité et stabilité mécanique de ces composés. Les propriétés thermodynamiques telles que l'énergie libre de vibration, l'énergie interne, l'entropie et la capacité calorifique à volume constant en fonction de la température dans la plage de $0K$ à $800K$ sont également calculées.

Références

[1] Xu, X., Liu, J., Hu, R., Liu, J., Ouyang, L., & Zhu, M. (2017). Self-Supported CoP Nanorod Arrays Grafted on Stainless Steel as an Advanced Integrated Anode for Stable and Long-Life Lithium-Ion Batteries. Chemistry - A European Journal, 23(22), 5198–5204.

[2] Lou, P., Cui, Z., Jia, Z., Sun, J., Tan, Y., & Guo, X. (2017). Monodispersed Carbon-Coated Cubic NiP2 Nanoparticles Anchored on Carbon Nanotubes as Ultra-Long-Life Anodes for Reversible Lithium Storage. ACS Nano, 11(4), 3705–3715.

[3] Scanlon, D. O.; Walsh, A. Bandgap Engineering of ZnSnP 2 for High-Efficiency Solar Cells. Appl. Phys. Lett. 2012, 100, 251911.

[4] Kong, M.; Wang, Z.; Wang, W.; Ma, M.; Liu, D.; Hao, S.; Kong, R.; Du, G.; Asiri, A. M.; Yao, Y.; et al. NiCoP Nanoarray: A Superior Pseudocapacitor Electrode with High Areal Capacitance. Chem. - Eur. J. 2017, 23, 4435−4441.

[5] Oyama, S. T. Novel Catalysts for Advanced Hydroprocessing: Transition Metal Phosphides. J. Catal. 2003, 216, 343−352.

[6] Stinner, C.; Prins, R.; Weber, T. Binary and Ternary Transition- Metal Phosphides as HDN Catalysts. J. Catal. 2001, 202, 187−194.

[7] Li, K.; Wang, R.; Chen, J. Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni 2 P, MoP, and NiMoP Catalysts. Energy Fuels 2011, 25, 854−863.

[8] Habas, S. E.; Baddour, F. G.; Ruddy, D. A.; Nash, C. P.; Wang, J.; Pan, M.; Hensley, J. E.; Schaidle, J. A. A Facile Molecular Precursor Route to Metal Phosphide Nanoparticles and their Evaluation as Hydrodeoxygenation Catalysts. Chem. Mater. 2015, 27, 7580−7592.

[9] Liu, P.; Rodriguez, J. A.; Asakura, T.; Gomes, J. o.; Nakamura, K. Desulfurization reactions on Ni 2 P (001) and α-Mo 2 C (001) surfaces: Complex role of P and C sites. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 4575−4583.

[10] B. Sanyal, L. Bergqvist, and O. Eriksson, Ferromagnetic materials in the zinc-blende structure, Physical Review B, 68 (2003) 054417.

[11] Lone, I. U. N., & Sirajuddeen, M. M. S. (2018). Half metallic ferromagnetism in gallium and zinc doped chromium phosphide: First principles calculations. Materials Chemistry and Physics, 203, 65–72.

[12] Jae Il Lee, Y. Byun, Y.R. Jang, First-principles study on the half-metallicity of zinc-blende
CrP(110) surface, Surface Science, 600 (2006) 1608.

[13] J.E. Pask, L.H. Yang, C.Y. Fong, W.E. Pickett, S. Dag, Six low-strain zinc-blende half metals: An ab initio investigation, Phys. Rev. B, 67 (2003) 224420.

[14] Ge, R., Huo, J., Liao, T., Liu, Y., Zhu, M., Li, Y., … Li, W. (2019). Hierarchical molybdenum phosphide coupled with carbon as a whole pH-range electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. Applied Catalysis B: Environmental, 118196.

[15] Phillips, D. C., Sawhill, S. J., Self, R., & Bussell, M. E. (2002). Synthesis, Characterization, and Hydrodesulfurization Properties of Silica-Supported Molybdenum Phosphide Catalysts. Journal of Catalysis, 207(2), 266–273.

[16] Oyama, S. T., Clark, P., Teixiera da Silva, V. L. S., Lede, E. J., and Requejo, F. G., J. Phys. Chem. B 105, 4961 (2001).

[17] Pandit, P., Sanyal, S. P., Garg, A. B., Mittal, R., & Mukhopadhyay, R. (2011). Structural Stability and Electronic Properties of MoP. doi:10.1063/1.3606127

[18] Pandit, P., & Sanyal, S. P. (2012). Lattice dynamics and elastic properties of MoP.doi:10.1063/1.4710267

[19] Jaiganesh, G., Eithiraj, R. D., & Kalpana, G. (2010). Theoretical study of electronic, magnetic and structural properties of Mo and W based group V (N, P, As, Sb and Bi) compounds. Computational Materials Science, 49(1), 112–120.

[20] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, J. Appl. Cryst. 41 (2008) 653–658.

[21] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., et al.: Journal of Physics: Condensed Matter 21(39), 395502 (2009)

[22] thermo_pw is an extension of the Quantum ESPRESSO (QE) package. For more information see : http://qeforge.qe-forge.org/gf/project/thermo_pw/.

[23] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. 77, 3865–3868 (1996)

[24] Azouaoui, A., Benzakour, N., Hourmatallah, A., & Bouslykhane, K. (2020). Structural and Magnetic Properties of CrN: Investigated by First-Principles Calculations, Monte Carlo Simulation, and High-Temperature Series Expansions. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.

[25] Vanderbilt, D.: Phys. Rev. B 41(11), 7892 (1990)

[26] Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B 13(12), 5188 (1976)

[27] Methfessel, M.P.A.T., Paxton, A.T.: Phys. Rev. B 40(6), 3616 (1989)

[28] T.CHIHI, thèse Doctorat ‘‘Contribution à l’étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V: phases stables et métastables’’. UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF.(2013).

[29] E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du signal. Ed. Masson, Paris 6, 1974, 407 p.

[30] J. Nye, Propriétés Physiques des Cristaux (Edition Dunod, Paris, 1961).

[31] M. Born, K. Huang, Am. J. Phys. 23, 474 (1995).

[32] thermo_pw is an extension of the Quantum ESPRESSO (QE) package. For more information see : http://qeforge.qe-forge.org/gf/project/thermo_pw/.

[33] Çoban, C., Çiftçi, Y. Ö., & Çolakoğlu, K. (2016). Structural, electronic, elastic, optical, and vibrational properties of HfXSb (X = Co, Rh, Ru) half-Heusler compounds: an ab initio study. Indian Journal of Physics, 90(11), 1233–1241.

[34] Singh, S., & Kumar, R. (2017). Ab-initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of LuAuPb and YAuPb half-heusler compounds. Journal of Alloys and Compounds, 722, 544–548.

[35] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasiharmonic Debye model, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.

[36] C. Lee, X. Gonze, Ab initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of SiO2 a-quartz and stishovite, Phys. Rev. B 51 (1995) 8610.

[37] FD Murnaghan. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 30(9):244, 1944.

[38] J. E. Pask, L. H. Yang, C. Y. Fong, W. E. Pickett, and S. Dag, Phys. Rev. B 67, 224420 (2003).

[39] Un Nabi Lone, I., & Sirajuddeen, M. M. S. (2019). First-principles investigation of electronic, magnetic and half-metallic properties in Cr1-xPdxP (x = 0.125, 0.25 and 0.375): A spin flip behavior. The European Physical Journal Plus, 134(5).

[40] Yao, K. L., Gao, G. Y., Liu, Z. L., & Zhu, L. (2005). Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP: a first-principles pseudo potential study. Solid State Communications, 133(5), 301–304.

[41] X.S.Pugh, Philos Mag. 45 (1954) 823-843.

[42] L. Boumia, F. Dahmane, B. Doumi, D. Rai, S.A. Khandy, H. Khachai, H. Meradji, A.H. Reshak, R. Khenata, Chinese J. Phys. 59 (2019) 281–290.

[43] F. Parvin, S.H. Naqib, Elastic, thermodynamic, electronic, and optical properties of recently discovered superconducting transition metal boride NbRuB: an ab-initio investigation, Chin. Phys. B 26 (2017) 106201.

[44] Jiang, S., Shao, L., Fan, T. W., Duan, J. M., Chen, X. T., & Tang, B. Y. (2020). Elastic and thermodynamic properties of high entropy carbide (HfTaZrTi) C and (HfTaZrNb) C from ab initio investigation. Ceramics International, 46(10), 15104-15112.

[45] Dhara Raval, Bindiya Babariya, Sanjeev K. Gupta, et al., J. Nano- Electron. Phys. 12 No 2, 02031 (2020). Ground State Stability and Thermal Properties of ErCu Using First Principles Study.

Chapitre V : Etude des propriétés des composés $TMNs$ ($TM = Co, Ni$)

Chapitre V : Etude des propriétés des composés $\boldsymbol{TMNs}$ ($\boldsymbol{TM = Co, Ni}$)

1. Introduction

Les mono-nitrures de métaux de transition attirent de plus en plus l'attention des théoriciens et des expérimentateurs en raison de leurs propriétés intéressantes telles qu'une conductivité électrique élevée, une dureté élevée, une résistance mécanique élevée et une stabilité chimique [1]. En conséquence, ces propriétés importantes font de ces $TMNs$ des matériaux largement utilisés dans de nombreux domaines pour des applications technologiques, telles que les matériaux réfractaires, la résistance à l'usure et à la corrosion, les outils de coupe et les applications électrochimiques [2].

Pour ces propriétés souhaitables, beaucoup d'efforts ont été consacrés à l'étude des $TMNs$ pour bien comprendre les propriétés structurelles, magnétiques et mécaniques de ces composés. Parmi les mono-nitrures de métaux de transition, TiN, VN, ScN ont été largement étudiés à la fois expérimentalement et théoriquement et sont avérés stables dans la structure $NaCl$ et présentent diverses propriétés magnétiques. Par exemple, CrN est antiferromagnétique avec une température de Néel de $273\ K$, $VNet\ ScN$ sont des matériaux non magnétiques [3–7].

Les composés CoN et NiN ont reçu un peu d'attention de la part des chercheurs scientifiques. Les propriétés structurelles, électroniques et mécaniques du CoN et du NiN ont été étudiées dans trois structures cristallines cubiques, $NaCl, CsCl$ et zinc blende (ZB) par Amudhavalli et al. [8], et CoN et FeN dans les structures ZB et RS par Lukashev et al. [9] basé sur le calcul de premier principe et sont trouvé stable dans la structure ZB. Ainsi, Liu et al [10] ont étudié les propriétés structurelles, mécaniques et électroniques des nitrures de métaux de transition $3d$ dans les structures cubiques ZB, RS et $CsCl$ et ont constaté que ces matériaux sont presque stables et durs.

Le comportement métallique ou semi-conducteur et la stabilité physique et chimique à haute température des $TMNs$ permettent leur utilisation dans des dispositifs thermoélectriques (TE). Les premiers résultats obtenus concernent les $TMNs$ à base de matériaux ScN, sont des solutions solides à base de ScN et de ScN pur [11, 12]. Les matériaux thermoélectriques caractérisés par la capacité d'effectuer une conversion directe et réversible entre l'énergie thermique et électrique sont largement utilisés dans les technologies

de réfrigération ainsi que dans la production d'électricité [13]. L'efficacité du dispositif thermoélectrique dépend du gradient de température et du paramètre sans dimension spécifique au matériau appelé la figure de mérite thermoélectrique [12].

Récemment, la bonne stabilité thermique, la dureté et la conductivité élevées, qui font des $TMNs$ des choix prometteurs pour les matériaux d'électrode pour les super-condensateurs [14, 15]. Ces super-condensateurs sont considérés comme l'un des dispositifs de stockage d'énergie les plus prometteurs à l'avenir pour le développement durable des êtres humains en raison de leurs avantages de capacité de charge-décharge rapide, de capacité spécifique élevée, de réversibilité et de longue durée de vie [14].

Dans ce chapitre, nous avons utilisé les calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier les propriétés structurelles, électroniques, élastiques et thermoélectriques des $TMNs$ ($TM = Co\ et\ Ni$). Les $TMNs$ ($TM = Co\ et\ Ni$) sont étudiés car leurs propriétés thermoélectriques ne sont pas disponibles dans la littérature, donc les résultats présentés pour les propriétés thermoélectriques ne doivent être que des prédictions.

2. Méthodes de calcul

Les calculs des propriétés structurelles, électroniques, élastiques et thermoélectriques des $TMNs$ ($TM = Co\ et\ Ni$) sont effectués en utilisant l'approche de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le logiciel $QUANTUM\ ESPRESSO$ [16, 17]. La fonctionnelle d'échange-corrélation, présentée par l'approximation du gradient généralisé (GGA) suggérée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [18]. Les pseudo-potentiels ultra-doux de Vanderbilt [19] ont été utilisés pour traiter les électrons de valences pour Co ($3d^7 4s^2$), Ni ($3d^8 4s^2$) et N ($2s^2 2p^3$). L'énergie de coupure de l'onde plane est de $520\ eV$ et la densité de charge de coupure est maintenue à 8 fois celle d'énergie cinétique de coupure. Le schéma de Monkhorst-Pack [20] avec une grille spéciale de k-points de $14 \times 14 \times 14$ est utilisé pour échantillonner la zone de Brillouin. Nous avons choisi le schéma de Methfessel-Paxton [21] pour le smearing au niveau de Fermi et le paramètre de smearing correspondant est égal à $0{,}01\ eV$. Le package thermo_pw [22] a été utilisé pour étudier les propriétés élastiques et thermodynamiques. Ces propriétés ont été calculées et présentées en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [23–25]. En outre, les propriétés thermoélectriques des composés $TMNs$ comme le coefficient Seebeck, la conductivité thermique (κ), la conductivité électrique (σ), le facteur de puissance (σS^2) et la figure de

mérite (ZT), ont été étudiées à l'aide de la théorie du transport de Boltzmann telle que mise en œuvre dans le code de BoltzTraP [26]. Afin d'obtenir des résultats plus précis pour les propriétés TE, nous avons utilisé un maillage k dense de $30 \times 30 \times 30$ pour échantillonner la zone de Brillouin.

3. Propriétés thermoélectriques des matériaux

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres:

-Le coefficient Seebeck (V/K)

-La conductivité électrique ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)

-La conductivité thermique ($W/m.K$)

3.1. Le coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck est influencé par la structure de bande des électrons et il est sensible à la masse effective, la densité de charge, etc. Pour un semi-conducteur dont la bande de conduction et la bande de valence sont paraboliques et dont le gap est direct, le coefficient Seebeck peut être présenté par la formule suivante : [27]

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad (1)$$

Où n est la densité de charge, m^* la masse effective, k_B la constante de Boltzmann et h la constante de Planck.

3.2. La conductivité électrique

Par définition, la conductivité électrique des semi-conducteurs est donnée par les formules suivantes :

$$\sigma_p = qp\mu_p \qquad (2)$$

$$\sigma_n = qn\mu_n \qquad (3)$$

Où q est la charge du porteur, n et p respectivement les densités volumiques de porteurs (électrons et trous), μ_n et μ_p les mobilités correspondantes.

Dans le modèle de Drude, les électrons sont décrits classiquement : ils subissent les collisions mais les interactions entre eux sont négligées. Les mobilités s'écrivent dans ces conditions sous la forme :

$$\mu_{p,n} = \frac{q\tau_{p,n}}{m^*_{p,n}} \qquad (4)$$

Où $\tau_{p,n}$ est le temps de relaxation entre deux collisions, et $m^*_{p,n}$ la masse effective de porteurs.

La conductivité électrique devient :

$$\sigma_p = \frac{pq^2\tau_p}{m^*_p} \qquad (5)$$

$$\sigma_n = \frac{nq^2\tau_n}{m^*_n} \qquad (6)$$

3.3. La conductivité thermique

La conductivité thermique κ établit la relation entre le gradient de chaleur $\frac{dT}{dx}$ et le flux d'énergie thermique j_v au travers de la formule $j_v = -\kappa\frac{dT}{dx}$. Le flux d'énergie qui diffuse, et donc les porteurs de charges, traverse l'échantillon en subissant de fréquentes collisions de nature différentes. La conductivité thermique dépend donc du libre parcours moyen des électrons (ou des trous) et phonons dans l'échantillon. Ceci revient à relier κ à plusieurs processus de diffusion :

- Diffusion par les joints de grains
- Diffusion de réseau : $\kappa \sim T^3$
- Diffusion des phonons (collision entre deux phonons) : $\kappa \sim T^{-1}$

La conductivité thermique totale peut donc s'écrire comme la somme des contributions phononiques (κ_p) et électroniques (κ_e) :

$$\kappa = \kappa_p + \kappa_e \qquad (7)$$

Selon la loi de Wiedemann et Franz, la conductivité thermique électronique est proportionnelle à la conductivité électrique. Cette loi est vérifiée dans un cas simple où le transport par les impuretés est dominant, c'est-à-dire, seulement si les collisions élastiques entre les électrons sont considérées :

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = LT \qquad (8)$$

Où L est la constante de Lorentz,

A propos de la conductivité due aux phonons, elle est usuellement simplifiée sous la forme :

$$\kappa_p = \frac{1}{3} C_v \langle v \rangle l \qquad (9)$$

Où C_v est la capacité calorifique des phonons, $\langle v \rangle$ est la vitesse moyenne des phonons et l le libre parcours moyen des phonons.

3.4. Facteur de mérite adimensionnel ZT

Le coefficient de Seebeck et les conductivités électronique et thermique sont reliées par une relation suivante :

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \qquad (10)$$

qui représente le facteur de mérite Z d'un matériau. Celui-ci, indicateur de la capacité de conversion de l'énergie thermique -électrique d'un matériau donné, est donc une fonction des caractéristiques intrinsèques du matériau considéré. Le numérateur $P = S^2\sigma$ de l'équation (10) est appelé facteur de puissance.

La recherche des matériaux de grand facteur de mérite Z consiste donc à trouver des composés qui possèdent un grand coefficient Seebeck S, une bonne conductivité électrique σ et, en même temps, une faible conductivité thermique κ. Un grand coefficient Seebeck conduit à une grande tension électrique pour un gradient de température donné. La bonne conductivité électrique est nécessaire pour augmenter le courant qui traverse la charge tout en limitant les pertes par effet Joule. La faible conductivité thermique est d'une importance majeure dans le maintien du gradient de température entre les deux points, chaud et froid, du thermocouple.

Toutefois, cette mission n'est pas triviale puisque toutes ces grandeurs sont liées les unes aux autres car elles dépendent toutes de la concentration de porteurs de charge au sein du

matériau. Ces dépendances sont représentées schématiquement sur la Figure 15 pour trois groupes de matériaux : isolants, semi-conducteurs et métaux.

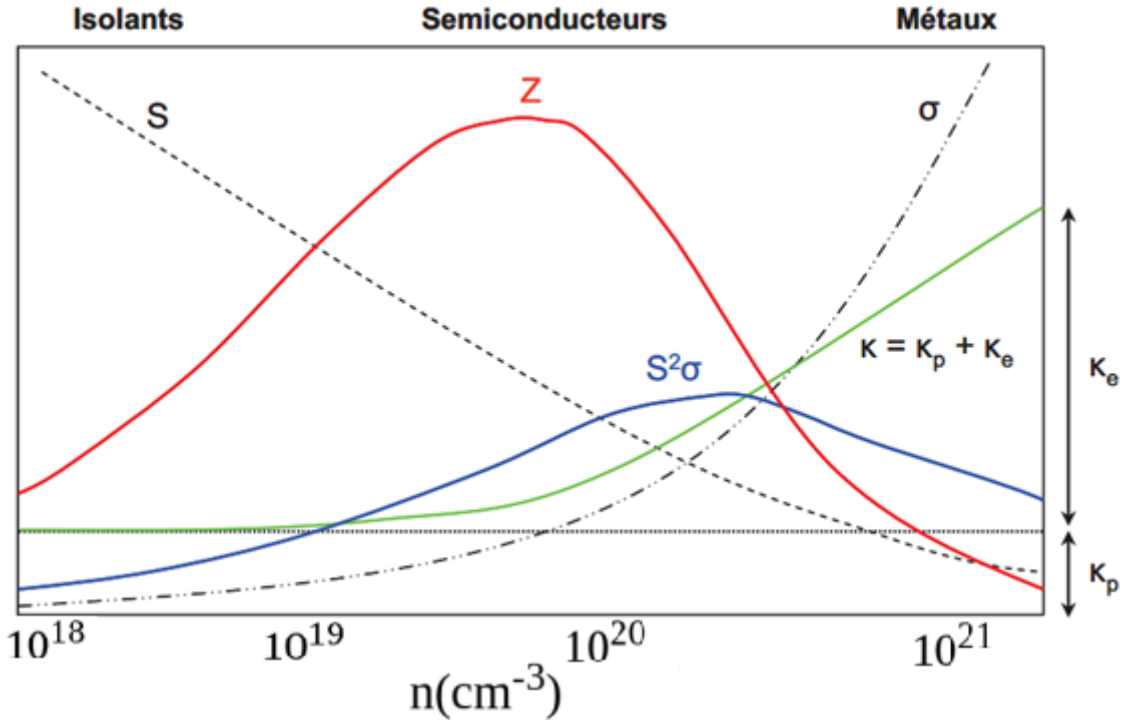


Figure 15: *Conductivité électrique σ, coefficient Seebeck S, conductivité thermique κ, facteur de puissance $S^2\sigma$ et facteur de mérite Z en fonction de la concentration des porteurs de charge n [28].*

D'après cette figure, les meilleurs valeurs de facteur de mérite (Z) sont obtenus pour des concentrations de porteurs de charges (n) dans la gamme de 10^{19} à $10^{21}\ cm^{-3}$ pour les semi-conducteurs fortement dopés [29].

Comme les trois paramètres, coefficient Seebeck, conductivité électrique et thermique, dépendent de la température, les propriétés d'un matériau thermoélectrique sont jugées non seulement par leur facteur de mérite, mais aussi par le domaine de températures qui lui correspond. Pour prendre en compte l'effet de la température, il est d'usage à utiliser le concept de facteur de mérite adimensionnel ZT :

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T = \frac{S^2\sigma}{\kappa_p + \kappa_e}T \qquad (11)$$

4. Résultats et discussion

4.1. Propriétés structurelles et magnétiques

Les détails structurels cristallographiques des $TMNs$ comme les paramètres de Wyckoff et la position des atomes pour les deux structures ZB et $NaCl$ sont présentés dans le tableau 4 et tracés dans les figures 16 et 17.

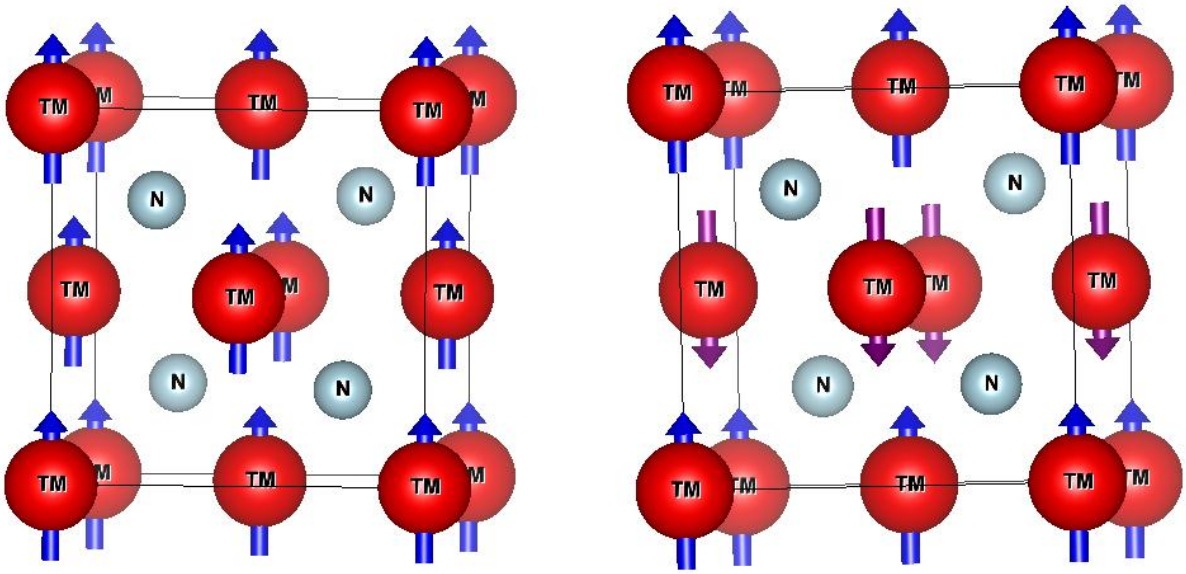


Figure 16: *Structure zinc blende des composés TMNs. Les flèches indiquent l'orientation de spin.*

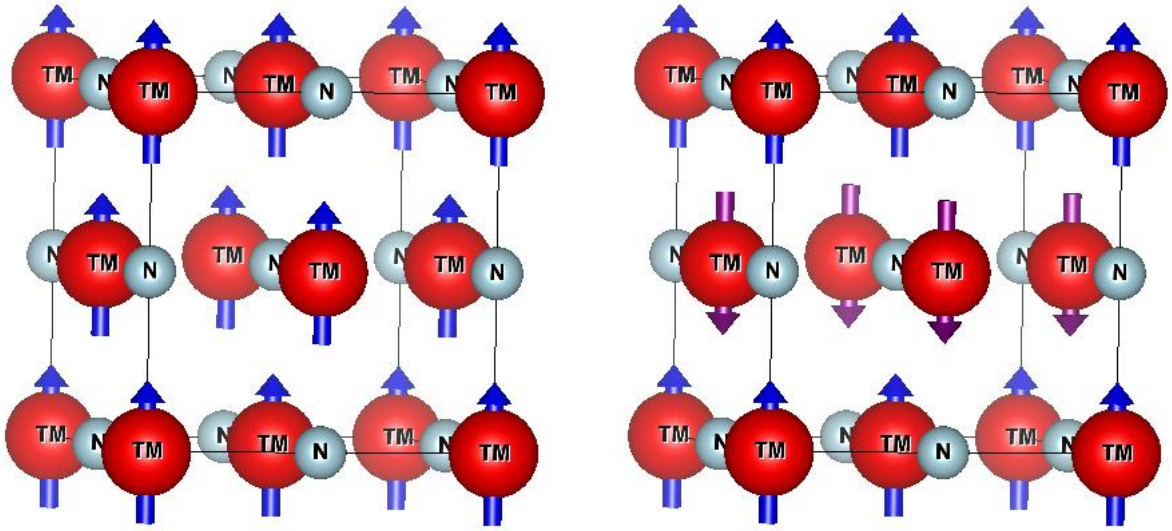


Figure 17: *Structure NaCl des composés TMNs. Les flèches indiquent l'orientation de spin.*

Tableau 4: *Paramètres de Wyckoff pour chaque atome dans la structure ZB et NaCl.*

	$\boldsymbol{Atomes}$	$\boldsymbol{Sites\ de\ Wyckoff}$	$\boldsymbol{x}$	$\boldsymbol{y}$	$\boldsymbol{z}$
$\boldsymbol{ZB}$					
	$\boldsymbol{TM}$	$\boldsymbol{4a}$	$\boldsymbol{0}$	$\boldsymbol{0}$	$\boldsymbol{0}$
	$\boldsymbol{N}$	$\boldsymbol{4b}$	$\boldsymbol{0.25}$	$\boldsymbol{0.25}$	$\boldsymbol{0.25}$
$\boldsymbol{NaCl}$					
	$\boldsymbol{TM}$	$\boldsymbol{4a}$	$\boldsymbol{0}$	$\boldsymbol{0}$	$\boldsymbol{0}$
	$\boldsymbol{N}$	$\boldsymbol{4b}$	$\boldsymbol{0.5}$	$\boldsymbol{0.5}$	$\boldsymbol{0.5}$

Dans ce chapitre, nous avons commencé par des géométries d'état fondamental calculées pour les structures ZB et $NaCl$ dans trois configurations : ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM). La configuration AFM consistant en une alternance de feuilles ferromagnétiques simples le long de la direction [100].

L'optimisation de la géométrie du cristal est obtenue en appliquant l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldferb-Shanno ($BFGS$) [30]. Les structures sont pleinement optimisées lorsque la force agissant sur chaque atome est inférieure à $10^{-4} eV/$Å.

Afin de prédire la stabilité structurelle, nous avons calculé l'énergie de cohésion (E_{coh}) par atome de TMN.

L'énergie de cohésion (E_{coh}) est donnée par la formule suivante:

$$E_{coh} = \frac{E_{bulk}^{TM} + E_{bulk}^{N} - E_{tot}^{TMN}}{2} \qquad (12)$$

Où E_{tot}^{TMN} est l'énergie totale en bulk de TMN, E_{bulk}^{TM} est l'énergie totale du métal pur TM dans la structure fcc et E_{bulk}^{N} est l'énergie totale du gaz N_2 au paramètre de maille d'équilibre.

Tableau 5: *Configuration, énergie de cohésion* (eV) *et moment magnétique* (μ_B) *des* $TMNs$ *dans les structures* $NaCl$ *et* ZB.

$\boldsymbol{Composés}$	$\boldsymbol{configuration}$	$\boldsymbol{E_{coh}(ZB)}$	$\boldsymbol{E_{coh}(NaCl)}$	$\boldsymbol{m(\mu_B)}$
$\boldsymbol{CoN}$				
	$\boldsymbol{AFM}$	$\boldsymbol{0.6}$	$\boldsymbol{3.21}$	$\boldsymbol{0.0}$
	$\boldsymbol{FM}$	$\boldsymbol{4.16}$	$\boldsymbol{2.93}$	$\boldsymbol{0.0}$
	$\boldsymbol{NM}$	$\boldsymbol{4.28}$	$\boldsymbol{3.25}$	$-$
$\boldsymbol{[8]}$		$\boldsymbol{4.44}$	$\boldsymbol{4.432}$	
$\boldsymbol{[10]}$		$\boldsymbol{5.35}$	$\boldsymbol{4.97}$	
$\boldsymbol{NiN}$				
	$\boldsymbol{AFM}$	$\boldsymbol{0.4}$	$\boldsymbol{2.65}$	$\boldsymbol{0.0}$
	$\boldsymbol{FM}$	$\boldsymbol{3.39}$	$\boldsymbol{2.65}$	$\boldsymbol{0.0}$
	$\boldsymbol{NM}$	$\boldsymbol{3.49}$	$\boldsymbol{2.67}$	$-$
$\boldsymbol{[8]}$		$\boldsymbol{3.34}$	$\boldsymbol{3.52}$	
$\boldsymbol{[10]}$		$\boldsymbol{4.55}$	$\boldsymbol{4.36}$	

Les résultats obtenus pour l'énergie de cohésion et le moment magnétique total sont répertoriés dans le tableau 5. On constate que les résultats obtenus pour l'énergie de cohésion montrent que CoN et NiN sont stables en configuration NM pour les structures ZB et $NaCl$. Les valeurs de E_{coh} sont plus élevées pour la structure ZB que pour $NaCl$, ce qui indique que la structure ZB est la structure la plus stable. Le moment magnétique total pour les trois configurations est égal à zéro.

Il est utile de calculer les propriétés structurales et magnétiques des composés $TMNs$ ($TM = Co\ et\ Ni$) pour déterminer les paramètres de réseau d'équilibre, les moments magnétiques et les énergies totales dans les configurations les plus stables. Les valeurs des propriétés structurelles et magnétiques de l'état fondamental sont obtenues en minimisant les énergies totales en fonction du paramètre de maille et en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [31] pour les structures ZB et $NaCl$ (voir figures 18(a), 18(b)).

Les valeurs calculées du paramètre de réseau a ($A°$) et de l'énergie de cohésion $E_{coh}(eV)$ sont résumées dans le tableau 6, ainsi que les résultats expérimentaux [32] et d'autres résultats théoriques [8–10] disponibles. Le tableau 6 montre que les $TMNs$ sont plus stables dans la structure ZB avec les valeurs du paramètre de réseau de 4,24 Å et 4,32 Å de CoN et NiN, respectivement. Ces valeurs obtenues sont en bon accord avec d'autres résultats obtenus dans [8, 10].

Pour étudier la stabilité structurelle des $TMNs$ dans les configurations les plus stables, nous avons calculé l'enthalpie en fonction des pressions en utilisant la fonctionnelle $GGA - PBE$. Les valeurs obtenues de l'enthalpie en fonction de la pression sont tracées sur les figures 19(a) et 19(b). Il a été constaté que la structure zinc blende (ZB) est la structure la plus stable pour ces deux nitrures à pression nulle. Lorsque la pression augmente jusqu'à 48,5 GPa (18,8 GPa), la structure ZB est la plus stable que $NaCl$. À 48,5 GPa (18,8 GPa), nous avons une transition induite par la pression de la structure ZB à la structure $NaCl$ pour CoN (NiN). Les valeurs obtenues de transition de phase structurelle sont listées dans le tableau 7. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues dans [8] et montrent que CoN est plus stable dans la structure ZB que NiN.

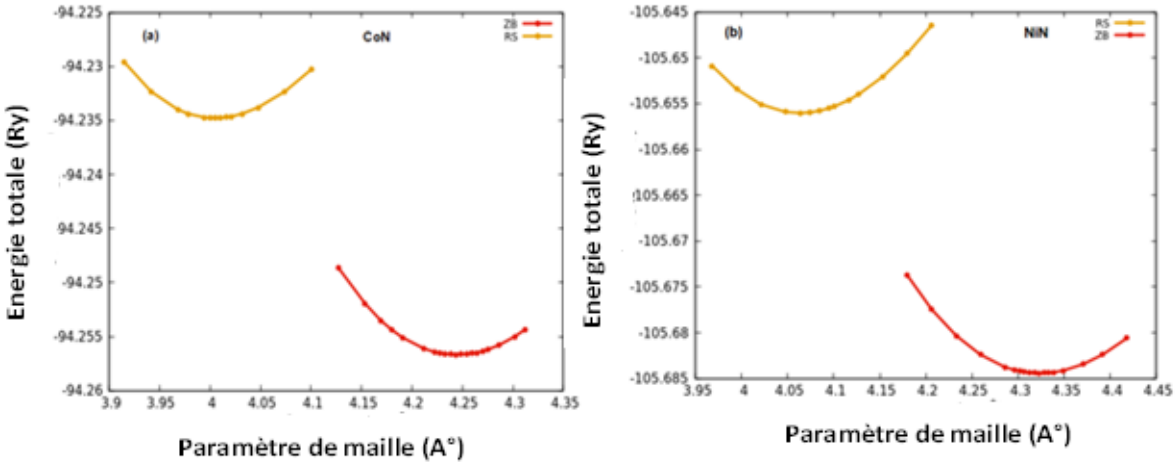


Figure 18: *Énergie totale en fonction du paramètre de maille dans la structure ZB : (a) pour CoN et (b) pour NiN.*

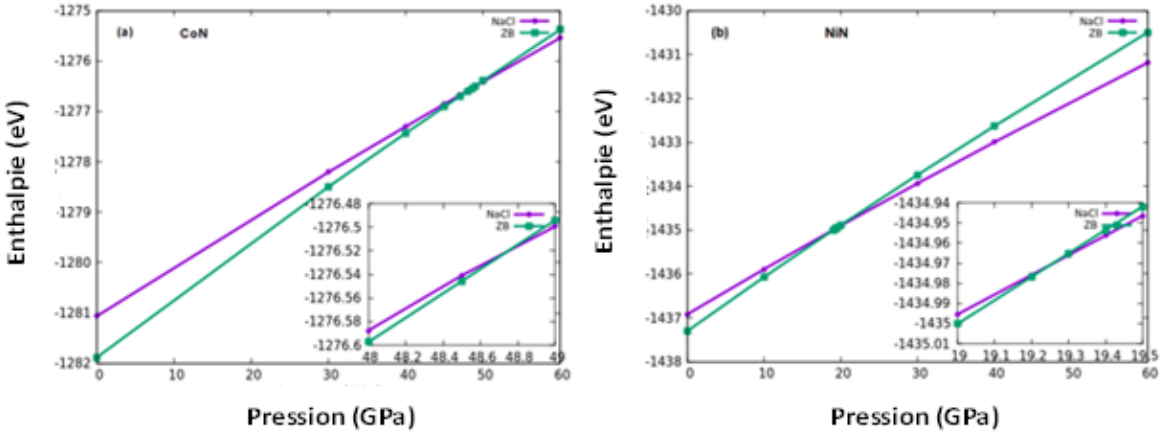


Figure 19: *Enthalpies par maille élémentaire, chacune en fonction de la pression.*

Tableau 6: *Paramètre de réseau et énergie totale des TMNs en configuration NM.*

Composés		ZB	NaCl
CoN			
Nos résultas	$a(A°)$	4.24	3.998
	[10]	4.265	4.015
	[9]	4.215	3.964
	$Exp.$ [32]	4.297	
	$E_{coh}(eV)$	4.28	2.67
NiN			
Nos résultas	$a(A°)$	4.32	4.06
	[10]	4.336	4.076
	[8]	4.331	4.069
	$E_{coh}(eV)$	3.49	3.24

Tableau 7: *Valeurs de pression de transition de phase en GPa des TMNs.*

Composé	CoN	NiN
Nos résultas	48.5	18.8
[8]	46.4	19.2
[9]	31.0	–

4.2. Propriétés électroniques

La densité d'états est l'une des grandeurs physiques les plus importantes, utilisée pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux. Pour comprendre les propriétés électroniques des composés $TMNs$ ($TM = Co\ et\ Ni$), nous avons calculé la densité d'états totale ($TDOS$) et partielle ($PDOS$) dans la structure ZB et à ses paramètres de réseau d'équilibre en utilisant l'approche GGA, et la DOS obtenue sont tracées sur les figures 20(a) et 20(b). Le niveau de Fermi E_F est pris comme référence et représenté par une ligne verticale en tirets. L'étude de la densité d'états révèle que les $TMNs$ ont des comportements métalliques, où les bandes d'énergie traversent le niveau de Fermi. Les DOS des $TMNs$ provient principalement des contributions des atomes TM représentés par les contributions de la bande $3d$ (t_{2g}, e_g), et l'atome N est dominé par la contribution de la bande $2p$. Les deux pics nets dans la gamme -4 à $-8\ eV$ dus à la forte hybridation entre l'état $3d$ des atomes TM et l'état $2p$ de N. D'après les figures 20(a) et 20(b), nous pouvons voir que l'état t_{2g} a une contribution supérieure à e_g.

Pour confirmer le comportement non magnétique des composés $TMNs$, nous avons utilisé les valeurs du paramètre d'échange de Stoner I_S [33] pour Co et Ni: de 0,503 eV pour Co et 0,49 eV pour Ni et le DOS au niveau de Fermi $\widetilde{N}(E_F)$ pour Co et Ni sont respectivement de 1,53 et 1,9 $états/eV$. Nous pouvons voir que le critère de Stoner, $I_S\widetilde{N}(E_F) > 1$ n'est pas satisfait, ce qui montre le comportement non magnétique des deux composés.

Pour les composés trivalents en configuration atomique ($4s\ 3d$) tels que Co et Ni, les électrons qui participent à la liaison sont deux électrons de $4s$ et un électron de $3d$. Pour Co ayant six électrons dans l'état t_{2g} non liant et l'état e_g est vide et pour Ni sept électrons dans l'état non liant, six dans l'état t_{2g} et un dans l'état e_g, ce qui est compatible avec l'état de spin faible comme le montre la figure 21. À partir de cette figure et dans les états de faible spin des atomes TM, les états t_{2g} sont complètement remplis, donc aucun moment magnétique net n'est attendu [9].

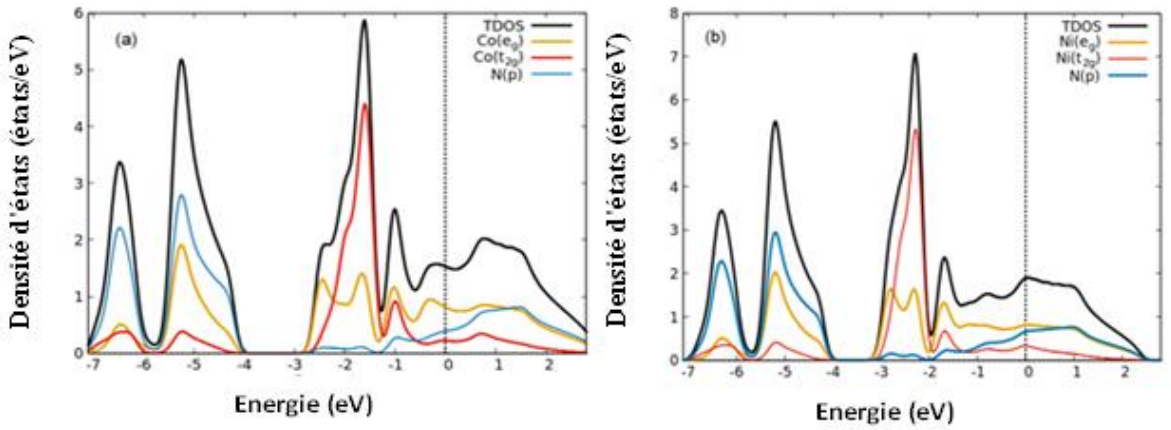
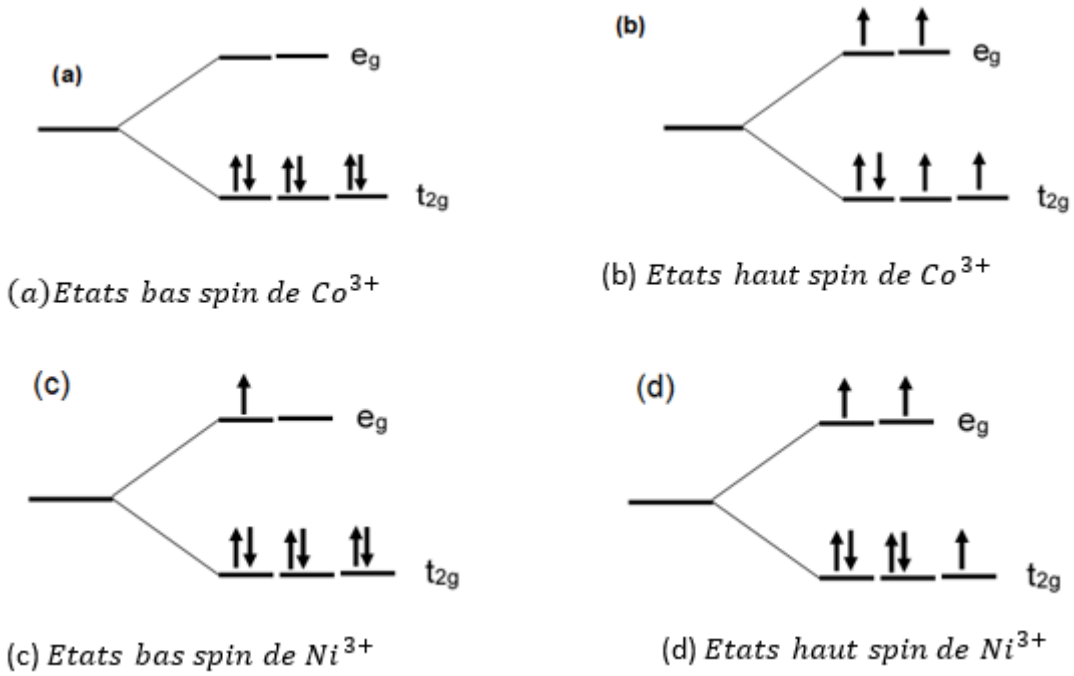


Figure 20: *Total et PDOS de TMN: (a) pour CoN et (b) pour NiN.*



(a) *Etats bas spin de* Co^{3+} (b) *Etats haut spin de* Co^{3+}

(c) *Etats bas spin de* Ni^{3+} (d) *Etats haut spin de* Ni^{3+}

Figure 21: *Configurations électroniques du Co et du Ni.*

4.3. Propriétés élastiques

Les constantes élastiques C_{ij} sont des paramètres intéressants pour décrire les propriétés mécaniques et thermodynamiques des matériaux et fournissent des informations précieuses concernant la stabilité structurelle, la caractéristique de liaison, la chaleur spécifique, la température de Debye et les spectres de phonons. Les constantes élastiques C_{ij} sont déterminées en calculant l'énergie totale en fonction du volume, en conservant les déformations qui brisent la symétrie.

Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij}, du module de bulk (B), du module de cisaillement (G), du module de Young (E), du rapport B/G, des coefficients de Poisson (ν), des températures de Debye (θ_D) et de fusion (T_m) de TMN sont résumés dans le tableau 8, avec les résultats théoriques disponibles.

Tableau 8: *Constantes élastiques calculées* $C_{ij}(GPa)$*, module de compression* $B\ (GPa)$*, module de cisaillement* $G\ (GPa)$*, module de Young* $E\ (GPa)$*, rapport* B/G*, coefficient de Poisson* (ν)*, température de Debye* $\theta_D\ (K)$ *et de fusion* $T_m\ (K)$ *températures du* TMN *à* $0\ K$ *et* $0\ GPa$*.*

Composés	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	B/G	ν	θ_D	T_m
CoN	295.6	213.5	71.6	240.9	57.3	159.3	4.2	0.39	475	2300
[10]	297.6	219.9	65.3	245.8	53.0	148.4	4.6	0.40	460.5	–
[8]	362.5	187.7	60.1	245.9	69.9	191.4	3.52	0.37	374	–
NiN	225.9	197.8	50.3	207.2	30.2	86.4	6.68	0.42	346.6	1888
[10]	232.9	200.8	43.5	211.5	29.2	83.7	7.24	0.43	346.7	–
[8]	284.1	171.4	42.5	208.9	47.59	132.6	4.39	0.394	312	–

Les valeurs estimées des paramètres élastiques sont en bon accord avec les valeurs obtenues dans [8, 10] et toutes ces valeurs sont positives et satisfont aux critères de Born-Huang [34], ce qui suggère que les matériaux sont stables.

Le module de bulk (B) définit la dureté d'un matériau, et dans notre étude, la valeur de B obtenue pour CoN est supérieure à la valeur de NiN, ce qui montre que le CoN est plus dur que NiN. La nature du comportement fragile/ductile de tout matériau est déterminée par le rapport B/G. Selon Pugh [35], la valeur critique séparant la ductilité et la fragilité est de 1,75. Les valeurs de B/G obtenues sont respectivement de 4,2 et 6,86 pour le CoN et le NiN. Ces valeurs sont supérieures à 1,75, indiquant que les $TMNs$ étudiés se comportent comme des matériaux ductiles. Dans les matériaux solides, le coefficient de Poisson ν décrit les forces de liaisons, lorsque ν varie de 0,25 à 0,50 [36], la force interatomique est centrale. Pour les deux composés, les valeurs calculées de ν sont respectivement de 0,39 et 0,42 pour le CoN et le NiN, indiquant que nos composés présentent une force interatomique centrale [8].

Nous avons également calculé les températures de Debye et de fusion et les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau 8. Les valeurs obtenues de θ_D sont de $475K$ et $346{,}6K$ et pour T_m sont de $2300K$ et $1888K$ pour CoN et NiN, respectivement. Nous mentionnons que nos composés présentent des températures de fusion élevées.

Pour élucider davantage la stabilité dynamique des composés $TMNs$ ($TM = Co\ et\ Ni$) dans la structure ZB, nous avons calculé les dispersions des phonons le long des directions de symétrie élevée dans la première zone de Brillouin, et les densités d'états des phonons, qui

sont présentés dans les figures 22(a) et 22(b). Les fréquences des modes des phonons observés sont positives et nous n'observons aucune anomalie des phonons dans les densités d'états des phonons. Par conséquent, les matériaux sont dynamiquement stables dans la structure ZB.

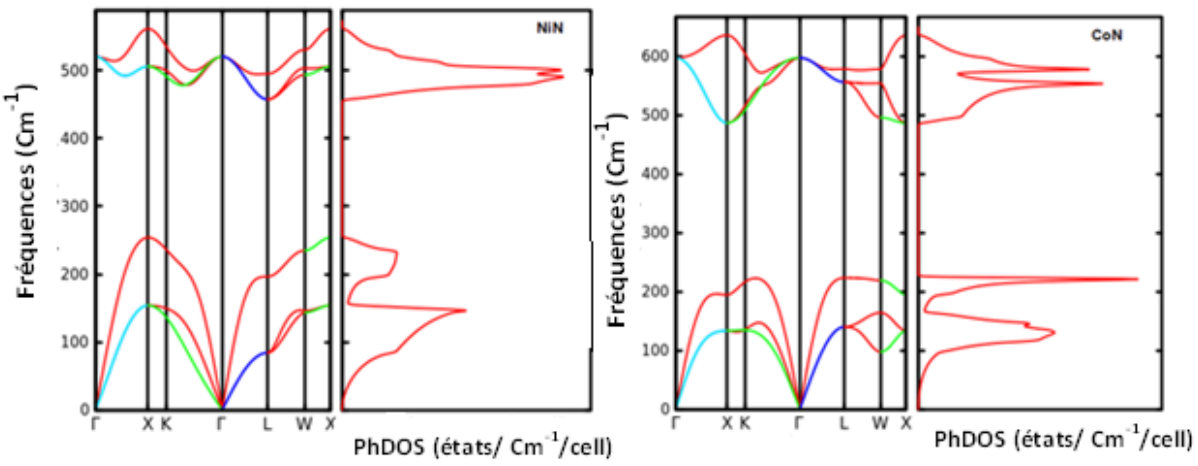


Figure 22 : *Dispersion des phonons et densité des états des phonons des TMNs à 0 GPa et 0 K.*

4.4. Propriétés thermodynamiques

Pour étudier les propriétés thermiques des composés $TMNs$ $(TM = Co\ et\ Ni)$ dans la structure ZB, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique (QHA) [37] telle qu'implémentée dans le package thermo_pw [22]. Dans ce travail, les propriétés thermiques sont calculées dans une large gamme de températures $0 - 800\ K$.

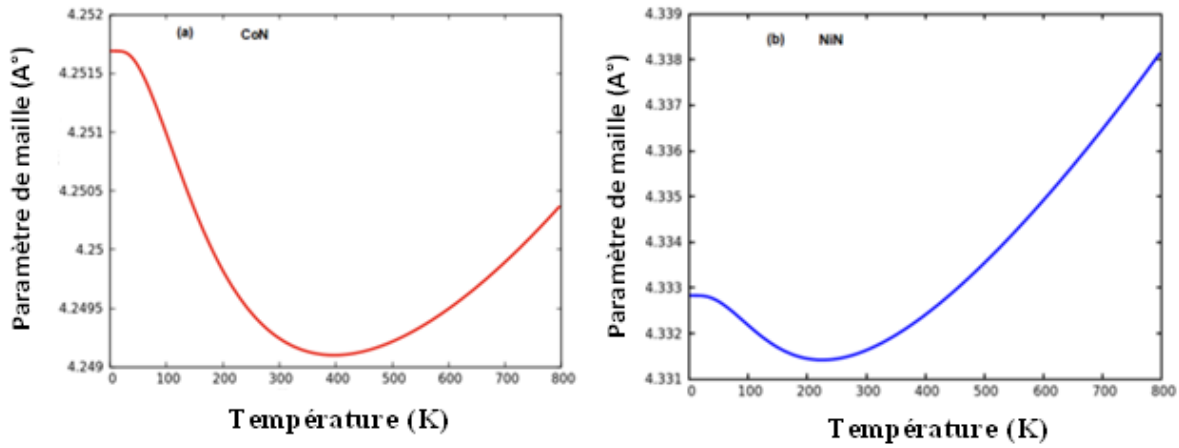
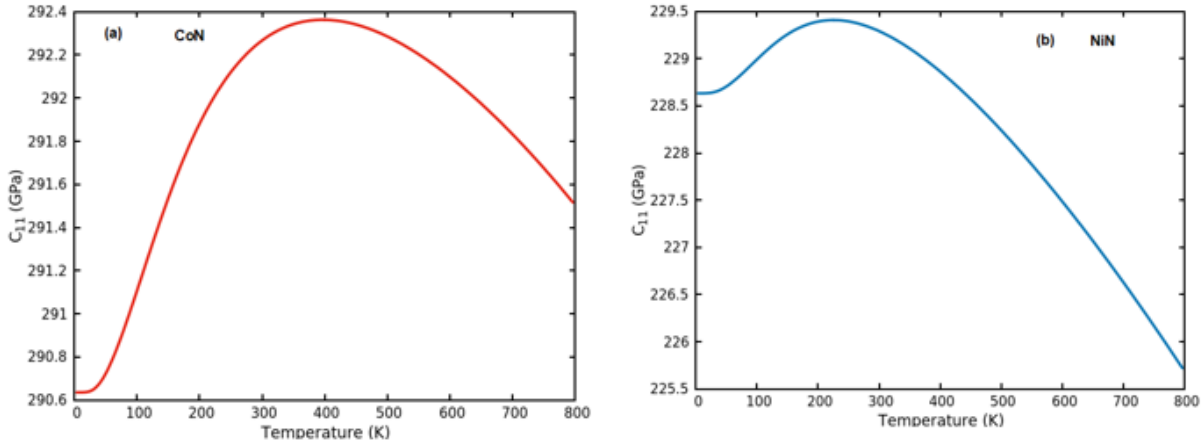


Figure 23: *Variation des paramètres de maille en fonction de la température pour les TMNs.*

Les variations des paramètres de maille des $TMNs$ en fonction de la température sont présentées dans les figures 23(a) et 23(b). A partir de ces figures, on peut voir qu'il n'y a pas de changement considérable de la valeur de paramètre de maille des deux composés avec la température, mais un très petit changement observé avec l'augmentation de la température: Pour CoN diminue de $4{,}251\ A°$ à $0K$ à $4{,}250\ A°$ à $800\ K$, et pour NiN augmente de $4.333\ A°$ à $0\ K$ à $4.338\ A°$ à $800\ K$, cela signifie que les deux composés sont stables sous l'effet de la température.

Les effets de la variation de température sur les constantes élastiques isothermes C_{ij} pour les composés $TMNs$ sont tracés dans les figures 24(a – e) et présentées dans le tableau 9. On peut observer que les constantes élastiques C_{11} et C_{12} diminuent légèrement lorsque la température est augmentée. Pour C_{44}, nous avons trouvé une légère augmentation lorsque la température augmente de manière similaire à la variation des paramètres de maille. La petite variation de C_{11}, C_{12} et C_{44} avec la température est trouvée, ce qu'indique qu'aucun changement de forme et de volume produit lié à la température (comme indiqué dans les figures 24(a) et 24(b)). Il est connu qu'une déformation longitudinale produit un changement de volume sans changement de forme, et à partir de cela, nous pouvons conclure que le changement de volume est lié à la température et ainsi, il produit des changements dans C_{11} et C_{12} [38].



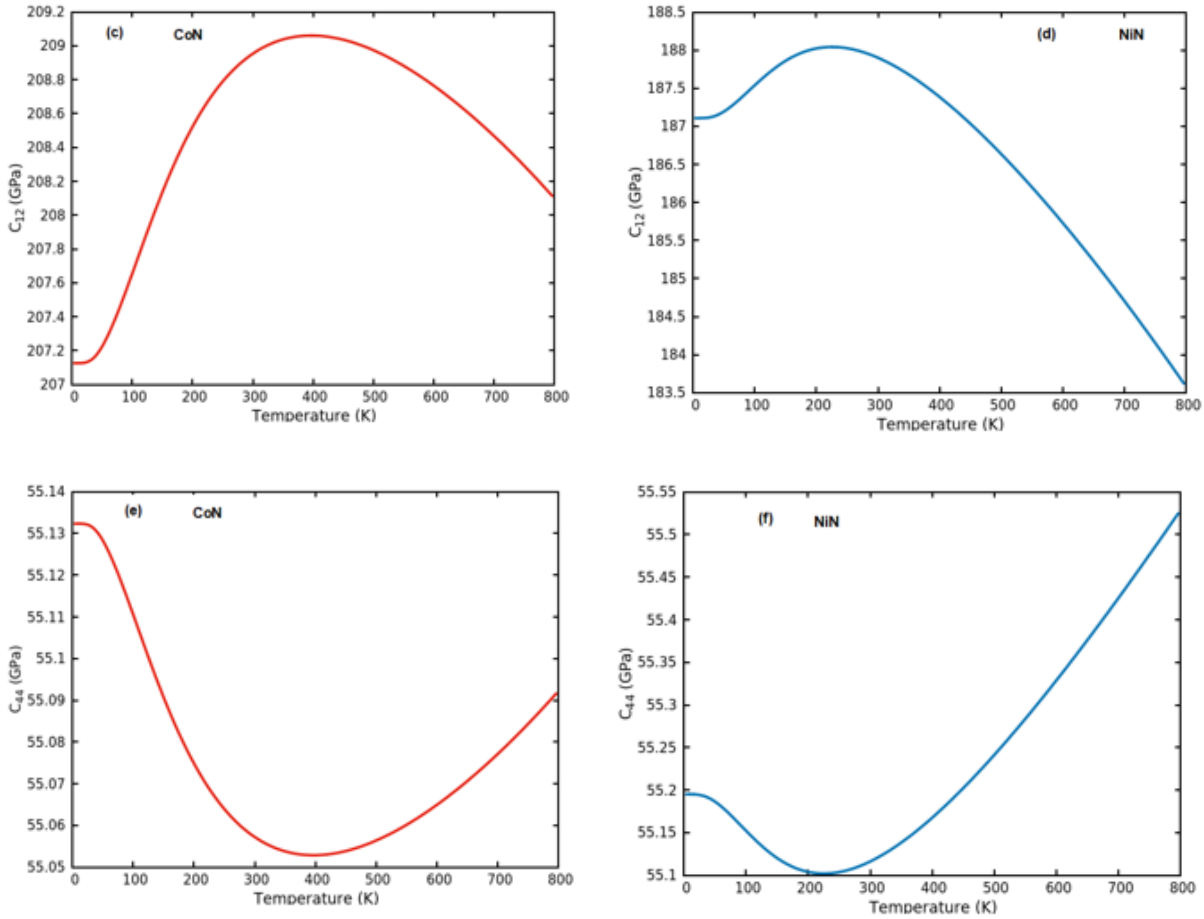


Figure 24: *Variation des constantes élastiques* C_{ij} *en fonction de la température pour TMNs.*

Dans le tableau 9, nous avons présenté les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{ij}, le module de compression (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (ν) pour quatre températures considérées $0,\ 300,\ 600\ et\ 800K$. A partir de ce tableau, nous pouvons voir que les variations du module de bulk, du module de cisaillement, du module de Young et du coefficient de Poisson sont similaires à la variation des constantes élastiques et montrent que les composés conservent leur stabilité mécanique et la nature de la liaison sous température.

Tableau 9 : *Paramètre de réseau a(Å), constantes élastiques $C_{ij}(GPa)$, module de bulk $B\ (GPa)$, module de cisaillement $G\ (GPa)$, module de Young $E\ (GPa)$ et coefficient de Poisson (ν) pour différentes températures.*

Composés	$T(K)$	a	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	E	G	ν
CoN	0	4.251	290.6	207.1	55.1	234.39	134.67	47.95	0.4018
	300	4.249	292.2	208.9	55.5	238.10	134.36	47.78	0.4027
	600	4.249	292.1	208.7	55.06	240.11	134.17	47.68	0.4110
	800	4.25	291.5	208.10	55.09	241.17	134.08	47.63	0.4024
NiN	0	4.333	228.6	187.1	55.2	198.65	103.82	36.77	0.4116
	300	4.331	229.3	187.89	55.1	198.66	103.81	36.76	0.4121
	600	4.334	227.47	185.7	55.33	195.39	104.51	37.06	0.4110
	800	4.338	225.7	183.6	55.5	192.47	105.07	37.31	0.40

Dans cette approximation, on peut calculer les différents paramètres thermodynamiques comme l'entropie, la capacité calorifique spécifique à volume constant (C_v) et le coefficient de dilatation (α). Ces paramètres sont très importants pour caractériser la stabilité d'un matériau.

La figure 25 présente la variation du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température. A partir de cette figure, on constate que α diminue fortement avec la température jusqu'à atteindre le minimum à $106\,K$ pour le CoN et $91\,K$ pour le NiN, puis augmente et à haute température, converge vers une valeur constante. α est négatif dans la plage de $0\,K$ à $400\,K$ pour CoN et pour NiN dans la plage de $0\,K$ à $220\,K$. Les valeurs optimales sont de $-3{,}25 \times 10^{6}$ et $-2{,}6 \times 10^{6}$ pour CoN et NiN, respectivement. Le comportement de dilatation thermique négative autour de la température ambiante est plus souhaitable pour les applications pratiques telles que les applications spatiales [39-41]. La figure 26 montre les variations d'entropie en fonction de la température pour les $TMNs$. A partir de cette figure, on peut voir que l'entropie augmente avec la température et au-dessus de $200\,K$ ont un comportement presque linéaire. A basse température, l'entropie présente la même variation pour les deux composés, Au fur et à mesure que la température augmente la différence entre l'entropie de CoN et NiN augmente, en raison de la dureté de CoN est supérieure à NiN.

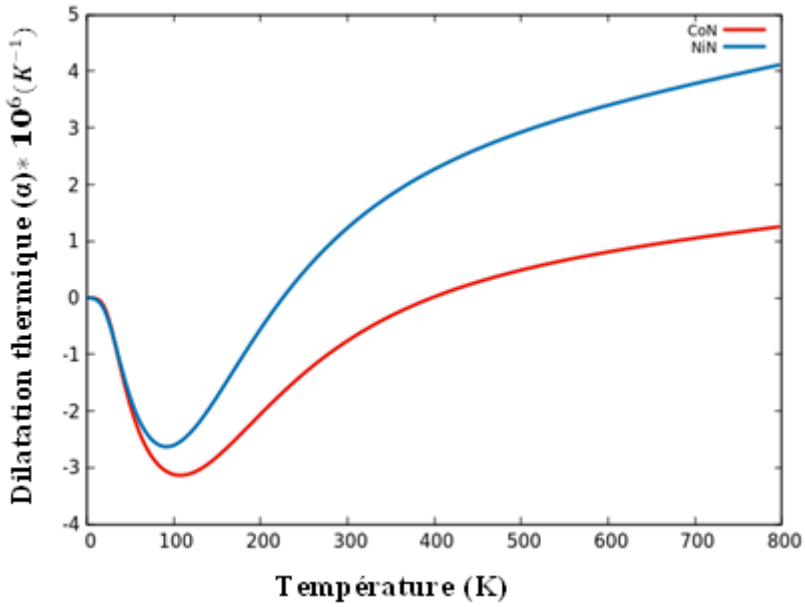


Figure 25: *Variation du coefficient de dilatation thermique (α) avec la température pour les TMNs.*

Les variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_v) en fonction de la température pour les $TMNs$ sont présentées sur la figure 27. Cette grandeur indique une forte augmentation jusqu'à $400\,K$, qui est due à l'approximation anharmonique du modèle de Debye. Cependant, à des températures plus élevées, l'effet anharmonique sur le C_v est supprimé et tend vers la limite de Dulong-Petit. A partir de cette figure, nous pouvons voir que le C_v présente presque la même variation pour les deux composés.

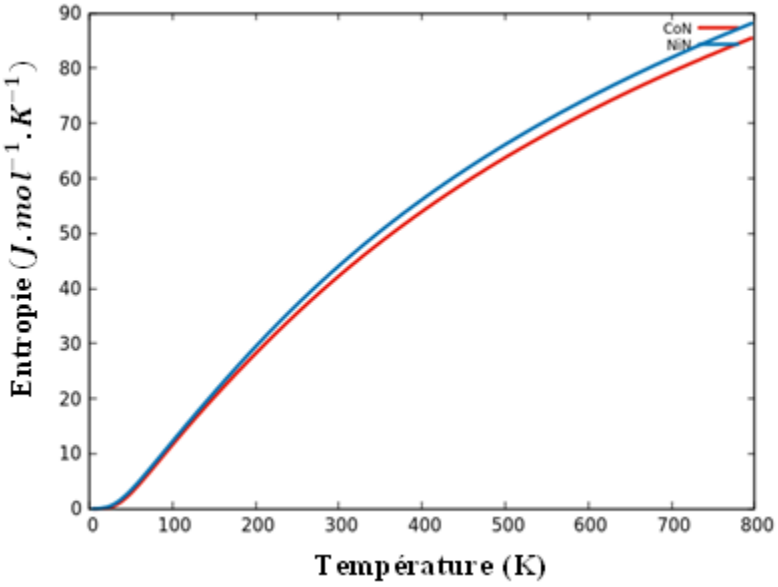


Figure 26: *Variation de l'entropie avec la température pour les TMNs.*

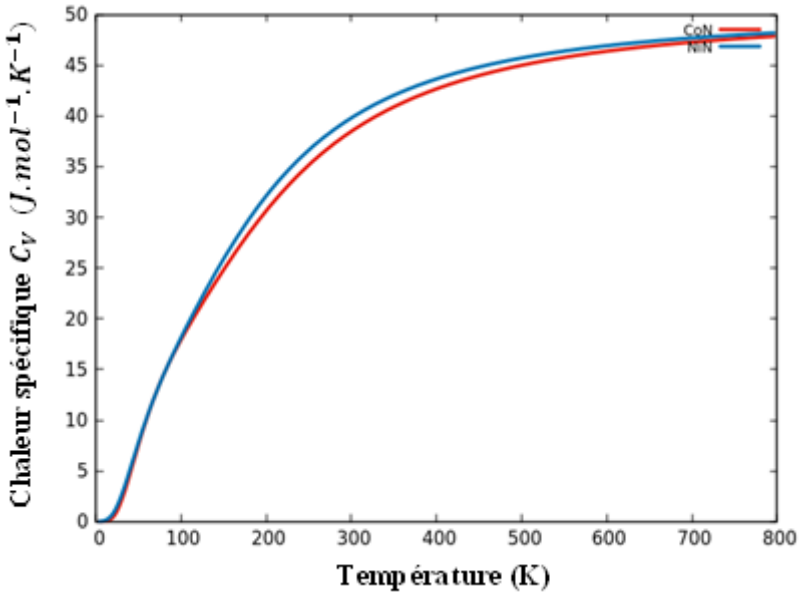


Figure 27: *Variation de la capacité calorifique* (C_v) *avec la température pour* $TMNs$.

4.5. Propriétés thermoélectriques

Les propriétés thermoélectriques des composés $TMNs$ $(TM = Co, Ni)$ sont calculées en utilisant le code BoltzTrap [26] qui est basé sur la théorie de Boltzmann [42]. Les propriétés calculées ont été tracées en fonction du potentiel chimique (μ) dans la plage de $-2eV$ à $2\ eV$ et de la concentration en porteurs dans la plage de $-1{,}5 \times 10^{23} cm^{-3}$ à $1{,}5 \times 10^{23}\ cm^{-3}$, pour trois températures considérées : $300, 600\ et\ 800\ K$. A notre connaissance, comme il n'y a pas de résultats expérimentaux et théoriques disponibles, nous avons comparé nos résultats avec d'autres nitrures de métaux de transition. La grandeur physique la plus importante qui caractérise un bon matériau thermoélectrique est le facteur de mérite ZT défini par la relation suivante :

$$ZT = \frac{(S_e)^2 \sigma T}{\kappa} \qquad (14)$$

Où S_e est le coefficient Seebeck, σ la conductivité électrique, κ la conductivité thermique et T la température absolue. La magnitude $\sigma(S_e)^2$ est appelée facteur de puissance (PF).

Le coefficient de Seebeck est un paramètre important utilisé pour déterminer la capacité d'un matériau à générer la force électromotrice à partir du gradient de température appliqué à travers le matériau, il donne des informations sur l'efficacité des thermocouples. L'efficacité des matériaux thermoélectriques peut être améliorée en augmentant le coefficient Seebeck,

figure de mérite avec une température et une conductivité électrique élevée, une faible conductivité thermique [43].

Les figures 28(a–d) présentent la variation du coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique et de la concentration en porteurs pour les composés $TMNs$. D'après ces chiffres, on peut voir que le Se diminue avec une augmentation de la température en raison de l'augmentation de l'énergie thermique. Cela indique que ces matériaux ont de bonnes performances thermoélectriques [44].

Pour le CoN, la figure 28(a) montre deux pics, qui sont situés aux potentiels chimiques compris entre $-1{,}6$ et $1\,eV$. Les pics négatifs et positifs de Se sont de $-313{,}48$ et $214{,}27\ \mu V.K^{-1}$ à $300\ K$. D'après la figure 28(b), Se atteint la valeur maximale du dopage de type p avec une concentration optimale en porteurs de $1{,}046 \times 10^{23}\ cm^{-3}$.

Pour NiN, la figure 28(c), montre un pic, qui est situé aux potentiels chimiques de $-1{,}95\ eV$. Le pic négatif de Se est de $-359{,}65\ \mu V.K^{-1}$ à $300\ K$. D'après la figure 28(d), la valeur maximale de S_e est obtenue pour le dopage de type p, et la concentration optimale en porteurs est de $1{,}49 \times 10^{23} cm^{-3}$. Les valeurs de Se obtenues pour CoN et NiN sont de $-313{,}48\ \mu V.K^{-1}$ et $-359{,}65\ \mu V.K^{-1}$ à 300 K, ce qui montre que ces matériaux sont des matériaux thermoélectriques de type p. Ces valeurs obtenues sont supérieures à celles obtenues dans [5] pour CrN ($135\ \mu V.K^{-1}$).

Les figures 29(a–d) montrent la variation de la conductivité électrique ($\sigma/\tau, \tau$ temps de relaxation) en fonction du potentiel chimique et de la concentration en porteurs. Pour le CoN, la conductivité électrique est nulle à température ambiante dans le potentiel chimique autour de $-1{,}4\ eV$, au-dessus de cette valeur σ/τ augmente jusqu'à atteindre sa valeur la plus élevée $13{,}09 \times 10^{20} 1/\Omega ms$ à $0{,}769\ eV$ dans la région de type p (voir figure 29(a)). A partir de la figure 29(b), la valeur maximale de σ/τ est obtenue pour le dopage de type n, et la concentration optimale en porteurs est de $0{,}75 \times 10^{23}\ cm^{-3}$ et σ/τ est nul à température ambiante en concentration en porteurs de $-1{,}04 \times 10^{23}\ cm^{-3}$.

Pour NiN, la valeur la plus élevée de σ/τ est de $12{,}988 \times 10^{20}\ 1/\Omega ms$ à $0{,}2393\ eV$ dans la région de type p et on peut voir que σ/τ est nul à température ambiante dans le potentiel chimique de $-1{,}98\ eV$ (voir figure 29(c)). A partir de la figure 29(d), la valeur maximale de σ/τ est obtenue pour le dopage de type n, et la concentration optimale en porteurs est de

$1{,}49 \times 10^{23}\ cm^{-3}$ et σ/τ est nul à température ambiante en concentration de porteurs de $1{,}06 \times 10^{23}\ cm^{-3}$. On remarque que la conductivité électrique présente un petit changement pour chaque composé lorsque la température augmente de 300 à 800 K et aux alentours du niveau de Fermi ont des valeurs élevées de l'ordre de $\sim 10 \times 10^{20}\ 1/\Omega ms$, ce qui indique le bon comportement métallique des $TMNs$.

A partir de ces figures, nous pouvons voir que le σ/τ diminue lorsque la température augmente. Les résultats ont révélé que les composés CoN et NiN ont une conductivité électrique élevée, ce qui en fait de bons matériaux pour les applications thermoélectriques.

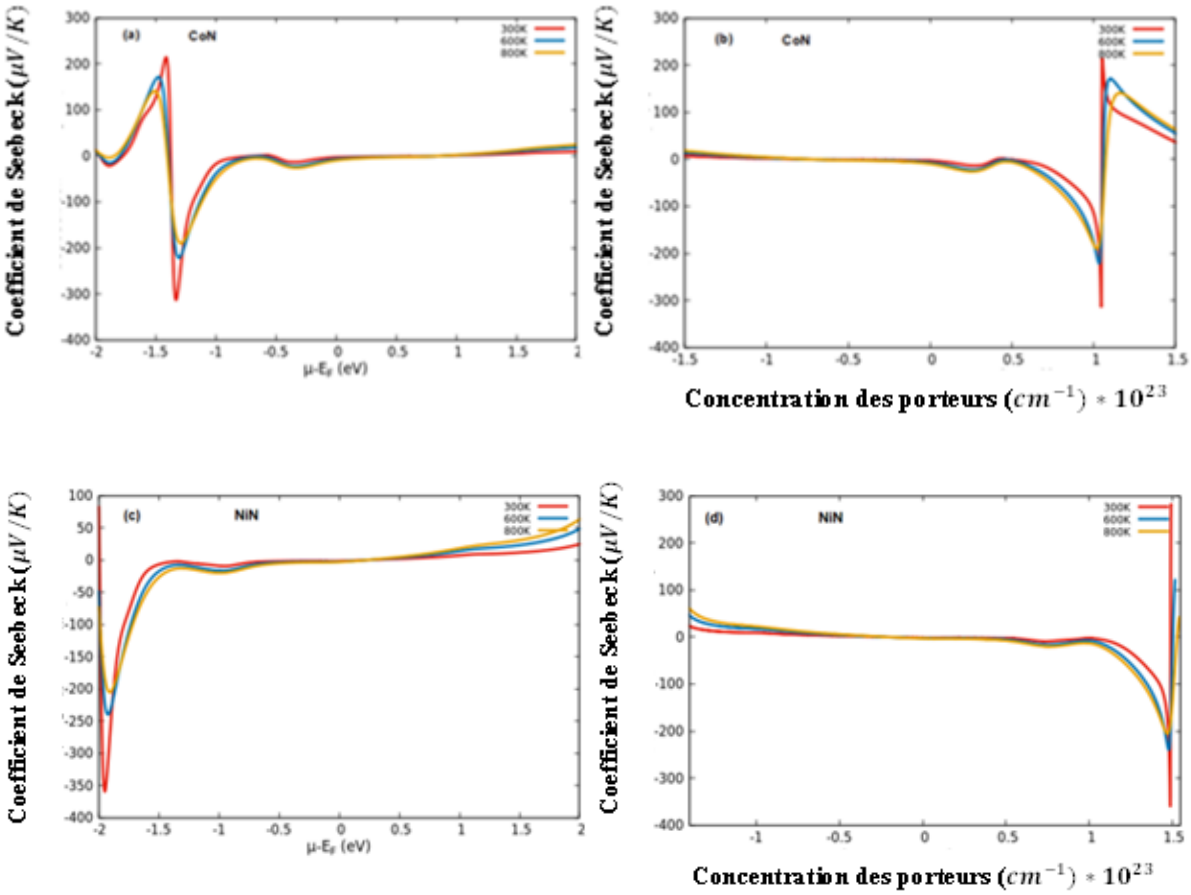


Figure 28: *Variation du coefficient de Seebeck pour les TMNs en fonction du potentiel chimique droit et de la concentration en porteurs gauche.*

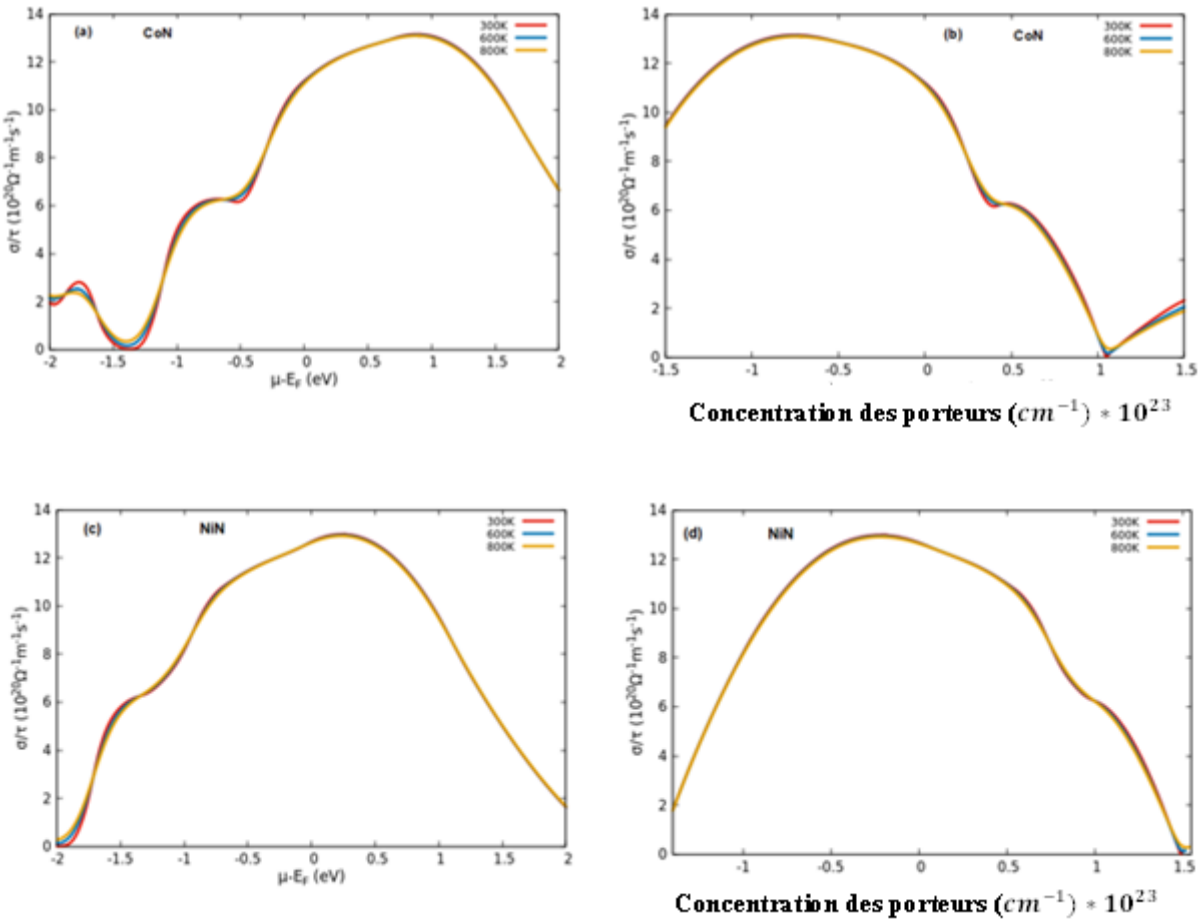


Figure 29: *Variation de la conductivité électrique* (σ/τ) *pour les TMNs en fonction du potentiel chimique droit et de la concentration en porteurs gauche.*

Les figures 30(a–d) montrent le facteur de puissance en fonction du potentiel chimique et de la concentration en porteurs pour les composés $TMNs$ à différentes températures. Pour le CoN, les figures 30(a) et 30(b), montrent l'augmentation du PF de 12.26, 29.13 et 34.75 $\times$ $10^{11}\ Wm^{-1}K^{-2}s^{-1}$ pour $300\ K, 600\ K\ et\ 800\ K$, respectivement. Pour NiN, les figures 30(c) et 30(d), montrent l'augmentation du PF de 12.7, 29.45 et $35.578 \times 10^{11}\ Wm^{-1}K^{-2}s^{-1}$ pour $300\ K$, $600\ K$ et $800\ K$, respectivement. La valeur maximale du facteur de puissance pour le CoN (NiN) est de $34.75 \times 10^{11}\ Wm^{-1}K^{-2}s^{-1}$ $(35.578 \times 10^{11}\ Wm^{-1}K^{-2}s^{-1})$ pour un potentiel chimique négatif à $800K$. Les résultats obtenus montrent que le PF augmente avec une augmentation de la température. Cela indique que ces matériaux ont de bonnes performances thermoélectriques.

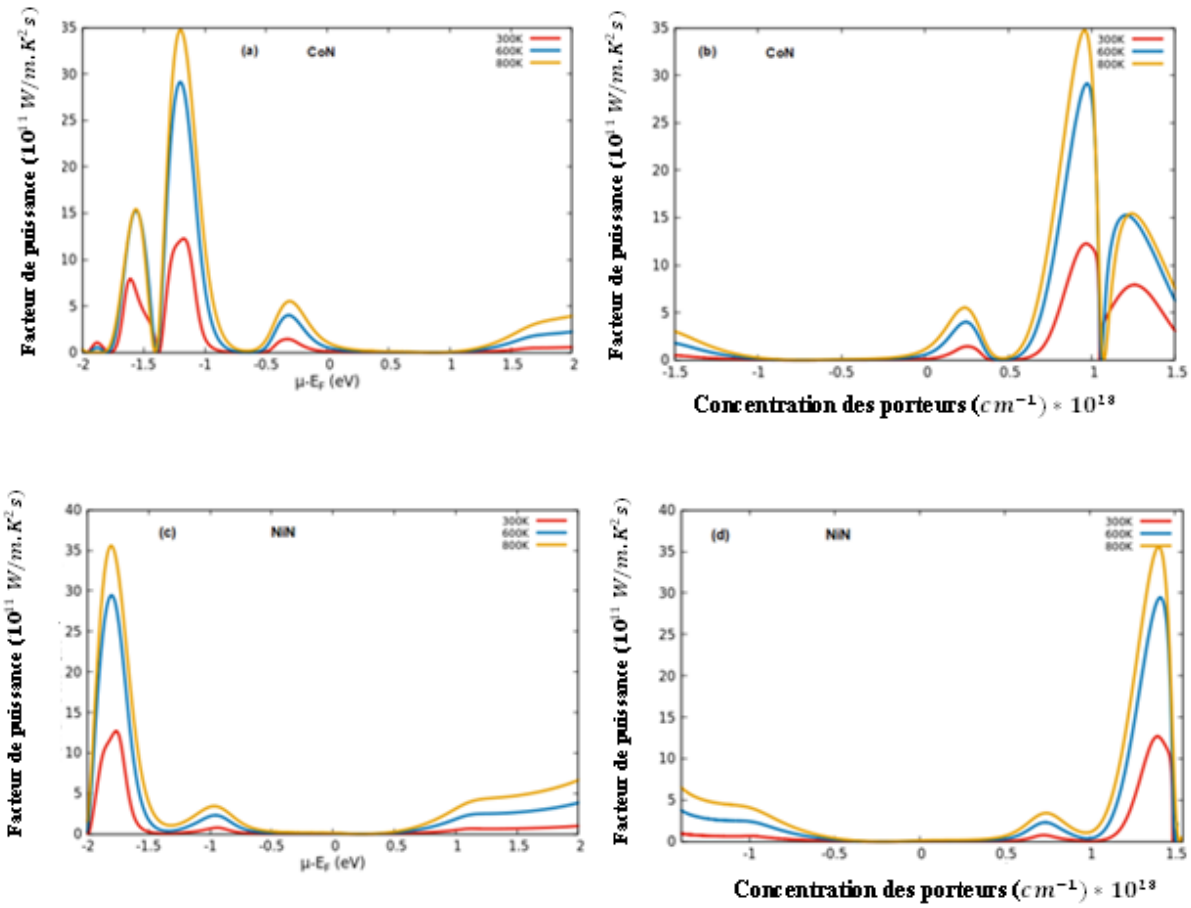


***Figure 30**: Variation du facteur de puissance pour les TMNs en fonction du potentiel chimique droit et de la concentration en porteurs gauche.*

Les figures 31(a–d) montrent la conductivité thermique électronique en fonction du potentiel chimique et de la concentration en porteurs. Pour le CoN, la conductivité thermique présente une variation similaire de la conductivité électrique, devient nulle à température ambiante dans le potentiel chimique autour de $-1.4\ eV$ (voir figure 31(a)).

D'après la figure 31(b), la conductivité thermique électronique est nulle à température ambiante en concentration des porteurs de $1.05 \times 10^{23}\ cm^{-3}$.

Les valeurs optimales de κ/τ sont $96.161 \times 10^{14}\ W/mKs$ ($94.903 \times 10^{14}\ W/mKs$) et $251.56 \times 10^{14}\ W/mKs$ ($247.353 \times 10^{14}\ W/mKs$) pour le CoN (NiN) à $300\ K$ et $800\ K$, respectivement, de sorte que la conductivité thermique augmente rapidement avec une augmentation de température et la température optimale pour obtenir un κ/τ inférieur est de $300\ K$.

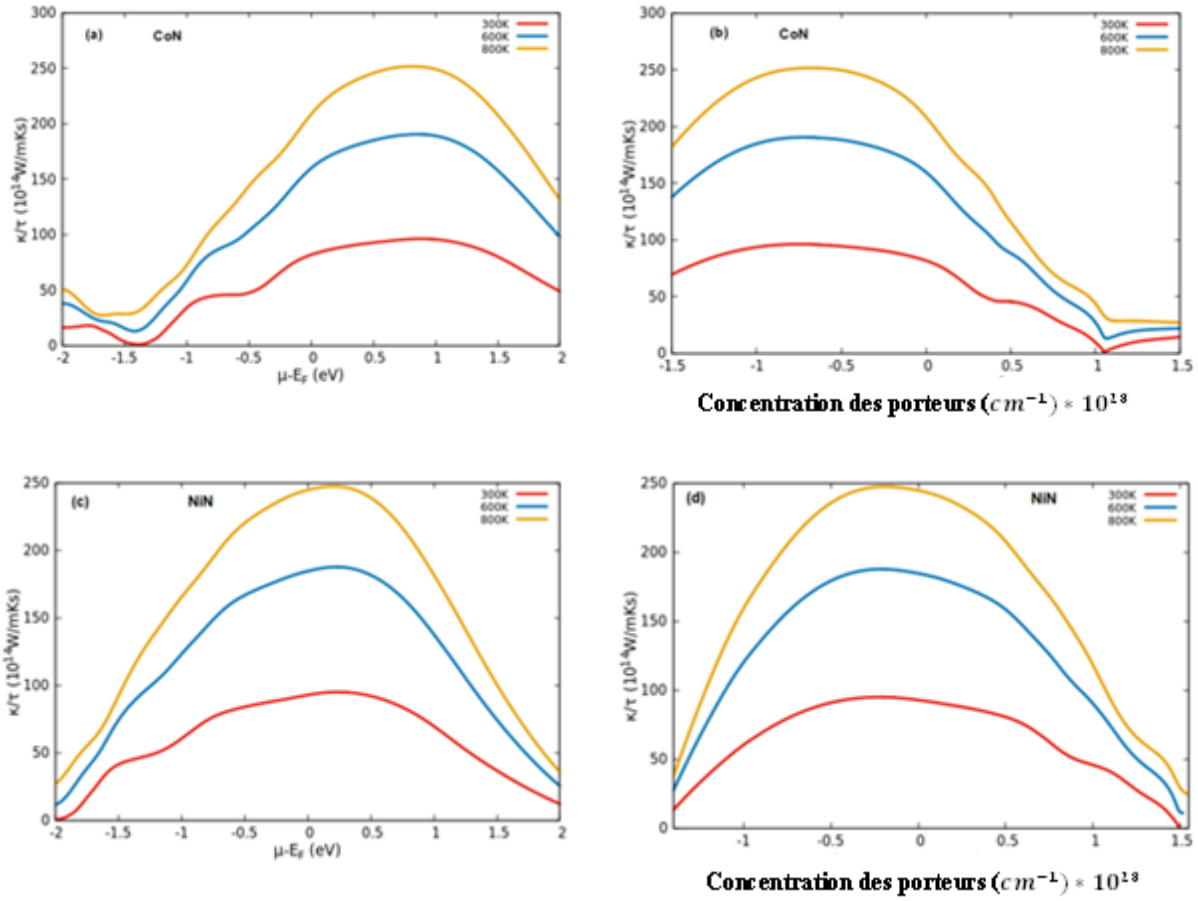


Figure 31: *Variation de la conductivité thermique électronique (κ/τ) pour les TMNs en fonction du potentiel chimique droit et de la concentration en porteurs gauche.*

La figure de mérite sans dimension définit l'efficacité d'un matériau thermoélectrique [45, 46]. C'est un paramètre important utilisé pour prédire la performance des propriétés de transport des matériaux. Les figures 32(a–d) montrent la variation de la figure de mérite en fonction du potentiel chimique et de la concentration en porteurs pour les composés $TMNs$. A partir de ces chiffres, nous pouvons voir que le ZT diminue avec une augmentation de la température. Pour CoN, figures 32(a) et 32(b), les valeurs de ZT diminuent de 0.75, 0.624 et 0.572 pour $300K$, $600\,K$ et $800\,K$, respectivement. Pour NiN, figures 32(c), (d), les valeurs de ZT diminuent de 0.797, 0.67 et 0.61 pour $300\,K$, $600\,K$ et $800\,K$, respectivement.

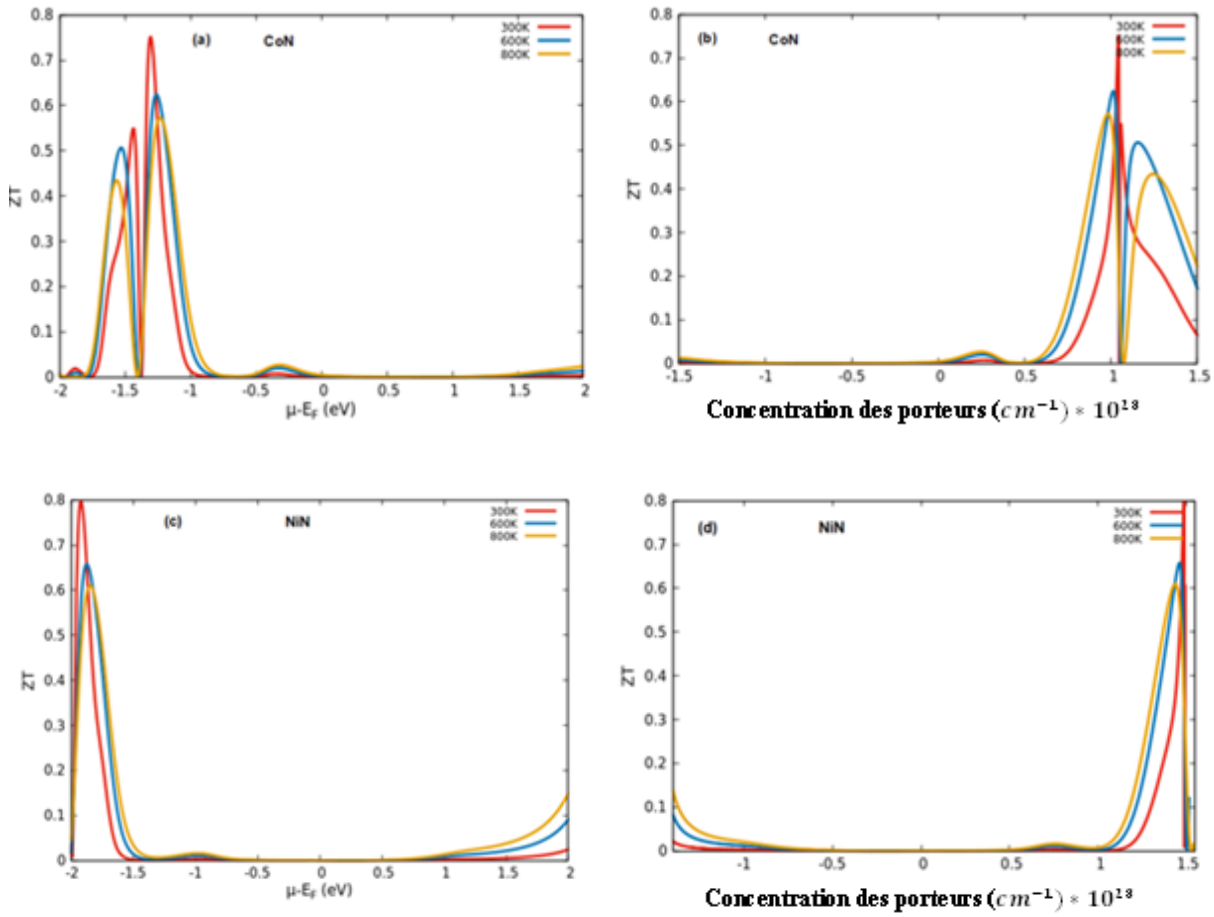


Figure 32: *Variation du facteur de mérite (ZT) pour les TMNs en fonction du potentiel chimique droit et de la concentration en porteurs gauche.*

La figure 33 présente le facteur de mérite en fonction de la température dans la plage de $50\ K$ à $800\ K$ des $TMNs$. A partir de cette figure, on peut noter que le ZT diminue avec l'augmentation de la température de 0,989 (0,994) à $50\ K$ à 0,572 (0,61) à $800\ K$ pour le CoN (NiN) et les valeurs de ZT de NiN sont légèrement supérieures à celles du CoN.

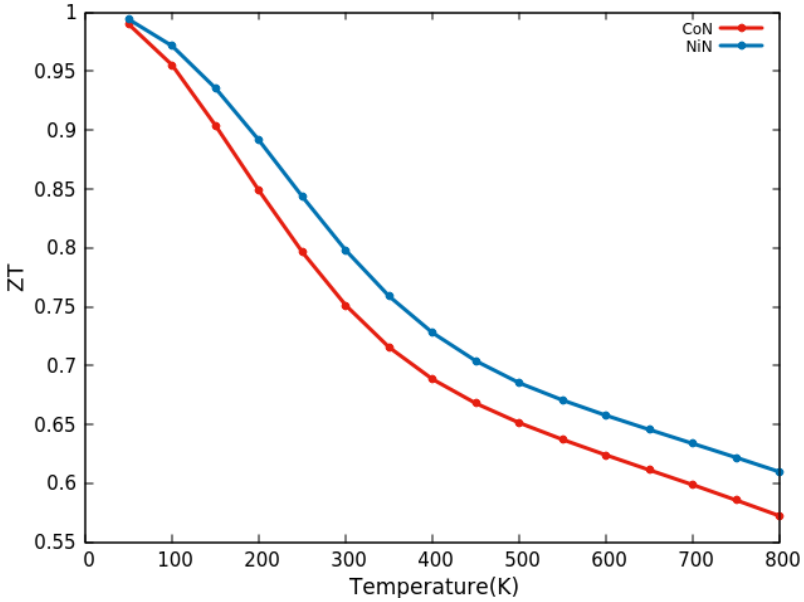


Figure 33: *Variation du facteur de mérite en fonction de la température pour les TMNs.*

5. Conclusion

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés structurelles, électroniques, élastiques, thermodynamiques et thermoélectriques des $TMNs$ ($TM = Co, Ni$) en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur l'approximation du gradient généralisé et la théorie semi-classique du transport de Boltzmann. Les valeurs des constantes élastiques calculées et leurs paramètres dérivés supposent que les $TMNs$ sont ductiles et stables mécaniquement et thermodynamiquement. Les résultats obtenus par QHA montrent que les $TMNs$ conservent leur stabilité mécanique en température. Le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique, le facteur de puissance et la figure de mérite ont été calculés pour décrire les propriétés thermoélectriques des composés $TMNs$. On constate que ces paramètres diminuent avec l'augmentation de la température. La nature métallique et ductile, la valeur de température de fusion élevée, la dureté élevée du CoN et du NiN et une conductivité électrique, un facteur de puissance et une figure élevés à température ambiante, ce qui prédit que les deux composés sont d'excellents candidats pour les matériaux thermoélectriques.

Références

[1] Stampfl C, Mannstadt W, Asahi R and Freeman A J 2001 Phys. Rev. B 63 155106

[2] Prasad S, Durai G, Devaraj D, AlSalhi M S, Theerthagiri J, Arunachalam P, Gurulakshmi M, Raghavender M and Kuppusami P 2018 RSC Adv. 8 8828–35.

[3] Corliss L, Elliott N and Hastings J 1960 Phys. Rev. 117 929.

[4] Sun P, Lin R, Wang Z, Qiu M, Chai Z, Zhang B, Meng H, Tan S, Zhao C and Mai W 2017 Nano Energy 31 432–40.

[5] Eklund P, Kerdsongpanya S and Alling B 2016 J. Mater. Chem. C 4 3905–14.

[6] Saha B, Garbrecht M, Perez-Taborda J A, Fawey M H, Koh Y R, Shakouri A, Martin-Gonzalez M, Hultman L and Sands T D 2017 Appl. Phys. Lett. 110 252104.

[7] Azouaoui A, Benzakour N, Hourmatallah A and Bouslykhane K 2020 J. Supercond. Novel Magn. 33 3113–20.

[8] Amudhavalli A, Manikandan M, Cinthia A J, Rajeswarapalanichamy R and Iyakutti K 2017 Zeitschrift fü r NaturforschungA 72 321–30.

[9] Lukashev P and Lambrecht W R 2004 Phys. Rev. B 70 245205.

[10] Liu Z, Zhou X, Khare S and Gall D 2013 J. Phys. Condens. Matter 26 025404.

[11] Gharavi M Aet al 2018 J. Phys. D: Appl. Phys. 51 355302.

[12] Kerdsongpanya S, Alling B and Eklund P 2012 Phys. Rev. B 86 195140.

[13] Rowe D M 2018 CRC Handbook of Thermoelectrics(Boca Raton, FL: CRC Press)

[14] Zhou Y, Guo W and Li T 2019 Ceram. Int. 45 21062–76.

[15] Shi J, Jiang B, Li C, Yan F, Wang D, Yang C and Wan J 2020 Mater. Chem.Phys. 245 122533.

[16] Giannozzi P et al 2009 J. Phys. Condens. Matter 21 395502.

[17] Giannozzi P et al 2017 J. Phys. Condens. Matter 29 465901.

[18] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 Phys. Rev. Lett. 77 3865.

[19] Vanderbilt D 1990 Phys. Rev. B 41 7892.

[20] Monkhorst H J and Pack J D 1976 Phys. Rev. B 13 5188

[21] Methfessel M and Paxton A 1989 Phys. Rev. B 40 3616.

[22] thermo_pw is an extension of the Quantum ESPRESSO (QE) package. For more information see (https://qeforge.qe)(https://dalcorso.github.io/thermo_pw/).

[23] Voigt W 1928 Lehrbuch der Kristallphysik (Leipzig: Teubner Verlag).

[24] Reuss A 1929 ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik 9 49–58.
[25] Hill R 1952 Proceedings of the Physical Society. Section A 65 349.
[26] Madsen G K and Singh D J 2006 Boltztrap. a code for calculating band-structure dependent quantities Comput. Phys. Commun. 175 67–71.

[27] Shakouri, A. (2011). Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials. Annual Review of Materials Research 41. (p. 13).

[28] D. M. Rowe, Thermoelectrics Handbook: macro to nano. CRC/Taylor & Francis, 2006.

[29] G. S. Nolas, J. Sharp, et H. J. Goldsmid, Thermoelectrics: basic principles and new materials developments. Springer, 2001.
[30] Fischer T H and Almlof J 1992 The Journal of Physical Chemistry 96 9768–74
[31] Murnaghan F 1944 PNAS 30 244
[32] Suzuki K, Kaneko T, Yoshida H, Morita H and Fujimori H 1995 J. Alloys Compd. 224 232–6
[33] Janak J 1977 Phys. Rev. B 16 255
[34] Born M and Huang K 1954 Dynamical Theory of Crystal Lattices(Oxford: Clarendon)
[35] Pugh S 1954 The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 45 823–43
[36] Ravindran P, Fast L, Korzhavyi P A, Johansson B, Wills J and Eriksson O 1998 J. Appl. Phys. 84 4891–904
[37] Baroni S, Giannozzi P and Isaev E 2011 arXiv:1112.4977
[38] Bidai K, Ameri M, Bensaid D, Moulay N-E, Al-Douri Y and Ameri I 2015 Materials Science-Poland 33 649–59
[39] Liqiang Z, Daolian W, Jie T, Wen L, Wei W, Rongjin H and Laifeng L 2014 Rare Metal Materials and Engineering43 1304–7
[40] Takenaka K and Takagi H 2005 Appl. Phys. Lett. 87 261902
[41] Sun Y, Wang C, Wen Y, Chu L, Nie M and Liu F 2010 J. Am. Ceram. Soc. 93 650–3
[42] Allen P 1996 Boltzmann theory and resistivity of metals Kluwer International Series In Engineering And Computer Science 219–50
[43] Haid S, Benstaali W, Abbad A, Bouadjemi B, Bentata S and Aziz Z 2019 Materials Science and Engineering: B 245 68–74
[44] Pakizeh E, Jalilian J and Mohammadi M 2019 Electronic, optical and thermoelectric

properties of fe 2 zrp compound determined via first-principles calculations RSC Adv. 9 25900–11

[45] Takeuchi T 2009 Materials Transactions 873 0908170873

[46] Rabina O, Lin Y-M and Dresselhaus M S 2001 Appl. Phys. Lett. 79 81–3

Chapitre VI: Etude de l'effet de dopage de CrP par Al pour $0 \leq x \leq 1$

Chapitre VI: Etude de l'effet de dopage de CrP par Al pour $0 \leq x \leq 1$

1. Introduction

Les composés demi-métaux ferromagnétiques (HMF) sont des matériaux prometteurs en raison de leurs excellentes propriétés électroniques et magnétiques pour les applications spintroniques. Ces $HMFs$ ont d'abord été découverts par Groot et al. [1] basé sur le calcul de la structure de bande pour les composés Heusler $NiMnSb$ et $PtMnSb$. Après cela, un grand intérêt a été porté à la recherche de nouveaux matériaux demi-métalliques. Le comportement HMF a été trouvé dans divers composés comme les heuslers et les demi-heuslers de formules X_2YZ et XYZ, où X et Y désignent les métaux de transition et Z est un élément de valence sp tel que Si, Ge, Ga, Al, In, As [2–5], les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) et les composés binaires CrM $(M = N, P, As, Sb, Bi)$ [6 –8].

Le phosphure de chrome (CrP) est un matériau important ayant d'excellentes propriétés, telles qu'une résistance élevée à la corrosion, une stabilité élevée, une capacité d'autoréparation et peut être attribué à la formation d'un film passif de phosphure [9]. Pask et al. montrent que CrP est métallique à sa constante d'équilibre et présente une demi - métallicité à la constante de réseau ≥5.48A˚ [10]. Jusqu'à présent, il n'y a pas de résultats expérimentaux trouvés pour confirmer ces résultats théoriques pour CrP.

Ces dernières années, plusieurs études théoriques sur la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans le CrP dopé par différents éléments afin d'estimer la possibilité de leur utilisation dans des applications de spintronique. Rozale et al. ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques de $Cr_{1-x}Ba_xP$ avec $0 \leq x \leq 0{,}75$, et ont trouvé que tous les alliages sont HMF [11]. Ikram Un Nabi et al. sont étudiés CrP dopé par Pt et Rh pour $x = 0{,}125\ et\ 0{,}25$ et ont trouvé le comportement semi-métallique de tous ces composés [12].

De plus, la recherche de nouveaux matériaux à faible coût et respectueux de l'environnement conduit à étudier les propriétés thermoélectriques de ces matériaux et la possibilité de les utiliser dans diverses applications technologiques potentielles telles que la microélectronique, la micro-transformation, l'aérospatiale et les domaines hautes technologies. Les performances de ces matériaux sont caractérisées par le facteur de mérite sans dimension [13-17] :

$ZT = S^2(\sigma)T/(\kappa)$, où T est la température, S est le coefficient de Seebeck, σ et κ sont la conductivité électrique et thermique, respectivement. Les bons matériaux thermoélectriques ont un ZT élevé ($ZT \geq 1$) et peuvent être obtenus lorsque S et σ sont élevés et κ est faible.

Pour réduire la conductivité thermique, de nombreuses approches sont utilisées, telles que les alliages et les effets de dopages, la séparation des phases et la nano-structuration [18]. L'approche prometteuse est le dopage par des impuretés car ces impuretés diffusent les phonons et bloquent le transport des phonons. Ohishi et al. étudié l'effet de la substitution de Mo sur les propriétés TE de $CrSi_2$ ($Cr_{1-x}Mo_xSi_2$), et trouvé les valeurs maximales de ZT est de 0,23 pour $x = 0{,}30$, qui est supérieur à 0,13 pour $CrSi_2$ [19]. Au cours des deux dernières décennies, de grands efforts ont été consacrés à l'amélioration des valeurs ZT dans les super-réseaux [20] et les matériaux en bulk [21] et ont trouvé les matériaux avec des performances tout à fait satisfaisantes comme le Bi_2Te_3, clathrates, skutterudites et les alliages Heusler qui sont des candidats prometteurs pour les dispositifs thermoélectriques en raison de leur structure électronique accordable [22].

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurelles, magnétiques, électroniques et thermoélectriques de $Cr_{1-x}Al_xP$ ($0 \leq x \leq 1$) à l'aide de calculs DFT.

2. Méthodes de calcul

Les calculs de ce travail ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le package $QUANTUM\ ESPRESSO$ [23, 24]. Les énergies d'échange et de corrélation ont été calculées par l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [25]. Les pseudo-potentiels ultra-doux de Vanderbilt [26] ont été utilisés pour décrire les électrons de valence pour Cr ($3d^5 4s^1$), P ($3s^2 3p^3$) et Al ($3s^2 3p^1$). Les intégrations de la zone de Brillouin ont été réalisées en utilisant un maillage $13 \times 13 \times 13$ k-points [27] et ont été réalisées en utilisant un schéma de Methfessel-Paxton [28] avec un paramètre d'étalement de $0{,}01\ Ry$. Les états de Khon-Sham sont étendus dans des ondes planes avec une énergie cinétique de coupure $30\ Ry$ et la densité de charge de coupure est pris 8 fois celle d'énergie cinétique. Nous avons utilisé la théorie semi-classique de Boltzmann sous l'approximation du temps de relaxation constant, telle qu'implémentée dans le code BoltzTrap [29] pour étudier les propriétés thermoélectriques telles que le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et thermique et le facteur de mérite à différentes températures.

3. Résultats et discussions

3.1. Propriétés structurelles

CrP cristallise dans une structure cubique à faces centrées (zinc blende de groupe spatial $F\bar{4}3m,\ N°:\ 216$), dans laquelle l'atome de Cr est positionné en $(0,0,0)$ et P en $(0.25, 0.25, 0.25)$. Pour Al dopé CrP, nous avons considéré $1 \times 1 \times 1$ super-cellule à 2 atomes pour $x = 0\ et\ 1$, $1 \times 1 \times 2$ super-cellule à 8 atomes pour $x = 0.25, 0.5\ et\ 0.75$. Pour déterminer la configuration la plus stable de la structure de zinc blende de CrP, nous avons examiné deux configurations : Ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). Pour cette raison, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume. La variation des énergies totales en fonction du volume est présentée sur la Figure 34 et ajustée par l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [30] afin d'obtenir les propriétés de l'état fondamental telles que la constante de réseau d'équilibre (a_0), le module de bulk (B_0), la dérivée module de bulk (B'), volume d'équilibre (V_0) et énergie totale minimale (E_{min}). Selon la Figure 34, la courbe de configuration FM a une énergie plus faible que NM, ce qui indique que CrP est plus stable dans la configuration FM. Les paramètres structuraux calculés des composés $Cr_{1-x}Al_xP$ dans la configuration la plus stable sont résumés dans le tableau VI.1, ainsi que les résultats expérimentaux disponibles [31] et d'autres résultats théoriques [10,32–36].

Les constantes de réseau optimisées pour $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75\ et\ 1$ sont respectivement de 5.41, 5.44, 5.47, 5.49 et $5.50 A^{\circ}$. Ces valeurs montrent clairement que la constante de réseau augmente avec l'augmentation de la concentration x de Al. Nos résultats obtenus des constantes de réseau d'équilibre pour CrP et AlP sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques disponibles [10, 32] et supérieurs à ceux obtenus dans les références [35, 36]. La même tendance a été obtenue pour le volume d'équilibre et la dérivée module de bulk (B'). La valeur calculée du module de bulk (B_0) de CrP est supérieure à celle de AlP, ce qui indique que CrP est plus compressif que AlP. D'après le tableau 10, l'énergie totale d'équilibre diminue avec l'augmentation des concentrations x de Al. Nos résultats obtenus du module de bulk sont inférieurs à ceux obtenus dans les réfs. [35,36].

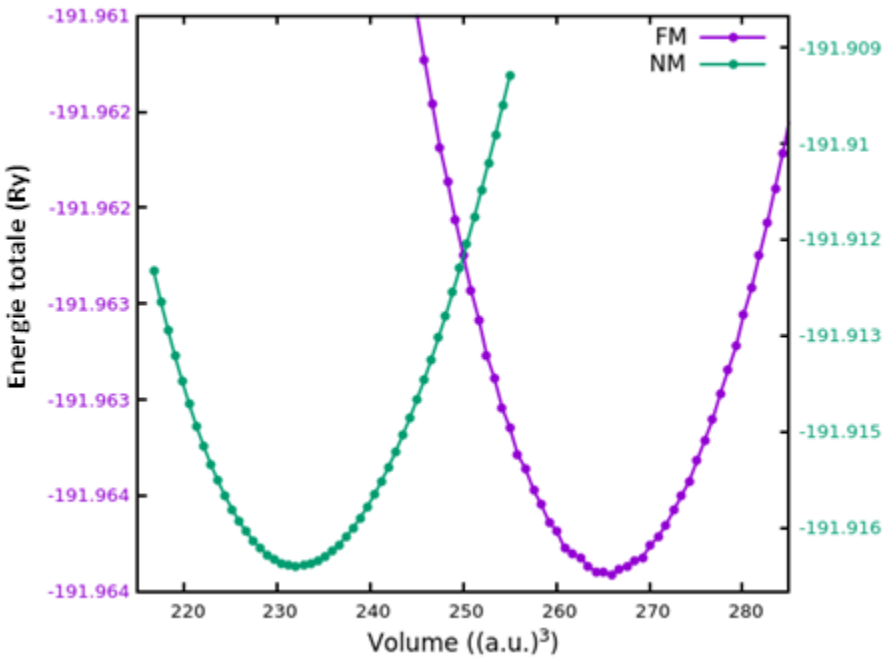


Figure 34: *Énergie totale en fonction du volume de CrP à structure ZB dans les états ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM).*

Tableau 10: *Constante de réseau d'équilibre calculée $a_0(A^0)$, module de bulk $B_0(GPa)$, dérivé du module de bulk B', volume d'équilibre $V_0(A^3)$ et énergie totale d'équilibre $E_{min}(Ry)$ avec FM état de $Cr_{1-x}Al_xP$ $(0 \leq x \leq 1)$.*

Concentrations x	**0.0**	**0.25**	**0.5**	**0.75**	**1.0**
$a_0(A^0)$	**5.41**	**5.44**	**5.47**	**5.49**	**5.50**
[10]	**5.42**	-	-	-	
[32]	-	-	-	-	**5.474**
[33]	**5.45**	-			
[34]	-	-	-	-	**5.507**
[35]	-	-	**5.364**	**5.404**	**5.434**
[36]	**5.12**	-	**5.28**	**5.38**	**5.45**
Exp. [31]	-	-	-	-	**5.47**
B_0	**102.4**	**69.5**	**77.3**	**75.5**	**79.0**
[32]	-	-	-	-	**87.03**
[34]	-	-	-	-	**82.62**
[35]	-	-	**89.8**	**89.4**	**85.5**

[36]	**123.6197**	**-**	**98.19**	**88.78**	**86.86**
Expt. [31]	**-**	**-**	**-**	**-**	**86.00**
B'	**2.55**	**3.36**	**3.29**	**3.79**	**3.82**
[32]	**-**	**-**	**-**	**-**	**4.33**
[34]	**-**	**-**	**-**	**-**	**4.054**
[35]	**-**	**-**	**3.55**	**4.25**	**3.9**
[36]	**3.82887**	**-**	**4.0497**	**3.965**	**4.144**
$V_0(A^3)$	**39.71**	**40.28**	**41.10**	**41.52**	**41.63**
$E_{min}(Ry)$	**-191.963**	**-151.581**	**-111.207**	**-70.837**	**-30.476**

3.2. Propriétés magnétiques et électroniques

Les moments magnétiques totaux et locaux calculés de $Cr_{1-x}Al_xP$ pour chaque concentration x de Al sont représentés dans le tableau 11.

Pour $x = 0{,}5\ et\ 0{,}75$, la valeur obtenue de m_{Cr} et m_{Al} concorde bien avec les résultats théoriques obtenus dans la Réf. [35]. Le moment magnétique total a une valeur d'environ 3,00 μ_B pour tous les composés $Cr_{1-x}Al_xP$ et le moment magnétique du Cr augmente avec l'augmentation de la concentration de Al. A partir de ce tableau, nous pouvons voir que le moment local de Cr est plus petit que les moments magnétiques totaux prédits par la règle de Hund en raison de l'interaction d'échange de pd entre $3d$ de Cr et $3p$ de P. Il montre également que le moment total provient principalement de la contribution de l'atome de Cr, et les petites contributions de Al et P. La valeur négative du moment magnétique de P indiquant que l'interaction antiferromagnétique entre Cr $(3d)$ et P $(3p)$ et la valeur positive du moment magnétique de Al signifie que le l'interaction entre Cr et Al est ferromagnétique.

Tableau 11: *Moments magnétiques totaux et locaux calculés en* (μ_B) *de* $Cr_{1-x}Al_xP$ *avec* $(0 \leq x \leq 1)$.

Concentrations x	**Composés**	$m_{tot}(\mu_B)$	$m_{Cr}(\mu_B)$	$m_{Al}(\mu_B)$	$m_P(\mu_B)$
0	CrP	2.97	2.7398	---	-0.2030
0.25	$Cr_{0.75}Al_{0.25}P$	3.00	2.7484	0.0469	-0.1653

0.5	$Cr_{0.5}Al_{0.5}P$	3.00	2.7525	0.0355	-0.0615
[35]		3.00	2.7011	0.0553	-0.0623
0.75	$Cr_{0.25}Al_{0.75}P$	3.00	2.7610	0.0209	-0.0364
[35]		3.00	2.7163	0.02983	-0.0044
1	AlP	0.00	---	0.00	0.00

Afin de comprendre l'effet de la concentration x, sur la structure électronique, nous avons calculé la densité d'états de spin (DOS) de $Cr_{1-x}Al_xP$ avec $(0 \leq x \leq 1)$ et présenté dans les Figures 35 et 36. Les figures 35(a) et 35(b) présentent la DOS de CrP $(x = 0)$, à la constante de réseau d'équilibre, nous pouvons voir que CrP est métallique, en raison de la densité finie traversant le niveau de Fermi dans le canal de spin minoritaire (Figure 35(a)). Lorsque la constante de réseau $a \geq 5{,}47\ A°$, CrP devient demi- métallique (voir Figure 35(b)). Ce résultat confirme le résultat obtenu dans la référence [10].

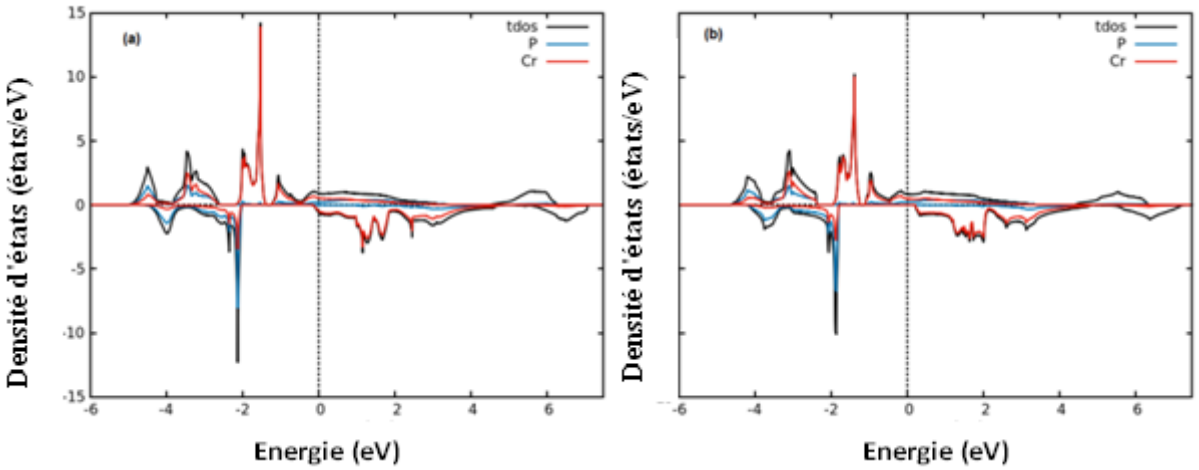


Figure 35: *Densité d'états* (DOS) *du* CrP *en phase ferromagnétique* (FM) *: (a) pour* $a = 5.41\ A°$*, et (b) pour* $a \geq 5.47\ A°$.

Les figues 36(a-c), présentent les DOS de $Cr_{0.75}Al_{0.25}P$, $Cr_{0.5}Al_{0.5}P$ et $Cr_{0.25}Al_{0.75}P$. Ces figures indiquent que ces composés ont un comportement demi-métallique car les bandes de spins majoritaires étant métalliques et les bandes minoritaires étant semi-conductrices. Ces composés possèdent des polarisations de spin à 100 % et ont deux types de bandes interdites, l'une est la bande ferromagnétique demi-métallique (HMF) (E_g) et l'autre est la bande interdite demi-métallique (HM) (E_{HM}). Le gap HMF (E_g) est défini comme la différence

entre le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction. D'autre part, le gap HM (E_{HM}) est défini comme la différence entre le minimum de bande de conduction et le niveau de Fermi.

Pour AlP, sa DOS sur la figure 36(d) est symétrique par rapport à l'axe de l'énergie et montre qu'il a un caractère semi-conducteur avec une bande interdite directe.

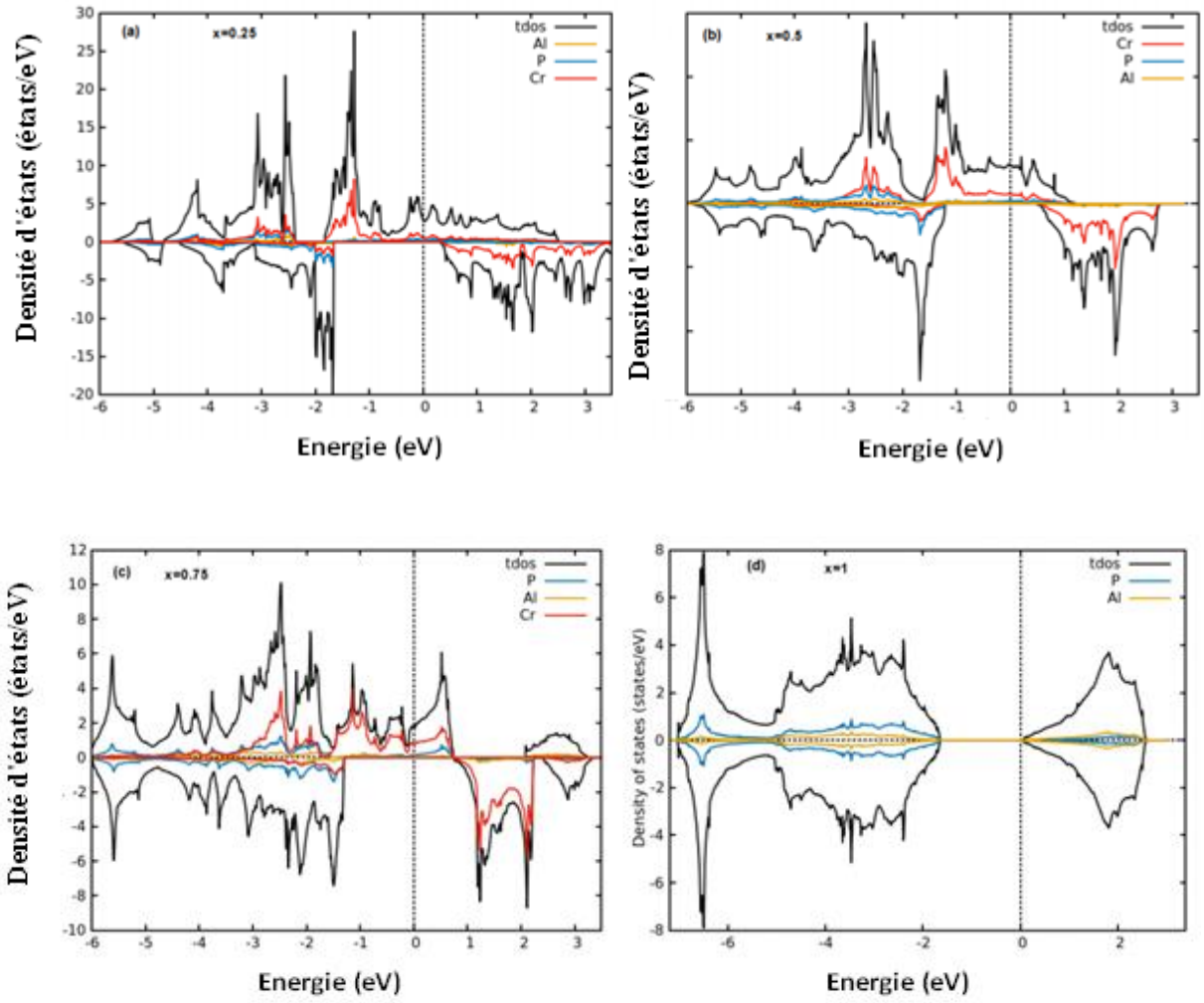


Figure 36: *Densité d'états (DOS) de Al dopé CrP en phase ferromagnétique (FM).*

Les valeurs calculées de gap HMF (E_g) et de gap HM (E_{HM}) sont données dans le tableau 12. Nous montrons que le gap HM (E_{HM}) augmente avec la concentration x. Cette augmentation est due à l'augmentation du paramètre de maille, ce qui conduit au décalage du niveau de Fermi vers la bande de valence. Pour $x = 1$, AlP est un semi-conducteur avec une valeur de bande interdite de 1.67 eV. Les (DOS) totales et partielles des composés $Cr_{1-x}Al_xP$ pour $x = 0.0$ à 0.75, montrent que les liaisons inférieures à $-2\,eV$ sont dues à la forte

hybridation entre les états $3d$ de Cr et $3p$ de P dans les canaux des spins majoritaires et minoritaires . Les liaisons entre $-2\ eV$ et le niveau de Fermi dans les spins majoritaires et les liaisons au-dessus du niveau de Fermi dans les spins minoritaires sont principalement dues au $3d$ de Cr. Alors que pour $x = 1$, les liaisons résultent de l'hybridation de $3p$ de P et $3p$ de Al.

Tableau 12: *Gap HMF* $E_g\,(eV)$ *et gap demi-métallique* $E_{HM}\,(eV)$ *de* $Cr_{1-x}Al_xP$ *pour* $0 \leq x \leq 1$.

Concentrations x	**0**	**0.25**	**0.5**	**0.75**	**1**
$\boldsymbol{E_g(eV)}$	0.00	1.98	1.75	2.00	1.67
$\boldsymbol{E_{HM}(eV)}$	0.00	0.35	0.55	0.73	0.00

3.3. Propriétés thermoélectriques

Pour mieux caractériser les propriétés thermoélectriques de $Cr_{1-x}Al_xP$, nous avons calculé différentes grandeurs thermoélectriques telles que le coefficient Seebeck S, la conductivité thermique électronique κ/τ , la conductivité électrique σ/τ, le facteur de puissance PF, facteur de mérite ZT et capacité thermique massique C en fonction de la température à différentes concentrations x de Al. Les coefficients de transport σ, κ et S en fonction de la température (T) sont définis par les équations suivantes (1-3) [37, 38] :

$$\sigma = \frac{1}{\Omega}\int \Xi_{i,k}\left[\frac{\partial f_0(T,\epsilon)}{\partial \epsilon}\right] d\epsilon \qquad (1)$$

$$\kappa = \frac{1}{e^2\Omega}\int \Xi_{i,k}\left(\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}\right)^2\left[-\frac{\partial f_0(T,\epsilon)}{\partial \epsilon}\right] d\epsilon \qquad (2)$$

$$S_{ij} = E_i(\nabla_j T)^{-1} \qquad (3)$$

Où, Ω est le volume de la maille élémentaire et f_0 est la fonction de distribution de Fermi-Dirac et $\Xi_{(i,k)}$ est le noyau de distribution de transport.

Les résultats obtenus pour les propriétés thermoélectriques de nos composés ne doivent être que des prédictions, car aucun résultat expérimental disponible des propriétés thermoélectriques de ces composés pour la précision et la comparaison. Mais ces calculs peuvent fournir des informations précieuses pour la suite des investigations expérimentales.

Les variations du coefficient Seebeck avec la température sont tracées sur les Figures 37(a-b). Les valeurs négatives de S pour toute la plage de température indiquent que ces matériaux sont des porteurs de charge majoritaires de type n, ce qui signifie que la conduction est due aux électrons. De plus, S diminue avec la température pour $x = 0,\ 0.25,\ 0.5\ et\ 0.75$ et augmente pour $x = 1$, ce qui confirme le comportement semi-conducteur de AlP.

Les valeurs obtenues de S à température ambiante sont $-6, -15, -14.55, -21\ et\ -269\ \mu V/K$ pour $x = 0$ à 1, respectivement. La dépendance linéaire de la température à basse température est le signe d'une promesse potentielle pour les applications de dispositifs thermoélectriques [39].

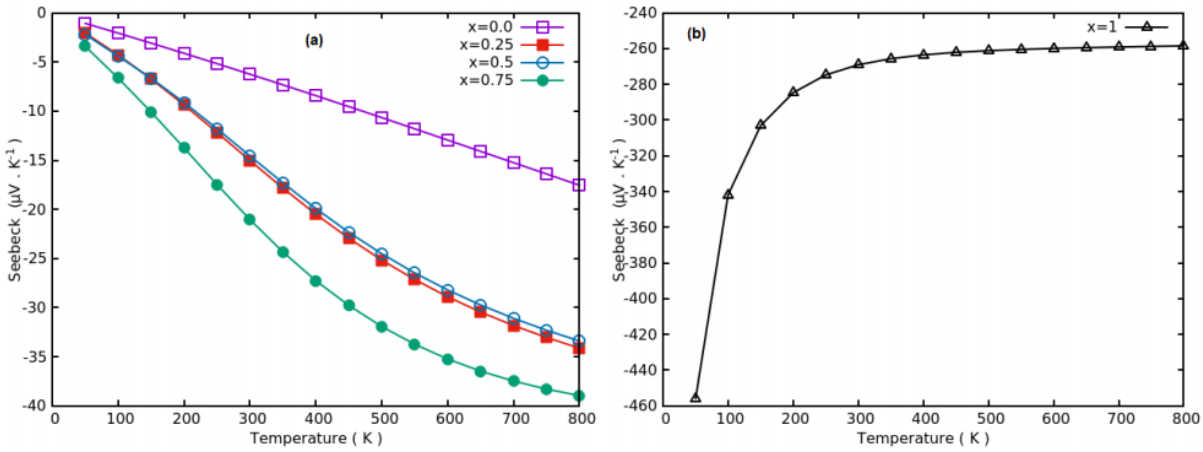


Figure 37: *Coefficient de Seebeck de* $Cr_{1-x}Al_xP$ *pour* $x = 0.0, 0.25, 0.5\ et\ 0.75$ *(a) et* $x = 1$ *(b).*

Dans les figures 38 (a-c), nous avons présenté les variations de conductivité électrique (σ/τ) en fonction de la température de $Cr_{1-x}\,Al_xP$. Elles montrent que σ/τ diminue avec la concentration de Al qui passe de $x = 0$ à 1. La diminution de la conductivité électrique pour $x = 0$ avec la température confirme le comportement métallique du CrP (Figure 38(a)) et pour $x = 1$, augmente avec une augmentation de la température, du fait de l'augmentation du nombre de porteurs, ce qui indique un comportement semi-conducteur de AlP (Figure 38(c)). Les valeurs obtenues de σ/τ à température ambiante sont 7.32×10^{20}, 1.69×10^{20}, 1.75×10^{20} et 1.55×10^{20} et $7.14 \times 10^{17}\ (\Omega ms)^{-1}$ pour $x = 0,\ 0.25,\ 0.5, 0.75\ et\ 1$, respectivement.

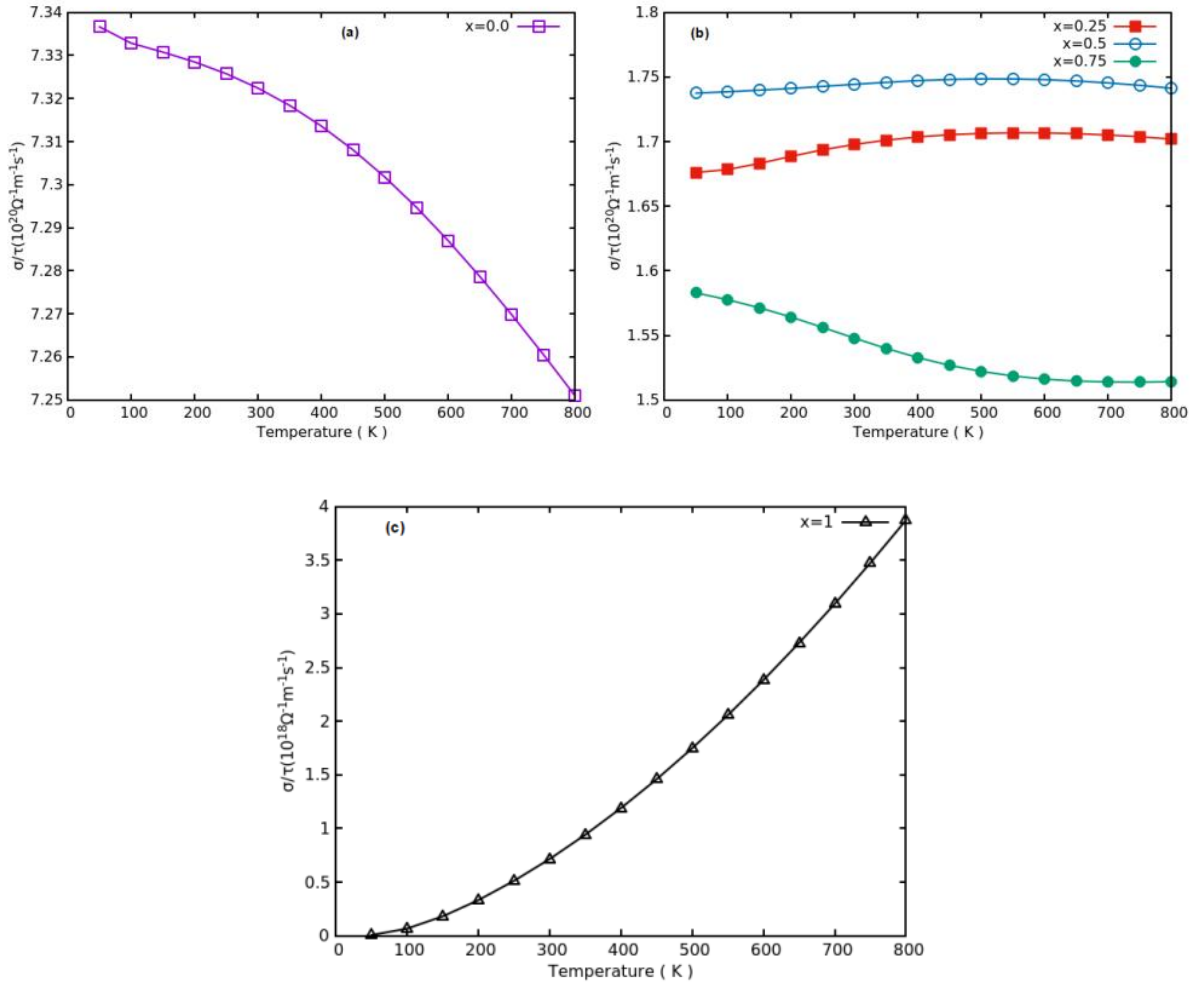


Figure 38: *Conductivité électrique calculée sur le temps de relaxation* (σ / τ) *en fonction de la température de* $Cr_{1-x}\ Al_xP$*: pour* $x = 0$ *(a), pour* $x = 0.25, 0.5\ et\ 0.75$ *(b) et pour* $x = 1$ *(c).*

Le facteur de puissance (PF) est un paramètre important pour l'efficacité des matériaux thermoélectriques et peut être obtenu à partir du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique par l'équation suivante: $PF = S^2\sigma/\tau$. Le grand PF indique plus d'efficacité pour générer ou extraire de la chaleur.

La figure 39 présente les variations du facteur de puissance en fonction de la température. A partir de cette figure, on peut voir que PF augmente avec la température et les composés dopés $Cr_{1-x}Al_xP$ ont des valeurs de PF supérieures à CrP non dopé. Pour $x = 0.25\ et\ 0.5$, PF présente les mêmes variations. Les valeurs obtenues de PF à $800\ K$ sont 2×10^{11}, 1.8×10^{11}, 1.9×10^{11}, 2.2×10^{11} et $2.5 \times 10^{11}\ Wm^{-1}K^{-2}s^{-1}$ pour x passe de 0 à 1, respectivement.

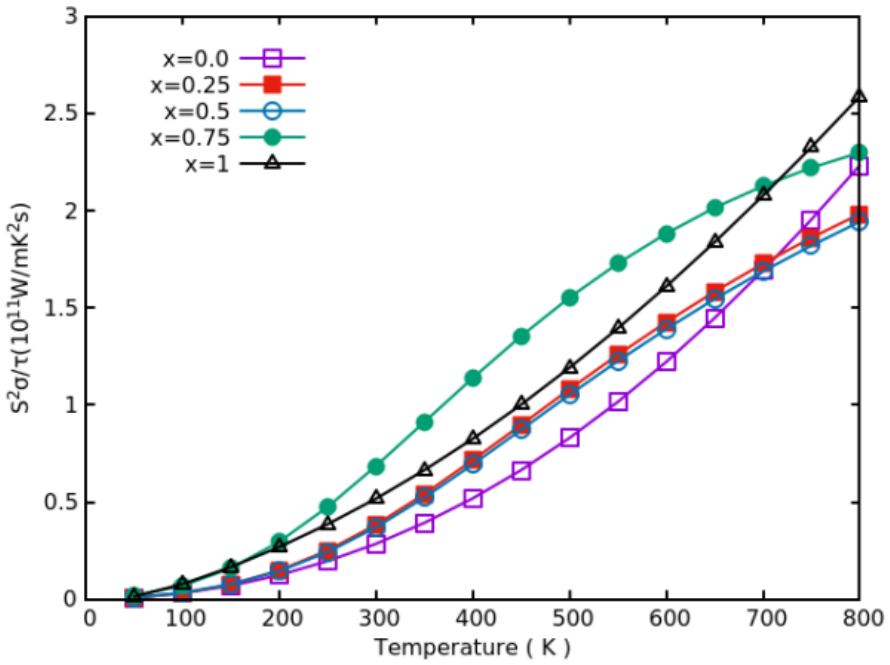


Figure 39: *Facteur de puissance calculé avec facteur de temps de relaxation ($PF = S^2\sigma/\tau$) en fonction de la température de $Cr_{1-x}Al_xP$ pour $0 \leq x \leq 1$.*

Sur la figure 40, nous avons présenté les variations de conductivité thermique en fonction de la température pour $Cr_{1-x}Al_xP$. A partir de cette figure nous montrons que la conductivité thermique augmente avec la température pour toutes les concentrations x de Al, confirmant la loi de Wiedemann-Franz [40], selon laquelle la conductivité thermique est directement proportionnelle à la température, et est donnée par l'équation suivante : $\kappa/\sigma = LT$, où L est le nombre de Lorenz. A température ambiante, les conductivités thermiques sont de 50, 9.6, 9.7, 8, $0.5 \times 10^{14}\ W/Kms$ pour $x = 0$ à 1, respectivement. Le composé AlP $(x = 1)$ a une conductivité thermique inférieure à celle d'autres concentrations et reste constant jusqu'à une température de $600\ K$. De plus, à partir de cette figure, nous montrons que la conductivité thermique diminue avec une augmentation des concentrations x. Aussi, pour $x = 0$, la conductivité thermique augmente linéairement avec la température, ce qui indique l'augmentation des porteurs de charges, due au comportement métallique.

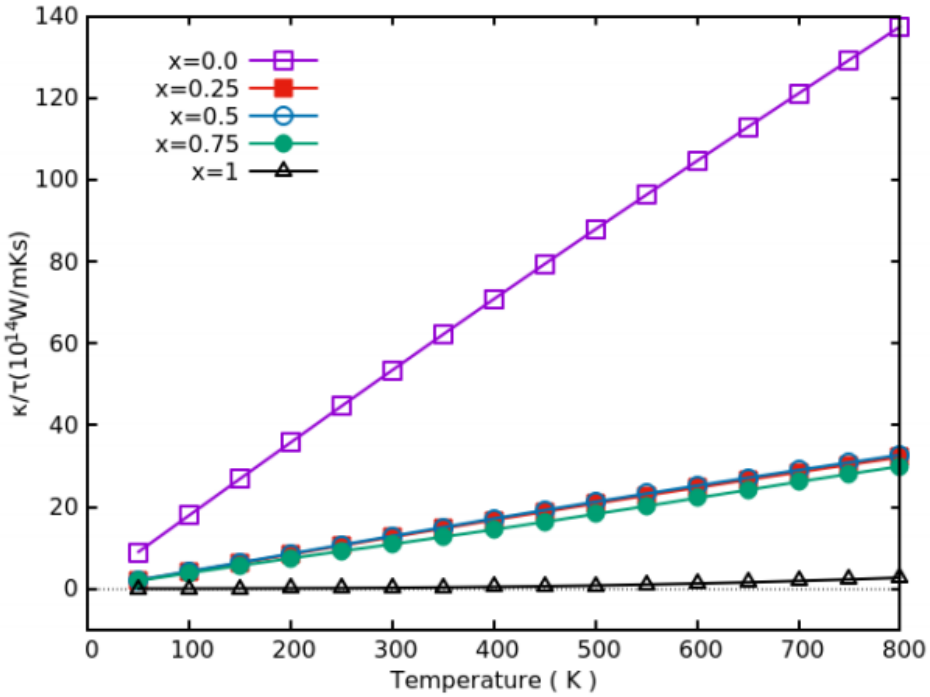


Figure 40: *Conductivité thermique calculée sur le temps de relaxation en fonction de la température pour* $Cr_{1-x}Al_xP$ *pour* $0 \leq x \leq 1$.

Les figues 41(a-b), présentent les variations de la figure de mérite (ZT) avec la température. La figure 41(a) montre que ZT augmente avec la température et la concentration x de Al. L'augmentation de ZT avec la température reste très faible jusqu'à atteindre la valeur maximale de 0.06 à $800K$ pour $x = 0.75$. La valeur très faible de ZT pour $x = 0$, due à la forte augmentation de la conductivité thermique avec la température. Bien que la substitution Al améliore significativement le ZT de CrP, la valeur maximale de ZT est encore bien inférieure à celle des matériaux thermoélectriques actuellement disponibles ($ZT \approx 1$).

Pour $x = 1$ sur la figure 41(b), ZT diminue avec une augmentation de la température de 0.93 à 50 K à 0.77 à 800 K, ces valeurs sont maintenues plus élevées en raison de la conductivité thermique inférieure et de l'augmentation du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique.

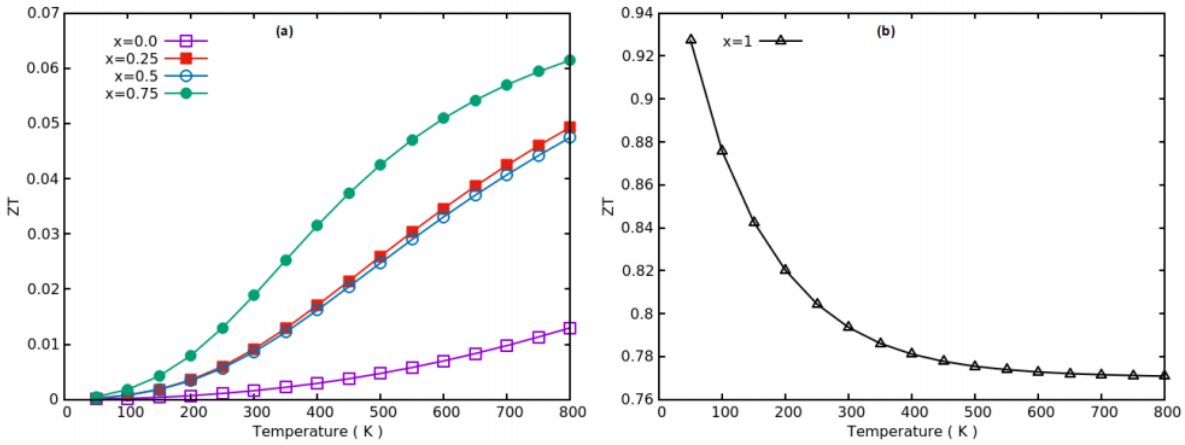


Figure 41: *Facteur de mérite* (ZT) *calculé avec la température de* $Cr_{1-x}Al_xP$ *pour* $0 \leq x \leq 1$.

Il est mentionné que la bande d'énergie est le facteur le plus important dans la conception de nouveaux matériaux utilisés pour la conversion de l'énergie thermoélectrique. La largeur de la bande interdite énergétique est cruciale pour les matériaux thermoélectriques. PF et ZT sont deux paramètres importants utilisés pour prédire les performances des matériaux TE. Les résultats obtenus montrent que le E_{HM} augmente avec la concentration x $(0.25 \leq x \leq 0.75)$. Cette augmentation conduit à une augmentation de ZT et PF.

Dans la figure 42, nous avons présenté les variations de la chaleur spécifique électronique en fonction de la température de $Cr_{1-x}Al_xP$ $(0 \leq x \leq 1)$. Nous avons trouvé que la chaleur spécifique électronique augmente avec la température et diminue avec la concentration x de Al. A partir de cette figure, on peut également voir que la chaleur spécifique électronique présente la même variation pour $x = 0\ et\ 0.25$ et pour $x = 1$ présente une chaleur spécifique plus faible en respectant les autres concentrations.

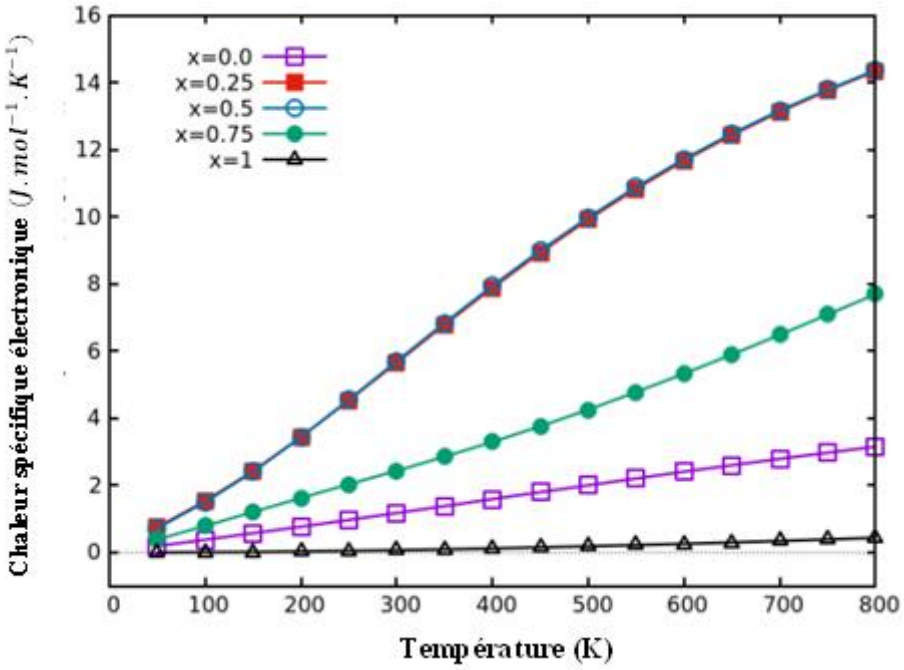


Figure 42: *Chaleur spécifique électronique calculée en fonction de la température de* $Cr_{1-x}Al_xP$ *pour* $0 \leq x \leq 1$.

4. Conclusion

Dans le présent travail, des calculs DFT sont effectués pour étudier les propriétés structurelles, électroniques, magnétiques et thermoélectriques des composés $Cr_{1-x}Al_xP$ $(0 \leq x \leq 1)$. L'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume indique que la CrP est stable en phase FM. La densité d'états (DOS) révèle que $Cr_{1-x}Al_xP$ est métallique pour $x = 0$, semi-métallique ferromagnétique pour $x = 0.25, 0.5, 0.75$ et semi-conducteur pour $x = 1$ avec un bande interdite directe de $1.67\ eV$. Le moment magnétique total calculé de $Cr_{1-x}Al_xP$ se trouve autour de $3\mu_B$ et provient principalement de l'atome de Cr. Nous avons utilisé le code BoltzTrap pour estimer les propriétés thermoélectriques de $Cr_{1-x}Al_xP$ afin de vérifier leur applicabilité dans les dispositifs thermoélectriques. Ces matériaux sont prédits comme des matériaux thermoélectriques de type n avec des valeurs de température ambiante de coefficients Seebeck $-6, -15, -14.55, -21, -269\ \mu V/K$ pour $x = 0$ à 1, respectivement. Par conséquent, le dopage de CrP avec Al a une grande influence sur les propriétés électroniques et thermoélectriques de ces composés.

Références

[1] RA De Groot, FM Mueller, PG Van Engen, and KHJ Buschow. Physical Review Letters, 50(25):2024, 1983.

[2] Nasir Mehmood and Rashid Ahmad. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 31(1):233–239, 2018.

[3] HM Huang, SJ Luo, and YC Xiong. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 438:5–11, 2017.

[4] A Amudhavalli, R Rajeswarapalanichamy, and K Iyakutti. Computational Materials Science, 148:87–103, 2018.

[5] Nasir Mehmood and Rashid Ahmad. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 31(3):879–888, 2018.

[6] Ming Zhang, Haining Hu, Guodong Liu, Yuting Cui, Zhuhong Liu, Jianli Wang, Guangheng Wu, Xixiang Zhang, Liqin Yan, Heyan Liu, et al. Journal of Physics: Condensed Matter, 15(29):5017, 2003.

[7] A Azouaoui, N Benzakour, A Hourmatallah, and K Bouslykhane. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 33(10):3113–3120, 2020.

[8] A Azouaoui, N Benzakour, A Hourmatallah, K Bouslykhane, et al. Solid State Communications, 323:114101, 2021.

[9] Zhixiang Zeng, Aimin Liang, and Junyan Zhang. Electrochimica acta, 53(24):7344–7349, 2008.

[10] JE Pask, LH Yang, CY Fong, WE Pickett, and S Dag. Physical review B, 67(22):224420, 2003.

[11] A Bouabca, H Rozale, A Amar, XT Wang, A Sayade, and A Lakdja. Chinese Journal of Physics, 54(4):489–494, 2016.

[12] Ikram Un Nabi Lone, M Mohamed Sheik Sirajuddeen, and S Rubab. Materials Chemistry and Physics, 230:151–161, 2019.

[13] Christian Stiewe, Luca Bertini, Muhammet Toprak, Mogens Christensen, Dieter Platzek, Simon Williams, Carlo Gatti, Eckhard Müller, Bo B Iversen, Mamoun Muhammed, et al. Journal of Applied Physics, 97(4):044317, 2005.

[14] Jesse Maassen and Mark Lundstrom. Applied Physics Letters, 102(9):093103, 2013.

[15] Joachim Barth, Gerhard H Fecher, Benjamin Balke, Siham Ouardi, Tanja Graf, Claudia Felser, Andrey Shkabko, Anke Weidenkaff, Peter Klaer, Hans J Elmers, et al. Physical Review B, 81(6):064404, 2010.

[16] C Sevik and T Çağın. Physical Review B, 82(4):045202, 2010.

[17] C Sevik and T Çağın. Journal of Applied Physics, 109(12):123712, 2011.

[18] Hao Zhang, Yumei Wang, Lihong Huang, Shuo Chen, Heshab Dahal, Dezhi Wang, and Zhifeng Ren. Journal of Al loys and Compounds, 654:321–326, 2016.

[19] Yuji Ohishi, Afiqa Mohamad, Yoshinobu Miyazaki, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, and Shinsuke Yamanaka. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 87:153–157, 2015.

[20] TC Harman, PJ Taylor, MP Walsh, and BE LaForge. science, 297(5590):2229–2232, 2002.

[21] Kuei Fang Hsu, Sim Loo, Fu Guo, Wei Chen, Jeffrey S Dyck, Ctirad Uher, Tim Hogan, EK Polychroniadis, and Mercouri G Kanatzidis. Science, 303(5659):818–821, 2004.

[22] Tahir Mohiuddin Bhat, Shakeel Ahmad Khandy, Saleem Yousuf, Idris Hamid Bhat, and Dinesh C Gupta. In AIP Conference Proceedings, volume 1832, page 110007. AIP Publishing LLC, 2017.

[23] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, et al. Journal of physics: Condensed matter, 21(39):395502, 2009.

[24] Paolo Giannozzi, Oliviero Andreussi, Thomas Brumme, Oana Bunau, M Buongiorno Nardelli, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Matteo Cococcioni, et al. Journal of Physics: Condensed Matter, 29(46):465901, 2017.

[25] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Physical review letters, 77(18):3865, 1996.

[26] David Vanderbilt. Physical review B, 41(11):7892, 1990.

[27] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Physical review B, 13(12):5188, 1976.

[28] MPAT Methfessel and AT Paxton. Physical Review B, 40(6):3616, 1989.

[29] Georg KH Madsen and David J Singh. Boltztrap. a code for calculating band-structure dependent quantities. Computer Physics Communications, 175(1):67–71, 2006.

[30] FD Murnaghan. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 30(9):244, 1944.

[31] KH Hellwege and O Madelung. Landolt-Bornstein New Series, Group III, 22(2019):9, 1987.

[32] Bendouma Doumi, Allel Mokaddem, Mustapha Ishak-Boushaki, and Djillali Bensaid. Materials Science in Semiconductor Processing, 32:166–171, 2015.

[33] M Shirai, K Ikeuchi, H Taguchi, and H Akinaga. Journal of superconductivity, 16(1):27–29, 2003.

[34] F Annane, H Meradji, S Ghemid, and F El Haj Hassan. Computational Materials Science, 50(2):274–278, 2010.

[35] Y Saeed, A Shaukat, S Nazir, N Ikram, and Ali Hussain Reshak. Journal of Solid State Chemistry, 183(1):242–249, 2010.

[36] M Merabet, D Rached, S Benalia, AH Reshak, N Bettahar, H Righi, H Baltache, F Soyalp, and M Labair. Superlattices and Microstructures, 65:195–205, 2014.

[37] Saleem Yousuf and Dinesh C Gupta. Indian Journal of Physics, 91(1):33–41, 2017.

[38] Tahir Mohiuddin Bhat and Dinesh C Gupta. RSC Advances, 6(83):80302–80309, 2016.

[39] Vinit Sharma, AK Solanki, and Arti Kashyap. Journal of magnetism and magnetic materials, 322(19):2922–2928, 2010.

[40] Wing Chee So, Sotaro Kita, and Susan Goldin-Meadow. Cognitive science, 33(1):115–125, 2009.

Chapitre VII : Etude des propriétés de l'anti-pérovskite Ni_4N

Chapitre VII : Etude des propriétés de l'anti-pérovskite Ni_4N

5. Introduction

Les tétra-nitrures des métaux de transitions TM_4N (Mn_4N, Fe_4N, Co_4N et Ni_4N) ont été largement étudiés en raison de leurs applications industrielles possibles dans de nombreux domaines, notamment l'enregistrement magnétique [1,2], les contacts à injection de spin dans les dispositifs de spintronique [3,4] et des matériaux absorbant les micro-ondes [5].

La plupart des TM_4N cristallisent dans une structure anti-pérovskite. Le prototype est le $\gamma - Fe_4N$ cubique, les métaux de transition (TM) sont disposés dans la structure fcc et l'atome d'azote (N) occupe le centre du cube.

Il a été démontré que les tétra- nitrures de métaux de transitions possèdent une large gamme de propriétés magnétiques avec une accordable entre différents types de magnétisme [6]. Fe_4N est un nitrure ferromagnétique à très forte aimantation [7] et Mn_4N est un composé ferrimagnétique à faible moment magnétique et à haute température de Curie ($T_C = 738K$) [8,9]. Ces deux nitrures de métaux de transition ont été largement explorés expérimentalement et théoriquement.

Ni_4N a été synthétisé pour la première fois par Terao et Berghezan sous forme de couches minces [10] et montre que le système $Ni - N$ présente différents états de phase suite au processus de nitruration. Terao et Berghezan ont constaté que le processus de nitruration se déroule comme suit : le début de la nitruration du réseau cubique de nickel (Ni_4N) se dilate considérablement ($de\ a = 3{,}52\ A^{\circ}$ à $a = 3{,}72\ A^{\circ}$). Puis, au fur et à mesure que la nitruration continue la forme cubique disparaît et qu'elle termine la nitruration on obtient la forme hexagonale Ni_3N seule ($a = 2{,}660\ A^{\circ}$; $c = 4{,}304\ A^{\circ}$: $c/a = 1{,}618$) [10–12].

De plus, Terao dans Réf.[13] ont observé deux formes de Ni_4N : l'une est cubique ($I - Ni_4N$) et a une cellule cubique à faces centrées (fcc) conventionnelle avec un atome de N au centre. L'autre est tétragonale ($II - Ni_4N$) dérivée de la forme cubique de ($I - Ni_4N$) en joignant les réseaux élémentaires après contraction selon l'axe c.

Hemzalová et al. dans Réf. [14] ont été calculé les paramètres structurels ainsi que les propriétés élastiques et électroniques de huit allotropies de Ni_4N en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans cette étude, Hemzalová et al. montrent que le $FM\ \alpha - Ni_4N$

de structure cubique (symbole de Pearson $cP5$, groupe spatial $Pm\bar{3}m$ ($N°: 221$)) est la structure la plus stable.

Dans une publication précédente [15], Yang et al. fournir une compréhension fondamentale du transport dépendant du spin dans une étude des premiers principes des structures électroniques, des propriétés magnétiques et de l'effet tunnel de magnétorésistance (TMR) d'une série de jonctions tunnel magnétiques à base de nitrure ferromagnétique M_4N ($M = Fe, Co, Ni$) (MTJ). Dans cette étude, Yang montre que la TMR du $Fe_4N/MgO/Fe_4N$ MTJ peut maintenir jusqu'à près de 2000% dans le biais de $11\,mV$ et une anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA) est observée dans le système périodique Fe_4N/MgO, ce qui est utile pour la conception de dispositifs spintroniques basés sur MTJ.

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés structurelles, électroniques, magnétiques, élastiques et thermodynamiques du Ni_4N en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le package $Quantum\ ESPRESSO$. Les données obtenues à partir des calculs DFT sont utilisées dans la simulation $Monte\ Carlo$ avec le modèle d'Ising pour étudier l'aimantation thermique (M), la susceptibilité magnétique (χ) et calculer les exposants critiques associés à χ et M et la température critique (T_C).

6. Méthodes de calcul

Ni_4N cristallise dans une structure anti-pérovskite cubique simple avec le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ ($n°221$). Les atomes Ni sont disposés dans la structure cubique à faces centrées (fcc) et les atomes N occupent les positions centrales du corps des cellules $Ni\ fcc$. L'insertion d'atomes N conduit à deux sites cristallographiques de Ni équivalents : le coin Ni (Nic) aux positions 1a $(0,0,0)$ et le centre de face Ni (Nif) aux positions $3d$ $(0{,}5,0{,}5,0)$, $(0{,}5,0,0{,}5)$ et $(0,0{,}5,0{,}5)$. La structure de Ni_4N est rapportée sur la figure 43.

Nos calculs dans le présent travail sont basés sur l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le package $QUANTUM\ ESPRESSO$ [16,17]. Le package thermo −pw [18] a été utilisé pour étudier les propriétés élastiques et thermodynamiques. Les énergies d'échange et de corrélation ont été calculées par l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant la fonctionnelle corrigée du gradient de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [19]. Les pseudo-potentiels ultra-doux de Vanderbilt [20] ont été utilisés pour traiter les électrons de valence pour Ni ($3d^8 4s^2$) et $N(2s^2 2p^3)$. L'énergie de coupure de

l'onde plane est de $520\ eV$ et la densité de charge de coupure est maintenue à 8 fois celle d'énergie cinétique de coupure. Le schéma de Monkhorst-Pack [21] avec une grille spéciale de k points de $8 \times 8 \times 8$ et $8 \times 8 \times 1$ est utilisé pour échantillonner la zone de Brillouin pour le Ni_4N en bulk et la surface Ni_4N avec une super-cellule $2 \times 2 \times 1$, respectivement. L'intégration de la zone de Brillouin a été effectuée en utilisant un étalement de Methfessel-Paxton [22] de $0.01\ Ry$. Nous avons modélisé la surface en utilisant un espace vide de $15\ A^{\circ}$ pour éviter les interactions entre deux surfaces consécutives.

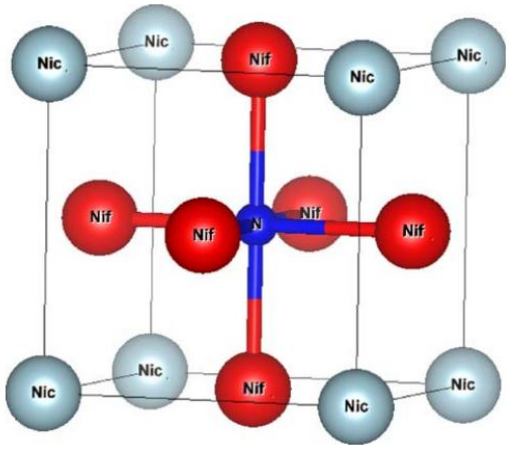


Figure 43: *La structure pérovskite du composé Ni_4N. Les atomes Nif au centre des faces et les atomes Nic aux sommets et l'atome N se situent au centre du corps.*

7. Résultats et discussions

7.1. Propriétés structurelles et magnétiques

Nous avons déterminé les propriétés structurelles à partir du calcul de l'énergie de l'état fondamental en fonction du paramètre de maille autour de l'équilibre pour trois configurations magnétiques : Ferromagnétique (FM) $(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow)$, tous les spins sont en haut et parallèles, ferrimagnétique (FIM) $(\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow)$, un atome au coin Nic avec le spin up et trois atomes au Nif face centrée avec le spin down et la configuration non magnétique (NM). Les variations de l'énergie totale avec le volume, en utilisant l'approche GGA pour ces trois configurations, sont présentées dans la figure 44. Les paramètres du réseau d'équilibre sont obtenus en ajustant les énergies totales en fonction du volume, en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [29]. Les résultats obtenus des paramètres de réseau, de l'énergie totale, des moments magnétiques totaux et locaux de chaque configuration et de l'énergie de cohésion sont résumés dans le tableau 13, ainsi que les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Les valeurs du paramètre de réseau sont de $3{,}73A^{\circ}, 3{,}75A^{\circ}$ et $3{,}725A^{\circ}$ dans les configurations FM, FIM et NM, respectivement. Les paramètres de réseau calculés montrent un bon accord avec les calculs précédents de la littérature [14,31–33] et inférieurs à la valeur expérimentale rapportée dans la réf. [34]. Les variations des courbes d'énergie totale de la figure 44 du Ni_4N montrent que le composé dans la configuration FM semble avoir l'énergie minimale ce qui suggère qu'il s'agit de la configuration la plus stable que les autres. Ce résultat est en accord avec celui rapporté dans les Réf. [14,32].

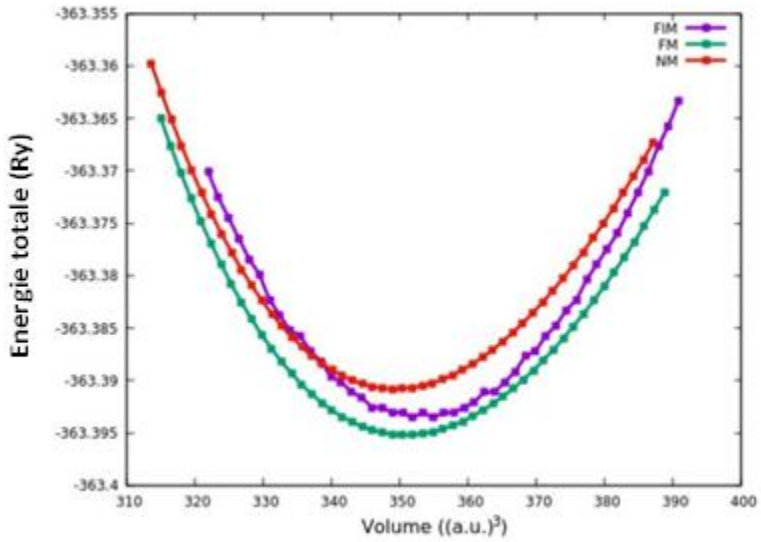


Figure 44: *Énergie totale en fonction du volume du composé* Ni_4N.

Les valeurs des moments magnétiques totaux et locaux en magnétons de Bohr (μ_B) par unité de formule de Ni_4N sont répertoriées dans le tableau 13. Les résultats obtenus montrent que les moments magnétiques dans les deux configurations FM et FIM sont presque égaux et s'accordent assez bien avec les résultats rapportés précédemment dans les réfs [31,33]. Les valeurs obtenues des moments magnétiques pour Ni_4N (001) sont également répertoriées dans le tableau 13. Nous pouvons voir que les valeurs de μ pour les atomes de Ni à la surface se trouvent supérieures à celles du volume.

Le moment total par unité de formule pour le système Ni_4N peut être exprimé théoriquement par l'équation suivante :

$$\mu_{tot} = \mu_{Ni_c} + 3\mu_{Ni_f} \qquad (1)$$

Pour prédire la stabilité structurelle, nous avons calculé l'énergie de cohésion du composé Ni_4N. L'énergie de cohésion E_{coh} par unité atomique peut être exprimée par l'équation suivante [14] :

$$E_{coh} = \frac{4E_{bulk}^{Ni} + E_{bulk}^{N} - E_{bulk}^{Ni4N}}{5} \qquad (2)$$

Où E_{bulk}^{Ni4N} est l'énergie totale en bulk de Ni_4N, E_{bulk}^{Ni} est l'énergie totale du métal pur Ni dans la structure fcc et E_{bulk}^{N} est l'énergie totale du gaz N_2 avec la longueur obtenue de la distance interatomique $N-N$ est de 1,11 A°, en bon accord avec la valeur obtenue dans Réf. [32], au paramètre de maille d'équilibre.

Le calcul des énergies de cohésion est présenté dans le Tableau 13. Les valeurs des énergies de cohésion dans toutes les configurations sont négatives, les mêmes résultats se retrouvent dans la Réf. [35], ce qui indique que le composé Ni_4N est métastable.

***Tableau 13**: Configuration, paramètres de maille a (A°), énergie totale (Ry), moment magnétique total et local (en μ_B) et énergie de cohésion (E_{coh}) par unité de formule (en meV).*

$configuration$	$a\ (A^{\circ})$	$Energie\ total\ (Ry)$	μ_{Nic}	μ_{Nif}	μ_{tot}	$E_{coh}(meV)$
FM (↑↑↑↑)	3.73	−363.3952	0.68	0.35	1.81	−116.7
[30]	3.73					
[31]	3.73				1.49	−210
[32]	3.739					−470
$\alpha - Ni_4N$ [14]	3.73			0.396		48
FIM (↑↓↓↓)	3.739	−363.3929	0.73	0.36	1.83	−124.3
[33]	3.732		0.68	0.30	1.57	
NM	3.725	−363.3918				−76.7
[31]	3.73					
[32]	3.733					−509
$Exp.$ [34]	3.77					
Ni_4N (001)			0.79	0.45	2.47	–

7.2. Propriétés électroniques

Nous avons calculé la structure de bande et la densité d'état totale et partielle du composé Ni_4N dans les configurations FM et FIM. Les structures de bandes polarisées en spin le long des directions à haute symétrie et les densités totales d'états (DOS) des deux configurations sont calculées aux paramètres de réseau d'équilibre, avec l'approche GGA, et elles sont illustrées sur les figures 45-48. Le niveau de Fermi (E_F) est réglé sur zéro énergie. D'après

l'analyse des figures, on peut voir que certaines bandes traversent le niveau de Fermi ce qui indique le comportement métallique du composé Ni_4N .

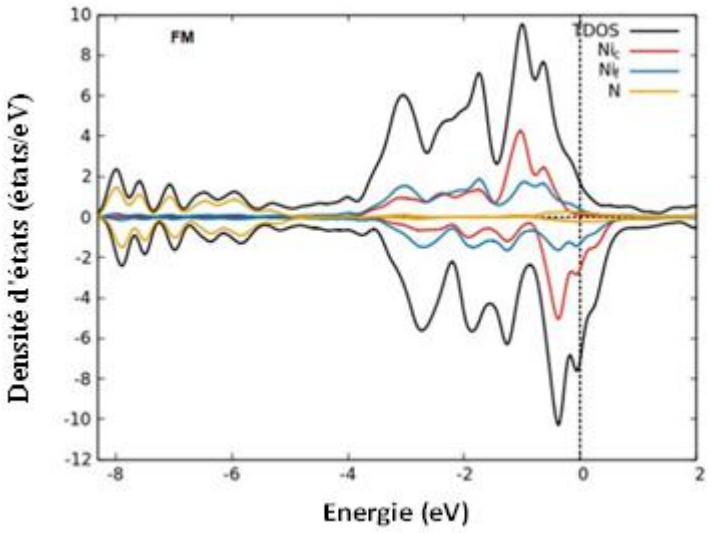


Figure 45: *DOS total et partiel de Ni_4N en configuration FM.*

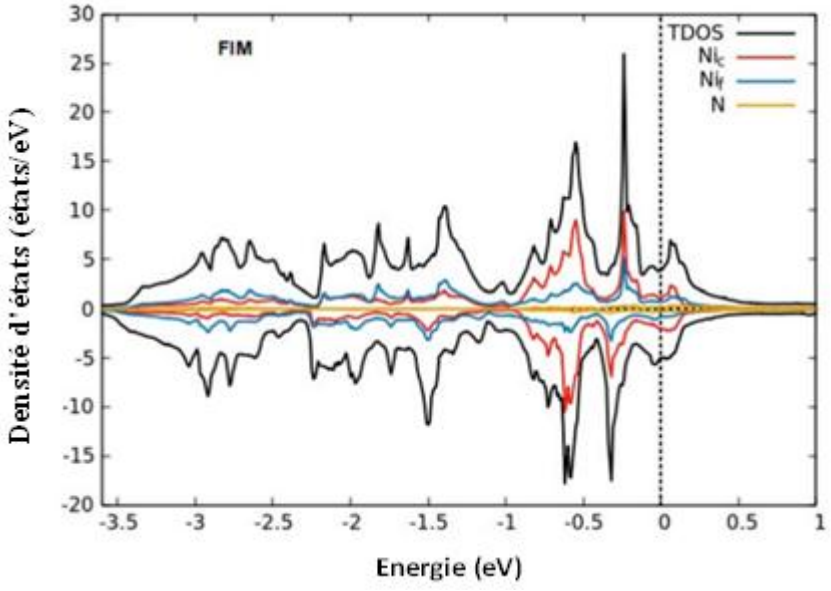


Figure 46: *DOS total et partiel de Ni_4N en configuration FIM.*

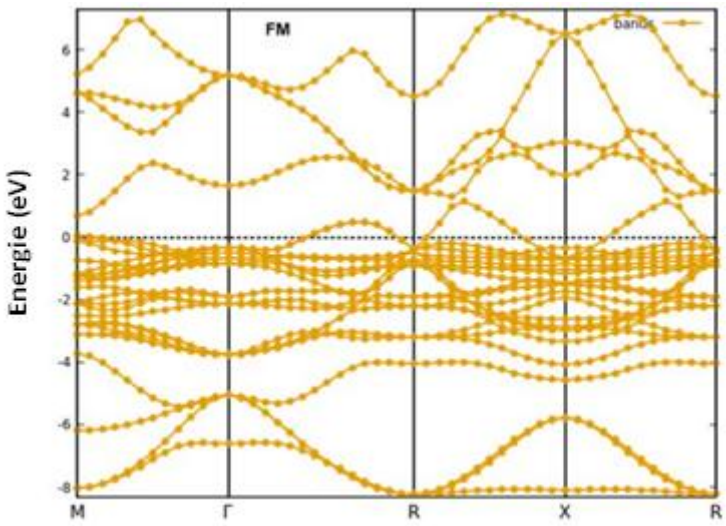


Figure 47: *Structure de bande de Ni_4N N en configuration FM.*

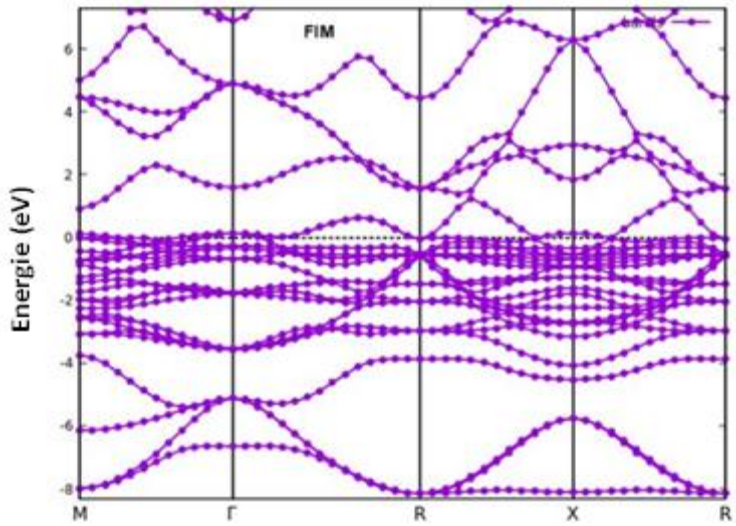


Figure 48: *Structure de bande de Ni_4N N en configuration FIM.*

Afin d'étudier plus en détails la structure électronique de Ni_4N, nous présentons la densité d'état projetée ($PDOS$) pour la configuration FM dans les figures 49-51. D'après ces figures, on voit que la plus grande contribution à proximité du niveau de Fermi est liée à l'atome Ni au coin, alors que les atomes Nif et N présentent des valeurs $PDOS$ majoritaires plus petites à E_F.

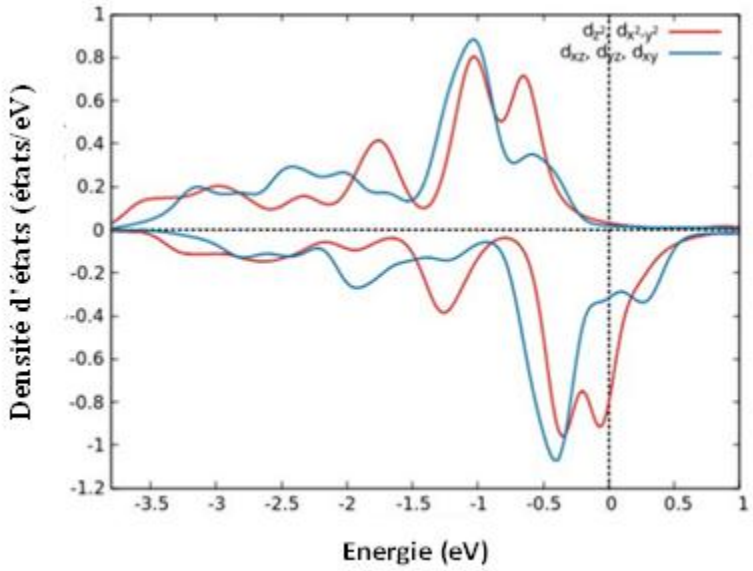


Figure 49: *DOS projetée de l'orbitale Ni-d au sommet.*

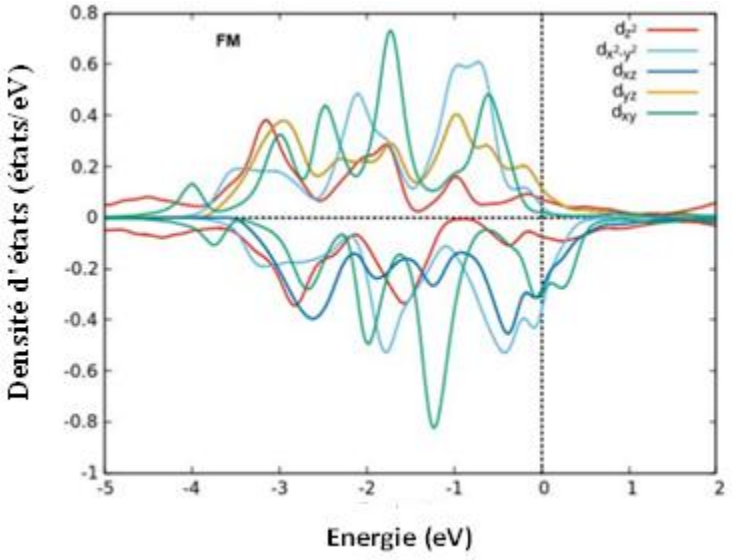


Figure 50: *DOS projetée de l'orbitale Ni-d au niveau de la face.*

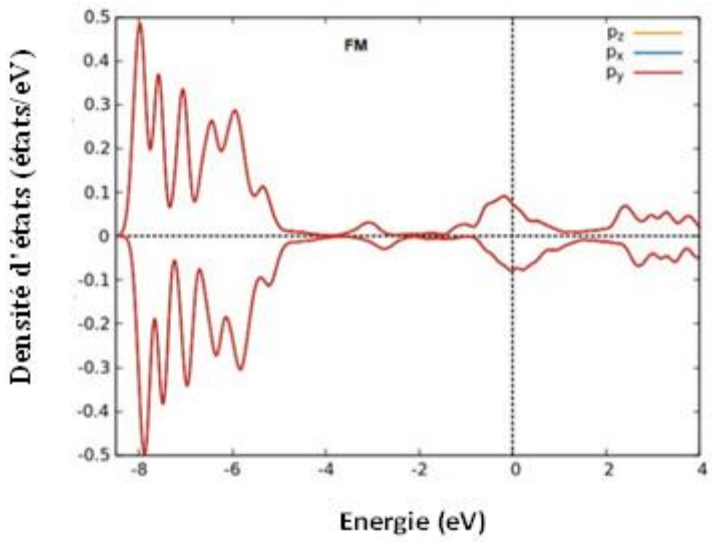


Figure 51: *DOS projetée de l'orbitale N-p.*

Les $PDOS$ pour Nic et Nif sont représentés sur les figures 49 et 50, respectivement. Ces $PDOS$ fournissent une image plus détaillée du composé Ni_4N et montrent que la plus grande contribution proche du niveau de Fermi provient des orbitales d_{xy} et d_{z^2} pour l'atome Ni au sommet.

Le $PDOS$ de l'atome Nic montre que les d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ont la même contribution, aussi les d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} ont la même contribution comme on le voit sur la figure 49. Ce $PDOS$ indique que les états $3d$ de l'atome Nic sont séparés en deux niveaux tels que les deux états hauts $e_g(d_{z^2}$,$d_{x^2-y^2})$ et les trois états bas $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$.

Pour conclure de manière fiable les propriétés électroniques, nous avons calculé la polarisation de spin P au niveau de Fermi d'un matériau qui est définie par la formule [36] :

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \qquad (3)$$

Où $n_{\uparrow}(E_F)$ et $n_{\downarrow}(E_F)$ sont les DOS de spin ascendante et descendante au niveau de Fermi, respectivement.

Les valeurs DOS et la polarisation de spin du Ni_4N à leurs niveaux de Fermi pour chaque configuration sont données dans le tableau 14.

Tableau 14: *Densités d'états polarisées en spin calculées (DOS) de Ni_4N et rapports de polarisation en spin à leurs niveaux de Fermi. Les unités des valeurs DOS sont (eV/spin cellulaire).*

$Configuration$	$n_{\uparrow}(E_F)$	$n_{\downarrow}(E_F)$	$P(\%)$
FM	1.65	6.98	61.76
FIM	3.90	4.98	12.16
[37]	6.5	10	21.2

La polarisation de spin calculée est de 61 % pour la configuration FM et de 12,16 % pour la configuration FIM, respectivement. Les valeurs obtenues de P sont inférieures à celles obtenues dans Ref. [32] (87%) et supérieur à celui obtenu dans la Réf [15] (52,5%). Cette valeur de P montre que $FM - Ni_4N$ est un bon candidat pour les applications spintroniques.

7.3. Propriétés élastiques

Pour étudier la stabilité d'un matériau nous avons calculé les constantes élastiques C_{ij}. Ces constantes sont fondamentales pour décrire les propriétés mécaniques et thermodynamiques des matériaux et fournissent des informations précieuses concernant la stabilité structurelle, la caractéristique de liaison, la chaleur spécifique, la température de Debye et les spectres de phonons. Les constantes élastiques C_{ij} sont déterminées en calculant l'énergie totale en fonction du volume, en conservant les déformations qui brisent la symétrie. En raison de la symétrie cubique du composé Ni_4N, les constantes élastiques sont réduites à seulement trois constantes élastiques différentes ($C_{11}, C_{12}\ et\ C_{44}$).

Le paramètre d'anisotropie de Zener (Az) pour les systèmes cubiques est exprimé comme une combinaison de constantes élastiques par l'équation suivante :

$$A_z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \qquad (4)$$

Les constantes élastiques C_{ij} et le paramètre d'anisotropie de Zener (Az) sont résumés dans le tableau 15, avec les résultats théoriques disponibles. Les constantes élastiques calculées ont des valeurs positives et satisfont aux critères de Born-Huang pour la stabilité des cristaux cubiques [39].

$C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{12} < B < C_{11}$, $C_{11} - C_{12} > 0$

Tableau 15 : *Constantes élastiques* C_{11}, C_{12}, C_{44} *et paramètre d'anisotropie Zener Az de* Ni_4N.

Configuration	FIM	FM	NM	Exp. [38]
C_{11} (GPa)	312.99	345.23	328.81	248
Ref. [31]		354.2	355.7	
Ref. [14]		348		
C_{12} (GPa)	129.43	127.97	138.09	155
Ref. [31]		131.7	139.0	
Ref. [14]		121		
C_{44} (GPa)	40.18	48.03	33.16	124
Ref. [31]		44.4	33.6	
Ref. [14]		43		
Az	0.43	0.44	0.34	2.67
Ref. [14]		0.38		

D'après le tableau 15, nous pouvons voir que la valeur de C_{11} de Ni_4N est supérieure à C_{12} et C_{44}, ce qui indique que Ni_4N est moins compressible le long de la direction x.

Pour le paramètre d'anisotropie de Zener, la valeur n'est pas égale à l'unité dans toutes les configurations, qui présentent le caractère anisotrope.

Le module de bulk (B) et le module de cisaillement (G) ont été calculés en utilisant le schéma moyen de Voigt-Reuss-Hill [40-42] :

$$B = \frac{1}{2}(B_R + B_V) \qquad (5)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \qquad (6)$$

Où $G_R \; et \; G_V$ sont les modules de cisaillement de Voigt et de Reuss, et $B_R \; et \; B_V$ sont les modules de bulk de Voigt et de Reuss.

Le rapport de Pugh est défini comme le rapport du module de cisaillement au module de bulk $k = G/B$, est généralement utilisé pour la prédiction de la ductilité des matériaux. De plus, le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (ν) peuvent être obtenus à partir du coefficient de Pugh et du module de cisaillement comme suit :

$$\nu = \frac{3 - 2k}{2(3 + k)} \qquad (7)$$

$$E = \frac{9G}{3 + k} \qquad (8)$$

Les valeurs calculées du module de bulk (B), du module de cisaillement (G), du module de Young (E), des coefficients de Poisson (ν), du coefficient de Pugh (k), de la température de Debye (θ_D) et de la température de fusion (T_m) du Ni_4N sont résumées dans le tableau 16.

Les valeurs calculées du coefficient de Pugh (k) et du coefficient de Poisson (ν) sont utilisées pour identifier la nature ductile et fragile des matériaux. Les valeurs obtenues du rapport de Pugh sont inférieures à la valeur critique $0{,}571$, séparant le comportement ductile et fragile d'un matériau [43]. On peut voir que Ni_4N dans les trois configurations est un matériau ductile. Le coefficient de Poisson est l'une des propriétés élastiques les plus intéressantes utilisées pour étudier la dureté des matériaux. Il fournit plus d'informations sur les caractéristiques des forces de liaison dans les solides. La valeur critique de ν est $0{,}26$ qui sépare la nature ductile et fragile des matériaux [44]. Lorsque sa valeur est inférieure à $0{,}26$, la liaison chimique est covalente, tandis que si sa valeur est supérieure à $0{,}26$, la liaison est ionique, alors que pour les matériaux métalliques ν est typiquement de $0{,}33$ [45]. Le coefficient de Poisson calculé dans trois configurations est d'environ $0{,}348$, $0{,}36\ et\ 0{,}38$ pour $FM, FIM\ et\ NM$, respectivement. Ces valeurs sont supérieures à la valeur critique. Par conséquent, le coefficient de Poisson a également confirmé que ce composé est ductile et que la contribution métallique à la liaison interatomique est dominante. De plus, la pression de Cauchy $(P_C = C_{12} - C_{44})$ qui est définie comme la différence entre les deux constantes élastiques particulières $C_{12} - C_{44}$ est considérée comme une indication de la ductilité. La valeur positive du P_C présente un caractère ductile et sa valeur négative caractérise un matériau comme fragile. Les valeurs positives de la pression de Cauchy indiquent que le Ni_4N est un matériau ductile.

La température de Debye (θ_D) est un paramètre important étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques telles que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion.

L'une des méthodes standard pour calculer θ_D est à partir des données de constantes élastiques, car θ_D peut être lié à la vitesse du son comme indiqué par l'équation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B}\left[\frac{3n}{4\pi}\left(\frac{N_A\rho}{M}\right)\right]^{\frac{1}{3}} v_m \qquad (9)$$

$$v_m = \left[\frac{2}{v_t^3} + \frac{3}{v_l^3}\right]^{\frac{1}{3}} \qquad (10)$$

Où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité de masse, M est la masse moléculaire de la cellule primitive, n est le nombre d'atomes dans la cellule, v_t et v_l sont les vitesses du son transversale et longitudinale, respectivement, et sont dérivées de l'équation de Navier [46] :

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}},\ v_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (11)$$

Les valeurs calculées de la température de Debye (θ_D) dans le présent formalisme sont répertoriées dans le tableau 16.

Les valeurs de θ_D de Ni_4N dans les configurations $FIM, NM\ et\ FM$ sont de 403,94 K, 382,40 K et 439,27 K. Cela indique que la stabilité thermique de FM est supérieure à FIM et NM.

De plus, un paramètre important connu sous le nom de température de fusion a été estimé dans des conditions ambiantes par l'équation suivante: [47,48] :

$$T_m = [553 + 5.911 \times C_{12}(GPa)] \pm 300 \qquad (12)$$

Les valeurs de T_m obtenues sont répertoriées dans le tableau 4. Ces valeurs de T_m montrent que le composé Ni_4N a une température de fusion élevée.

Tableau 16: *Module de bulk* (B), *module de cisaillement* (G), *module de Young* (E), *coefficient de Poisson* (ν), *coefficient de Pugh* (k), *température de Debye* (θ_D) *et température de fusion* (T_m) *du* Ni_4N.

$Configuration$	FIM	FM	NM	$Ref.[31]$	$Ref.[14]$
$B\ (GPa)$	190.61	200.4	201.67	205.9	197
$G\ (GPa)$	56.32	67.05	51.45	64.8	64
$E\ (GPa)$	153.75	180.87	142.09	175.9	174
ν	0.36	0.348	0.38	0.36	0.321
k	0.29	0.33	0.25	0.31	
$\theta_D\ (K)$	403.94	439.27	382.49	437.3	
T_m	1318 ± 300	1309 ± 300	1369 ± 300		

La capacité thermique est un paramètre thermodynamique important car elle fournit des informations sur les propriétés vibrationnelles et la transition de phase. Selon le modèle de Debye, la capacité thermique est donnée par l'équation : [49]

$$C_v = 9N_A k_B (\frac{T}{\theta_D})^3 \int_0^{\theta_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \qquad (13)$$

L'évolution de la capacité thermique massique (C_v) à volume constant de composé Ni_4N avec la température est illustrée à la figure 52. On constate que C_v augmente très rapidement dans la plage de $0\ K$ à $250\ K$ et au-dessus de $250\ K$, C_v augmente très lente, et tend vers la valeur constante.

A partir de cette figure, nous pouvons voir que C_v est en bon accord avec la théorie de Dulong-Petit à haute température. A basse température, C_v du Ni_4N présente le comportement en loi de puissance de Debye (voir encadré de la figure 52). A basse température, C_v ajusté par l'équation (14).

$$C_v \sim 9N_A k_B (\frac{T}{\theta_D})^3 \qquad (14)$$

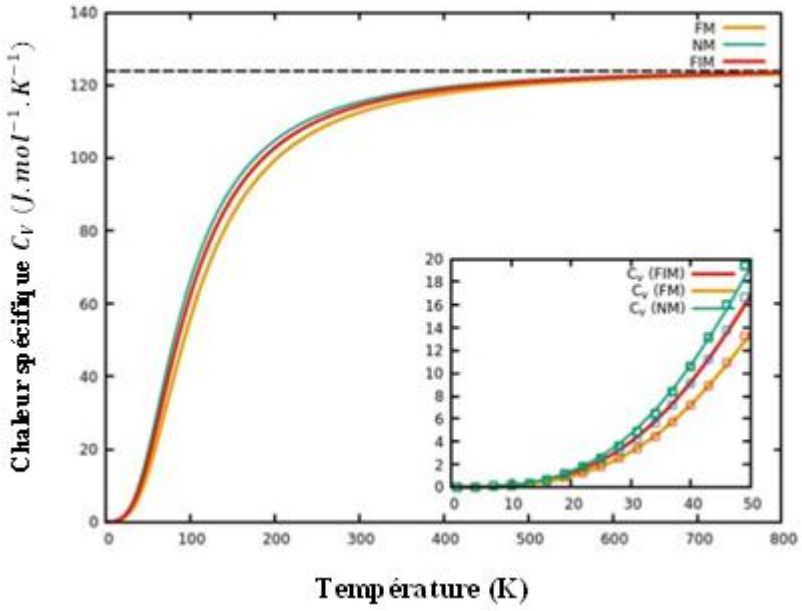


Figure 52: *La dépendance à la température à volume constant de la chaleur spécifique C_v pour Ni_4N dans trois configurations. L'encadré montre C_v ajusté par la loi de puissance de Debye à basse température.*

Nous avons étudié l'influence de la pression sur les propriétés structurelles et mécaniques du $FM - Ni_4N$ (la configuration la plus stable énergétiquement) pour prédire la stabilité mécanique en compression.

La figure 53 montre l'évolution du paramètre de maille sous différentes pressions de 0 à 10 GPa. Nous pouvons voir que le paramètre de maille diminue presque linéairement avec l'augmentation de la pression externe.

La figure 54 montre l'évolution des constantes élastiques en fonction de la pression pour $FM - Ni_4N$. A noté que, lorsque la pression augmente, la constante élastique C_{11} augmente rapidement, suivie par C_{12} et C_{44}. Ceux-ci indiquent que l'axe des x a la compressibilité la plus élevée.

La figure 55 illustre la variation du module de bulk (B), du module de cisaillement (G) et du module de Young (E) avec une pression comprise entre 0 et 10 GPa. Nous pouvons voir qu'ils augmentent presque linéairement avec l'augmentation de la pression extérieure.

La dépendance à la pression de la température de Debye est illustrée à la figure 56 dans la plage de température de 0 à 10 GPa. Nous avons constaté que θ_D augmente avec l'augmentation de la pression externe. La dépendance à la pression des constantes élastiques, des modules d'Young et de cisaillement ainsi que θ_D ont été obtenus pour $FM - Ni_4N$ et ont augmenté comme dans $\alpha - Ni_4N$ [14], ce qui signifie que les composés conservent leur stabilité mécanique sous pression.

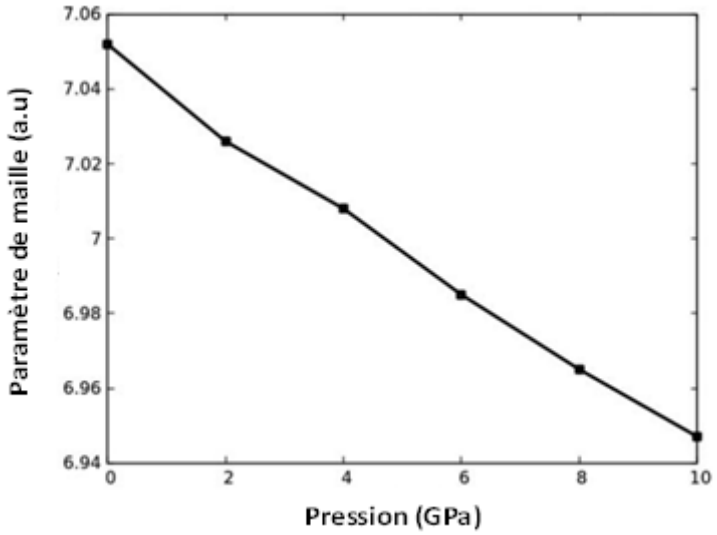


Figure 53: *Le paramètre de maille en fonction de la pression pour* $FM - Ni_4N$.

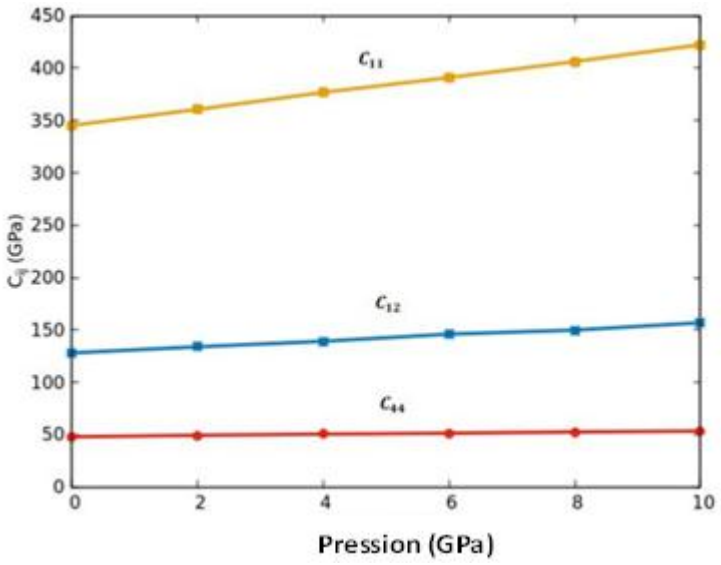


Figure 54: *Les constantes élastiques C_{ij} de $FM - Ni_4N$ en fonction de la pression.*

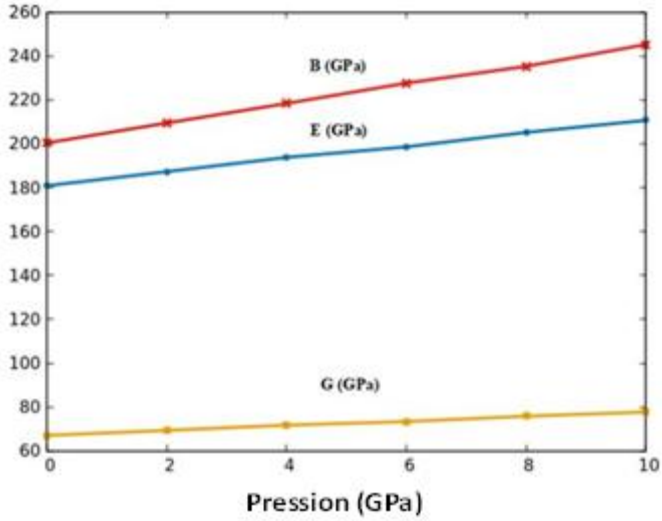


Figure 55: *Module de bulk (B), module de cisaillement (G) et module de Young (E) du $FM - Ni_4N$ en fonction de la pression..*

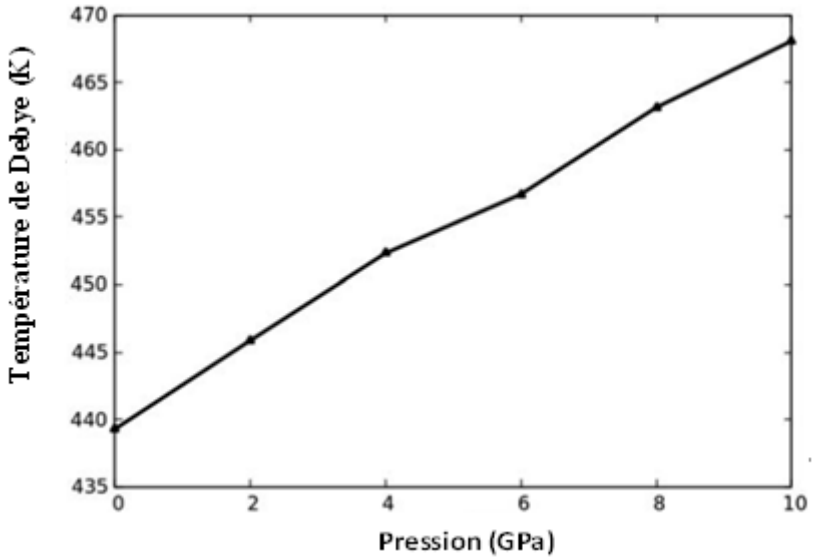


Figure 56: *La température de Debye en fonction de la pression.*

7.4. Propriétés vibrationnelles

Nous avons calculé les courbes de dispersion des phonons le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, et la densité d'états des phonons de Ni_4N pour trois configurations $FM, FIM\ et\ NM$ (voir Figures 57-59).

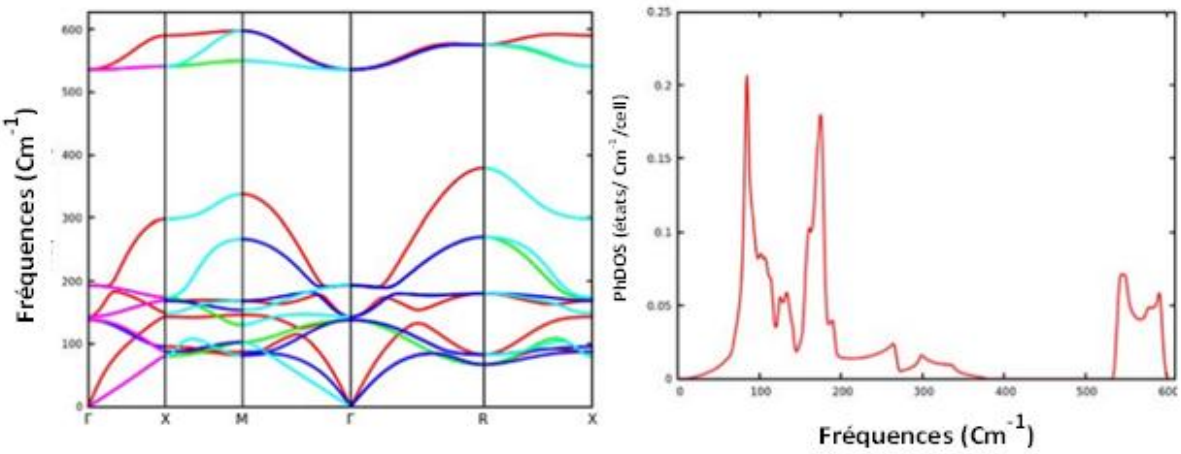


Figure 57: *Dispersion des phonons et densité des états des phonons du Ni_4N pour la configuration FM.*

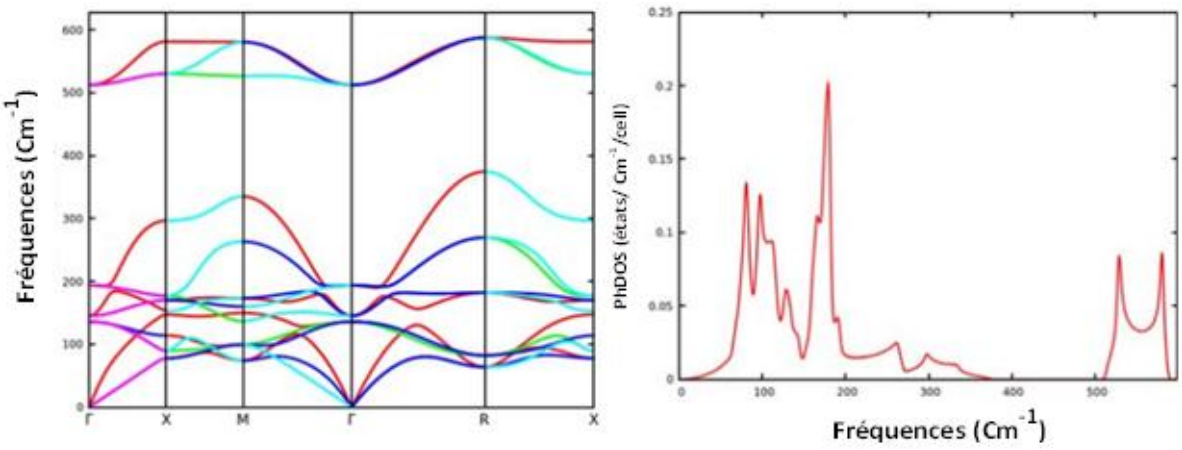


Figure 58: *Dispersion des phonons et densité d'états des phonons du Ni_4N pour la configuration FIM.*

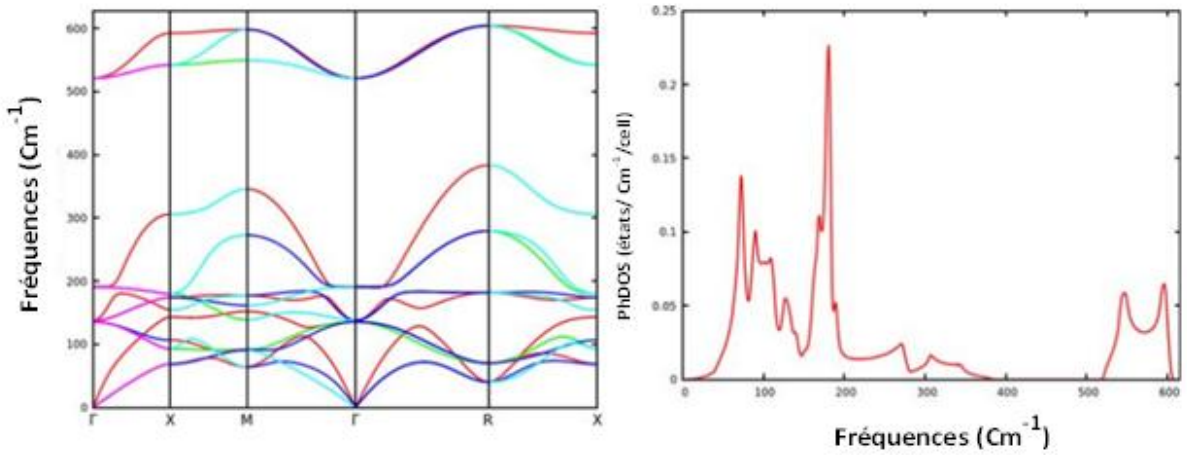


Figure 59 : *Dispersion des phonons et densité d'états des phonons de Ni_4N pour la configuration NM.*

Les fréquences des modes de phonons observées dans toutes les configurations Ni_4N sont positives et nous n'observons aucune anomalie de phonons dans la densité d'états de phonons. Par conséquent, le matériau est dynamiquement stable.

7.5. Simulation de Monte-Carlo

L'équation d'énergie hamiltonienne, qui définit notre système, incluant les interactions des plus proches voisins et un champ magnétique externe est exprimée par :

$$H = -J \sum_{<ij>} \sigma_i S_j - h(\sum_i \sigma_i + \sum_j S_j) \qquad (15)$$

Où $< ij >$ représente les spins des premiers proches voisins ($i\,et\,j$) et h est le champ magnétique externe, J est l'interaction d'échange entre les atomes magnétiques des premiers proches voisins avec des spins σ et S. Les projections possibles des moments de spin de l'atome Nic sont $S = -1, 0, 1$ et de Nif sont $S = \pm 1/2$.

Le couplage d'échange inconnu J entre les spins de Ni les plus proches voisins dans Ni_4N est obtenu en utilisant l'équation suivante [23,24] :

$$\frac{J}{k_B} = \frac{E_{FIM} - E_{FM}}{2z\sigma S} \qquad (16)$$

Où E_{FIM} et E_{FM} sont l'énergie totale de Ni_4N dans les configurations ferrimagnétique et ferromagnétique, respectivement.

Par conséquent, en utilisant la théorie du champ moyen (MFT), la température critique T_C peut être exprimée par l'expression suivante [24] :

$$T_C^{MFT} = \frac{E_{FIM} - E_{FM}}{6k_B} \qquad (17)$$

La valeur obtenue du paramètre d'échange J, avec le calcul DFT, est répertoriée dans le tableau 17, et utilisée comme entrée pour les simulations de Monte Carlo.

Le comportement critique et les propriétés magnétiques du système Ni_4N ont été étudiés à l'aide de simulations Monte Carlo en combinaison avec l'algorithme Metropolis [25].

Les aimantations de chaque atome de nickel Nic et Nif dans la structure Ni_4N sont données par :

$$m_s = \frac{1}{N_s}\langle \sum_i S_i \rangle \qquad (18)$$

$$m_\sigma = \frac{1}{N_\sigma}\langle \sum_i \sigma_i \rangle \qquad (19)$$

Où N_S et N_σ sont les nombres de spins S et σ, $N = N_S + N_\sigma$.

L'aimantation totale est donnée par :

$$m = \frac{N_\sigma m_\sigma + N_s m_s}{N} \qquad (20)$$

L'énergie interne E et la susceptibilité magnétique χ sont données par :

$$E = \frac{1}{N}\langle H\rangle \qquad (21)$$

$$\chi = \beta\left(\langle m^2\rangle - \langle m\rangle^2\right) \qquad (22)$$

Les comportements critiques du modèle d'Ising sont donnés par Réf. [26] :

$$m \propto (T - T_C)^{\beta} \qquad (23)$$

$$\chi \propto (T - T_C)^{-\gamma} \qquad (24)$$

$$C_v \propto (T - T_C)^{-\alpha} \qquad (25)$$

Où β, γ, et α sont des exposants critiques de l'aimantation, de la susceptibilité et de la chaleur spécifique, respectivement.

Les dérivées de l'aimantation sont données par [27] :

$$\frac{d\langle m\rangle}{d(\frac{1}{k_B T})} = N(\langle me\rangle - \langle m\rangle\langle e\rangle) \qquad (26)$$

$$\frac{d(ln\langle m\rangle)}{d(\frac{1}{k_B T})} = N\left(\frac{\langle me\rangle}{\langle m\rangle} - \langle e\rangle\right) \qquad (27)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann, $N = L^3$ est le nombre total de spins dans le système et $e = \frac{E}{N}$ est l'énergie interne par site.

À la température critique, la plupart des quantités thermiques dans le système infini présentent des singularités tandis que dans le système fini, les lois d'échelle sont remplacées par des approches d'échelle de taille finie, puis les quantités (18-27) doivent être mises à l'échelle asymptotiquement pour une taille de réseau (L) suffisamment grande comme suit :

$$m(L) = L^{-\frac{\beta}{\nu}} f_m\left(tL^{\frac{1}{\nu}}\right) \qquad (28)$$

$$\chi(L) = L^{\frac{\gamma}{\nu}} f_\chi\left(tL^{\frac{1}{\nu}}\right) \qquad (29)$$

$$\frac{d\langle m\rangle}{d(\frac{1}{k_B T})} = L^{\frac{1-\beta}{\nu}} f'_m\left(tL^{\frac{1}{\nu}}\right) \qquad (30)$$

$$\frac{d(ln\langle m\rangle)}{d(\frac{1}{k_B T})} = L^{\frac{1}{\nu}} f_{dm}\left(tL^{\frac{1}{\nu}}\right) \qquad (31)$$

Où f_m, f_χ, f'_m et f_{dm} sont des fonctions d'échelle de taille finie avec $t = T - T_C$.

Les exposants critiques sont calculés à l'aide des équations (28- 31) étant donné les valeurs calculées de $\frac{1}{\nu}$, $\frac{1-\beta}{\nu}$ et $\frac{\gamma}{\nu}$, ce qui peut nous conduire à la détermination des exposants $\nu, \beta \; et \; \gamma$.

L'exposant δ peut être calculé à partir de la loi d'échelle de Widom [28].

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\nu} \qquad (32)$$

Plus de détails sur les propriétés magnétiques du système Ni_4N ont été obtenus à l'aide de la simulation Monte Carlo. Le comportement critique et les propriétés magnétiques du Ni_4N sont étudiés pour des systèmes variant de $L = 4$ à $L = 12$. La variation thermique de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique en fonction de la température à des champs magnétiques externes nuls pour différentes tailles de système sont représentées sur les figures 60 et 61. Les valeurs de l'interaction d'échange et des températures critiques T_C sont répertoriées dans le tableau 17.

La transition de phase se produit à la température critique de valeur $T_C^{MC} = 138\,K$. La valeur obtenue de T_C est proche de celle donnée dans la référence [33] ($T_C = 121K$) et petite que T_C trouvée par la théorie du champ moyen ($T_C^{MFT} = 193K$).

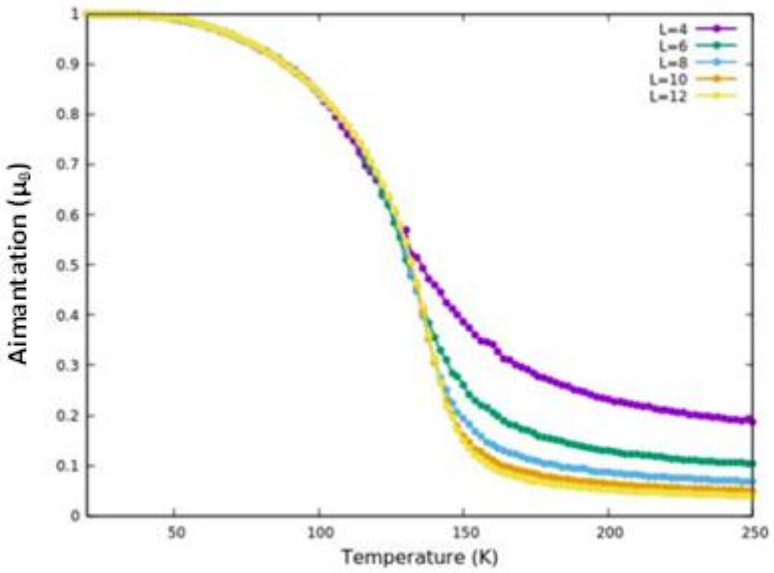


Figure 60: *L'aimantation thermique en fonction de la température pour différentes tailles de systèmes allant de L=4 à 12.*

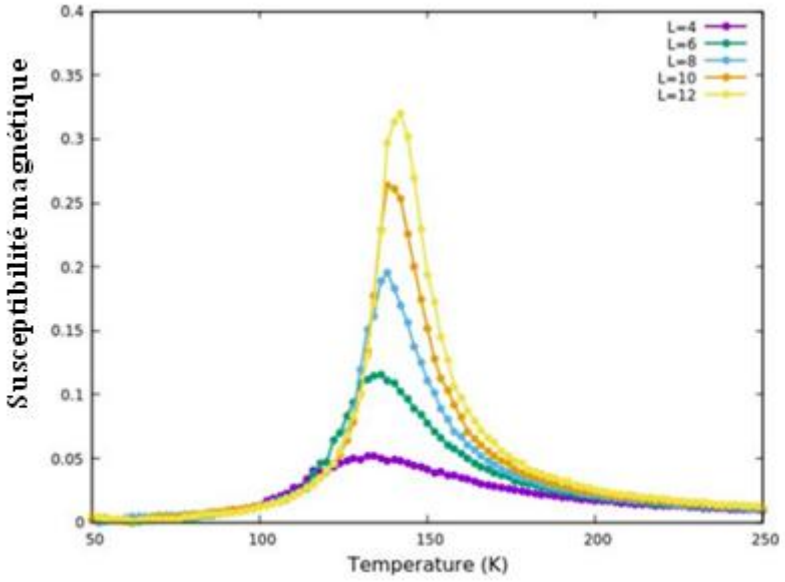


Figure 61: *La susceptibilité magnétique thermique en fonction de la température pour différentes tailles de systèmes allant de L=4 à 12.*

Tableau 17: *L'interaction d'échange et les températures critiques T_C de Ni_4N..*

Composé	$J/_{k_B}(K)$	$T_C^{MFT}(K)$	$T_C^{MC}(K)$
Ni_4N	19.7	193	138
Ref. [33]		143	121

Exp. **[34]** **125**

Afin de calculer les exposants critiques $\nu, \beta \; et \; \gamma$, nous utilisons le logarithme de l'équation (31) pour calculer la valeur de ν en considérant la valeur de pente $1/\nu$ de l'ajustement linéaire de la figure 63. Après cela, en utilisant la valeur de l'exposant critique ν et en prenant le logarithme des équations (28) et (29), les exposants critiques β et γ sont calculés à partir des pentes $((1-\beta)/\nu)$ et (γ/ν) des ajustements linéaires dans les figures 62 et 64, respectivement.

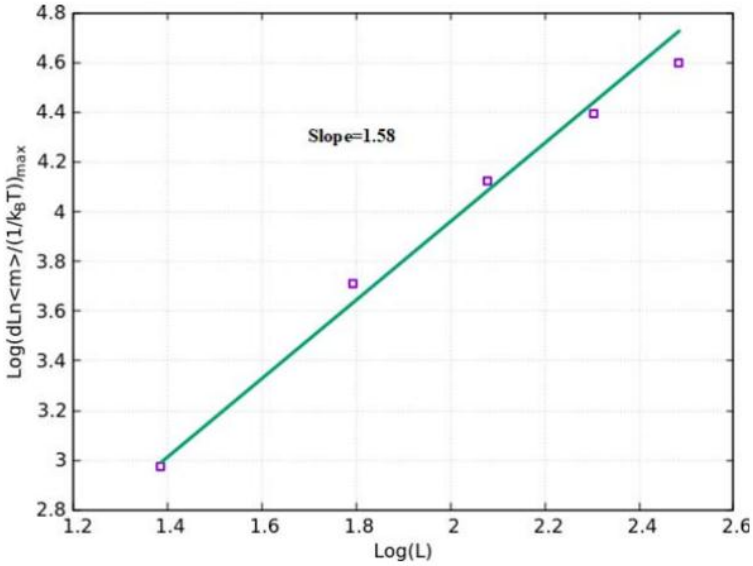


Figure 62: *Graphique log–log de Log(d(ln⟨m⟩)/d t)) max en fonction de L.*

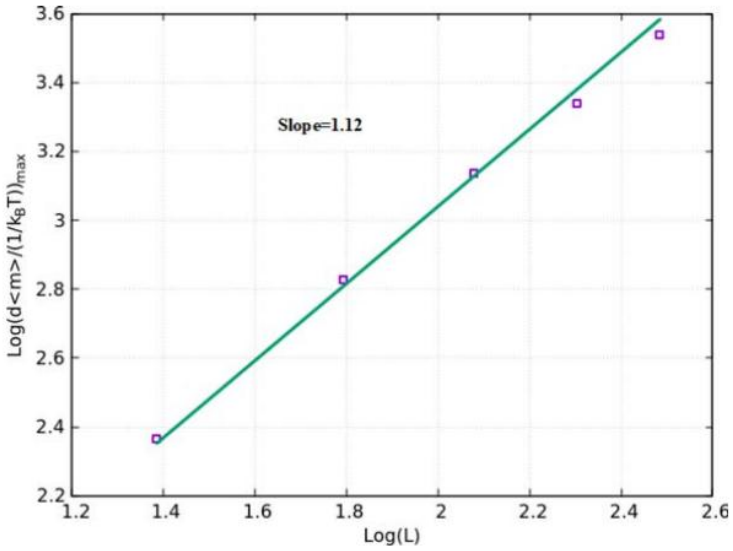


Figure 63: *Graphique log–log de Log((d⟨m⟩/dt) max) en fonction de L.*

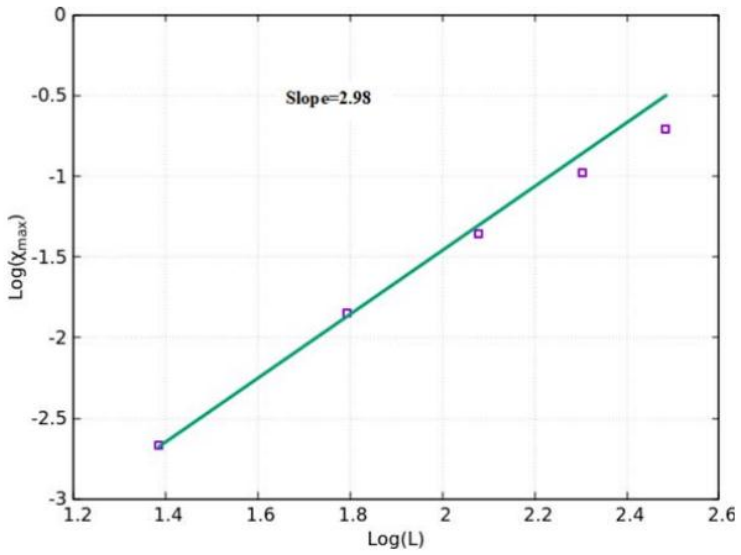


Figure 64: *Graphique $log - log$ de $Log(\chi_{max})$ en fonction de L.*

Les valeurs obtenues des exposants critiques sont présentées dans le tableau 18 et comparées aux exposants critiques du modèle de Heisenberg isotrope tridimensionnel et du modèle d'Ising $3D$. Ces valeurs de ν, β et γ indiquent que le comportement critique de Ni_4N suit le modèle d'Ising $3D$ autour de T_C.

Tableau 18: *Les exposants critiques du composé Ni_4N et comparaison avec différents modèles théoriques.*

Les exposants critiques	ν	β	γ	δ	Référence
Ni_4N	0.63	0.30	1.25	5.16	Nos résultats
$3D-Heisenberg$	0.703	0.365	1.386	4.8	[50]
$3D-Ising$	0.632	0.325	1.24	4.82	[51]

8. Conclusion

Les propriétés structurelles, électroniques et magnétiques du Ni_4N avec une structure anti-pérovskite cubique ont été étudiées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les résultats montrent que Ni_4N est plus stable énergétiquement dans un arrangement ferromagnétique de spins. L'étude de la densité d'état révèle que Ni_4N a un comportement métallique. Les valeurs calculées des constantes élastiques sont utilisées pour calculer d'autres paramètres mécaniques poly-cristallins pertinents tels que le rapport de Poisson et de Pugh, la température de Debye et de fusion. Ni_4N devrait être un composé mécaniquement et dynamiquement stable selon les critères de stabilité élastique, les courbes de dispersion des

phonons et la densité d'états des phonons. La chaleur spécifique calculée C_v de Ni_4N montre un comportement de Dulong-Petit à haute température et de loi de puissance Debye à basse température. La variation en fonction de pression du volume, les constantes élastiques, du module de bulk, de cisaillement et de Young et de la température de Debye à différentes pressions $(0 - 10\ GPa)$ sont prédites. Le comportement critique a été étudié en utilisant la simulation Monte Carlo. Les valeurs des exposants critiques de Ni_4N sont $\nu = 0{,}63$, $\beta = 0{,}3$, $\gamma = 1{,}25$ et $\delta = 5{,}16$. Ces valeurs sont très bon accord avec le modèle $3D$-Ising autour de T_C.

References

[1] Jia H, Wang X, Zheng W, et al. Synthesis and characteristics of nanocrystalline Co/N thin film containing Co4N phase. Mater Sci Eng B. 2008;150(2):121–124.

[2] Linnik A, Prudnikov A, Shalaev R, et al. Magnetic properties and thermal modification of nanostructured films of nickel nitrides. Tech Phys Lett. 2013;39(2):143–146.

[3] Shen X, Chikamatsu A, Shigematsu K, et al. Metallic transport and large anomalous Hall effect at room temperature in ferrimagnetic Mn4N epitaxial thin film. Appl Phys Lett. 2014;105(7):072410.

[4] Anzai A, Gushi T, Komori T, et al. Transition from minority to majority spin transport in iron-manganese nitride Fe 4N films with increasing. J Appl Phys. 2018;124(12):123905.

[5] Duan Y, Xi Q, Zhang Y, et al. The thermal stability and microwave electromagnetic properties of Mn4N. Appl Phys A. 2015;120(3):1075–1081.

[6] Foley A, Corbett J, Richard AL, et al. Structural and magnetic properties of ferromagnetic ε-phase Mn4N and antiferromagnetic ζ-phase Mn10N thin films on MgO(001). J Cryst Growth. 2016;446:60–67.

[7] Frazer B. Magnetic structure of Fe4N. Phys Rev. 1958;112(3):751.

[8] Mekata M. Magnetic study on Mn4N and its related compounds. J Phys Soc Japan. 1962;17(5):796–803.

[9] Uhl M, Matar SF, Mohn P. Ab initio analysis of magnetic properties in noncollinearly ordered MN4N. Phys Rev B. 1997;55(5):2995.

[10] Terao N. Structure of the Nickel Nitride-Ni3N. Naturwissenschaften. 1958;45(24):620 621.

[11] Terao N, Berghezan A. Transformation des reseaux metalliques sous l'Influence des elements d'Insertion : transformation du Nickel sous l'influence de l'azote. J Phys Soc Japan. 1959;14(2):139–148.

[12] Houari A, Matar SF, Eyert V. Electronic structure and magnetic ordering of NiN and Ni2N from first principles. Electr Struct. 2018;1(1):015002.

[13] Terao N. Une nouvelle forme du nitrure de Nickel: Ni4N. J Phys Soc Japan. 1960;15(2):227–230.

[14] Hemzalová P, Friák M, Šob M, et al. Ab initio study of thermodynamic, electronic, magnetic, structural, and elastic properties of Ni4N allotropes. Phys Rev B. 2013;88(17):174103.

[15] Yang B, Tao L, Jiang L, et al. Ultrahigh tunneling-magnetoresistance ratios in nitride-based perpendicular magnetic tunnel junctions from first principles. Phys Rev Appl. 2018;9(5):054019.

[16] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. J Phys Condensed Matter. 2009;21(39):395502.

[17] Giannozzi P, Andreussi O, Brumme T, et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum ESPRESSO. J Phys Condensed Matter. 2017;29(46):465901.

[18] thermo_pw is an extension of the Quantum ESPRESSO (QE) package. For more information, see http:// qeforge.qe forge.org/gf/project/thermo_pw/.

[19] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. Phys Rev Lett. 1996;77 (18):3865.

[20] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Phys Rev B. 1990;41 (11):7892.

[21] Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. Phys Rev B. 1976;13(12):5188.

[22] Methfessel M, Paxton A. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. Phys Rev B. 1989;40 (6):3616.

[23] H.-E. Saad MM. Electronic, magnetic, and optical characteristics of half-semiconductor double perovskite oxide Sr2CrOsO6 governed by 3d (t(2g)(3))-5d (t(2g)(3)) antiferromagnetic coupling. J Phys Chem Solids. 2016;94:1–11.

[24] Zhao HJ, Liu XQ, Chen XM. Density functional investigations on electronic structures, magnetic ordering and ferroelectric phase transition in multiferroic Bi2NiMnO6. AIP Adv. 2012;2(2):9.

[25] Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, et al. Equation of state calculations by fast computing machines. J Chem Phys. 1953;21(6):1087–1092. PHASE TRANSITIONS 19.

[26] Luther A, Peschel I. Calculation of critical exponents in two dimensions from quantum field theory in one dimension. Phys Rev B. 1975;12(9):3908.

[27] Naji S, Benyoussef A, El Kenz A, et al. Monte Carlo study of phase transitions and magnetic properties of http://www.elsevier.com/xml/xocs/dtd" http://www.w3.org/2001/XMLSchema": Heisenberg model Phys A Stat Mech Appl. 2012;391(15):3885–3894.

[28] Liu Y, Ivanovski VN, Petrovic C, et al. Critical behavior of the van der Waals bonded ferromagnet Fe3xxGeTe2. Phys Rev B. 2017;96(14):144429.

[29] Murnaghan F. The compressibility of media under extreme pressures. Proc Natl Acad Sci USA. 1944;30(9):244.

[30] Nagakura S, Otsuka N, Hirotsu Y. Electron state of Ni4 N studied by electron diffraction. J Phys Soc Japan. 1973;35(5):1492–1495.

[31] Adhikari V, Liu Z, Szymanski N, et al. First-principles study of mechanical and magnetic properties of transition metal (M) nitrides in the cubic M4N structure. J Phys Chem Solids. 2018;120:197–206.

[32] Fang C-M, Koster RS, Li W-F, et al. Predicted stability, structures, and magnetism of 3d transition metal nitrides: the M4N phases. RSC Adv. 2014;4(16):7885–7899.

[33] Meinert M. Exchange interactions and Curie temperatures of the tetrametal nitrides Cr4N, Mn4N, Fe4N, Co4N, and Ni4N. J Phys Condensed Matter. 2016;28(5):056006.

[34] Diao X, Takeuchi A, Garcia F, et al. Magnetic properties of perovskite-type Fe–Ni nitrides -(Fe1xNix)4N (0-x- 0.9). J Appl Phys. 1999;85(8):4485–4487.

[35] Leineweber A, Maisel S. Interstitial atom ordering in fcc-based Ni4X with X=N and C. Comput Mater Sci. 2019;161:209–214.

[36] Soulen R, Byers J, Osofsky M, et al. Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact. science. 1998;282(5386):85–88.

[37] Imai Y, Takahashi Y, Kumagai T. Relations of electronic energies and magnetic moments of tetra-3d metal (Mn, Fe, Co and Ni) nitrides calculated using a plane-wave basis method. J Magn Magn Mater. 2010;322 (18):2665–2669.

[38] Lide DR, et al. CRC handbook of chemistry and physics. Vol. 89, 2005. p. 3–1.

[39] Born M, Huang K. Dynamical theory of crystal lattices. Clarendon Press; 1954.

[40] Voigt, W. Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig: Teubner Verlag; 1928.

[41] Reuss A. Berechnung der Flie grenze von mischkristallen auf Grund der Plastizit tsbedingung für Einkristalle. ZAMM-J Appl Math Mech Zeitsch Angew Math Mech. 1929;9(1):49–58.

[42] Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. Proc Phys Soc Sec A. 1952;65(5):349.

[43] Pugh S. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. London Edinburgh Dublin Philos Magaz J Sci. 1954;45(367):823–843.

[44] Frantsevich I, Voronov F, Bokuta S. In in frantsevich, Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook. 1983. p. 60.

[45] Bannikov V, Shein I, Ivanovskii A. Trends in stability, elastic and electronic properties of cubic Rh, Ir, Pd and Pt carbides depending on carbon content: MC versus M4C from first-principles calculations. J Phys Chem Solids. 2010;71(5):803–809.

[46] Schreiber E, Anderson OL, Soga N, et al. Elastic constants and their measurement. New York: McGraw-Hill; 1973.

[47] Bencherif K, Yakoubi A, Della N, et al. First principles investigation of the elastic, optoelectronic and thermal properties of XRuSb: (X=V , Nb, Ta) semi-heusler compounds using the mBJ exchange potential. J Electr Mater. 2016;45(7):3479–3490.

[48] Dar SA, Srivastava V, Sakalle UK, et al. Mater Sci Eng B. 2018;236:217–224.

[49] Ashcroft NW. Nd mermin solid state physics. Philadelphia: Saunders College; 1976.

[50] Peczak P, Ferrenberg AM, Landau D. High-accuracy Monte Carlo study of the three dimensional classical Heisenberg ferromagnet. Phys Rev B. 1991;43(7):6087.

[51] Kadanoff LP. Statistical physics: statics, dynamics and renormalization. World Scientific Publishing Company; 2000.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons présenté une étude théorique des propriétés structurelles, électroniques, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et thermoélectriques des métaux de transitions à base de phosphures et de nitrures TMXs ($TM = Cr, Mo, Co$ et Ni et $X = P, N$), $Cr_{1-x}Al_xP$ $(0 \leq x \leq 1)$ et le matériau anti-pérovskite Ni_4N en se basant sur deux approches : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentées dans le code $QUANTUM\ ESPRESSO$ (QE) et la simulation de Monte Carlo.

Les diverses propriétés étudiées par DFT ont été calculées dans le cadre des deux approximations pour la fonction d'échange-corrélation $GGA(PBE)$ et $GGA(PBE) + U$. Les propriétés élastiques et thermodynamiques des matériaux étudiés ont été calculées dans le cadre de package thermo_pw, et les propriétés thermoélectriques ont été calculées dans le cadre du code BoltzTrap.

L'étude des propriétés structurelles, électroniques, élastiques, vibrationnelles et thermodynamiques des métaux de transitions phosphures $TMPs$ avec $(TM = Cr\ et\ Mo)$ dans la structure zinc blende (ZB) sont faites dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code QE. Les résultats obtenus montrent que les deux $TMPs$ sont stables dans la phase ferromagnétique (FM). Les paramètres de réseau et le module de bulk calculés sont trouvés en bon accord avec les résultats disponibles. La densité d'états (DOS) et les structures de bandes dans l'approche GGA montrent que les $TMPs$ ont des comportements métalliques, en $GGA + U$, CrP devient semi-métallique et le MoP conserve le comportement métallique. Les fréquences des phonons calculées des $TMPs$ sont positives et reflètent la stabilité dynamique de ces composés dans la structure ZB. Les constants élastiques calculés des $TMPs$ satisfont aux critères de stabilité de Born-Huang. Le module de bulk, le module de cisaillement, le facteur d'anisotropie, le module de Young, le coefficient de Poisson, le coefficient de Pugh, la vitesse du son et la température de Debye sont également étudiés et indiquent que ces composés sont ductile et un comportement anisotropique. Les propriétés thermodynamiques telles que l'énergie libre vibrationnelle, l'énergie interne, l'entropie et la capacité calorifique à volume constant (C_v) sont également étudiées. La chaleur spécifique se trouve suit la limite de Dulong-Petit à haute température et de la loi de puissance de Debye à basse température.

Ensuite, nous avons analysé les propriétés structurelles, électroniques, élastiques, thermodynamiques et thermoélectriques (TE) des $TMNs$ $(TM = Co, Ni)$ en utilisant la DFT basée sur l'approximation du gradient généralisé et la théorie semi-classique du transport de Boltzmann. Les résultats obtenus montrent que $TMNs$ sont métalliques stables dans la structure zinc blende (ZB) avec une configuration non magnétique. Basant sur l'analyse des constantes élastiques et de leurs paramètres dérivés, ces composés sont ductile, mécaniquement et thermodynamiquement stables. L'effet de la température sur les paramètres thermodynamiques tels que le paramètre de réseau, la chaleur spécifique (C_v), l'entropie et le coefficient de dilatation thermique (α) a été étudié en utilisant une approximation quasi-harmonique (QHA) dans la plage de température $0 - 800\ K$. Les résultats obtenus de QHA montrent que les $TMNs$ conservent leur stabilité mécanique sous l'effet de la température. Les propriétés TE telles que le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique électronique, le facteur de puissance et la figure de mérite sont calculées. On constate que ces propriétés diminuent quand la température augmente, et à la température de $300\ K$, les $TMNs$ présentent un coefficient Seebeck, une conductivité électrique et un facteur de puissance élevés. Les valeurs calculées du facteur de mérite sont respectivement de $0{,}75$ et $0{,}797$ pour le CoN et le NiN à $300K$, ce qui rendent ces matériaux prometteurs pour les applications thermoélectriques.

Ainsi, les propriétés structurelles, électroniques, magnétiques et thermoélectriques (TE) de $Cr_{1-x}Al_xP$ **(** $0 \leq x \leq 1$**)** ont été réalisées en utilisant des calculs de premier principe basés sur la DFT et le code BoltzTraP. Les résultats obtenus montrent que CrP est un ferromagnétique avec un moment magnétique de Cr égal à $3\mu_B$. Les densités d'états (DOS) de $Cr_{1-x}Al_xP$ montrent un comportement métallique pour $x = 0$, semi-métallique pour $x = 0.25, 0.5\ et\ 0.75$, et semi-conducteur pour $x = 1$. Les propriétés TE calculées indiquent que $Cr_{1-x}Al_xP$ sont des matériaux de type n à cause de la valeur de coefficient Seebeck négative et que le dopage de CrP avec Al a une grande influence sur les propriétés thermoélectriques.

Finalement, nous avons analysé les propriétés structurelles, électroniques, magnétiques, élastiques et vibrationnelles de l'anti-pérovskite Ni_4N en utilisant la DFT et la simulation de Monte Carlo dans le modèle d'Ising. L'étude structurelle expose la stabilité de la configuration ferromagnétique du composé. De plus, les calculs de densité d'états (DOS) et de structure de bande montrent un comportement métallique du Ni_4N. Les constants élastiques étudiés, la dispersion des phonons et les états de densité des phonons ont montré que le composé Ni_4N

est ductile mécaniquement et dynamiquement stable. La capacité calorifique, la température de Debye et de fusion ont également été calculés. Les exposants critiques de Ni_4N obtenus par la simulation Monte Carlo sont parfaitement en accord avec le modèle $3D$-Ising autour de la température critique T_C. La valeur de T_C est aussi trouvé en bon accord avec d'autre travaux expérimentaux et théoriques.

Perspectives

En perspectives immédiates à ce travail, nous comptons tout d'abord adapter la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin qu'elle soit appliquée à des systèmes plus compliqués. Et d'entamer d'autres fonctions du code QUANTUM ESSPRESSO. Aussi, calculer d'autres grandeurs physiques intéressantes, telles que les propriétés optiques et les propriétés thermoélectriques dans les surfaces et les films minces.

Nous comptons, ensuite, étudier la contribution des phonons à la conductivité thermique et la contribution électronique à la chaleur spécifiques.

Résumé

Titre : Étude des propriétés physiques des composés à bases de phosphures, de nitrures et des matériaux anti-pérovskites

Dans cette thèse nous avons étudié les propriétés structurelles, électroniques, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés à bases de métaux de transition en se basant sur deux approches : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation de Monte Carlo. Notre travail est subdivisé en trois parties :

La première partie consacré à l'étude des propriétés des mono-nitrures et des mono-phosphures des métaux de transition $TMXs$ ($TM = Cr, Mo, Co, Ni\ et\ X = P, N$). Les $TMXs$ sont étudié dans la structure zinc blende (ZB). Les résultats obtenus montrent que les deux $TMPs$ ($TM = Cr, Mo$) sont stables dans la phase ferromagnétique (FM) et les $TMNs$ ($TM = Co, Ni$) sont stables dans la phase non magnétiques (NM). La densité d'états (DOS) et les structures de bandes dans l'approche GGA, les $TMXs$ montrent un comportement métallique. Dans l'approche $GGA + U, CrP$ devient semi-métallique et MoP conserve leur comportement métallique. Les fréquences de phonons calculées des $TMXs$ sont positives et reflètent la stabilité dynamique de ces composés. Les constants élastiques calculés et leurs paramètres dérivés des $TMXs$ satisfont aux critères de stabilité de Born-Huang et indiquent que ces composés sont ductiles et stable mécaniquement. Pour les propriétés thermoélectriques (TE) des $TMNs$, les résultats obtenus montrent que ces propriétés diminuent avec l'augmentation de la température. À $300\ K$, les $TMNs$ présentent un coefficient Seebeck, une conductivité électrique et un facteur de puissance élevés. Les valeurs calculées du facteur de mérite sont respectivement de 0.75 et 0.797 pour le CoN et le NiN à $300K$, ce qui en fait des matériaux prometteurs pour les applications thermoélectriques.

Dans la deuxième partie, les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques (TE) de $Cr_{1-x}Al_xP$ **(** $0 \leq x \leq 1$**)** ont été réalisées. Les résultats obtenus montrent que CrP est ferromagnétique avec un moment magnétique total de $3\mu_B$. DOS montrent un comportement métallique pour $x = 0$, semi-métallique pour $x = 0.25, 0.5\ et\ 0.75$, et semi-conducteur pour $x = 1$. Les propriétés TE indiquent que

$Cr_{1-x}Al_xP$ sont des matériaux de type n et que le dopage a une grande influence sur les propriétés thermoélectriques.

Dans la troisième partie, Nous avons analysé les propriétés structurelles, électroniques, magnétiques, élastiques et thermodynamiques de l'anti-pérovskite Ni_4N. L'étude structurelle expose la stabilité de la configuration ferromagnétique du composé. De plus, les calculs de DOS et de structure de bande montrent un comportement métallique du Ni_4N. Les constants élastiques, la dispersion des phonons et les états de densité des phonons montrent que le composé Ni4N stable mécaniquement et dynamiquement. Les exposants critiques de Ni_4N obtenus par simulation Monte Carlo sont fortement en accord avec le modèle $3D$-Ising autour de la température critique T_C. La valeur obtenue de T_C en bon accord avec les travaux expérimentaux et théoriques.

Mots-clés: DFT ; Semi-conducteur; Demi-métal ; Propriétés thermoélectriques ; Propriétés élastiques ; Simulation de Monte-Carlo

Abstract

Title: Study of the physical properties of compounds based on phosphides, nitrides and anti-perovskite materials

In this thesis we have studied the structural, electronic, magnetic, elastic, thermodynamic and thermoelectric properties of compounds based on transition metals based on two approaches: density functional theory (DFT) and Monte Carlo simulation. Our work is subdivided into three parts:

The first part devoted to the study of the properties of mono-nitrides and mono-phosphides of transition metals $TMXs$ ($TM = Cr, Mo, Co, Ni\ and\ X = P, N$). $TMXs$ are studied in the zinc blende (ZB) structure. The results obtained show that the two $TMPs$ ($TM = Cr, Mo$) are stable in the ferromagnetic phase (FM) and the $TMNs$ ($TM = Co, Ni$) are stable in the non-magnetic phase (NM). Density of states (DOS) and band structures in the GGA approach show that $TMXs$ have metallic behavior. In the $GGA + U$ approach, CrP becomes semi-metallic and MoP retains their metallic behavior. The calculated phonon frequencies of $TMXs$ are positive and reflect the dynamic stability of these compounds. The calculated elastic constants and their parameters derived from the $TMXs$ satisfy the Born-Huang stability criteria and indicate that these compounds are ductile and mechanically stable. For the thermoelectric properties (TE) of $TMNs$, the results show that these properties decrease with increasing of temperature. At $300\,K$, $TMNs$ exhibit a high Seebeck coefficient, electrical conductivity and power factor. The calculated figure of merit values are 0.75 and 0.797 for CoN and NiN at $300K$, respectively, making them promising materials for thermoelectric applications.

In the second part, the structural, electronic, magnetic and thermoelectric (TE) properties of $Cr_{1-x}Al_xP$ **(** $0 \leq x \leq 1$**)** were realized. The results obtained show that CrP is ferromagnetic with a total magnetic moment of $3\mu_B$. DOS show metallic behavior for $x = 0$, semi-metallic for $x = 0.25, 0.5\ and\ 0.75$, and semiconductor for $x = 1$. The TE properties indicate that $Cr_{1-x}Al_xP$ are $n-$type materials and that the doping has a great influence on the thermoelectric properties.

In the third part, we analyzed the structural, electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of anti-perovskite Ni_4N. The structural study exposes the stability of the ferromagnetic configuration of the compound. Additionally, DOS and band structure

calculations show metallic behavior of Ni_4N. The elastic constants, the phonon dispersion and the phonon density states show that the compound Ni_4N is mechanically and dynamically stable. The critical exponents of Ni_4N obtained by Monte Carlo simulation are strongly in agreement with the $3D$-Ising model around the critical temperature T_C. The value obtained from T_C in good agreement with others experimental and theoretical works.

Keywords: DFT; Semiconductor; Half metal; Thermoelectric properties; Elastic properties; Monte-Carlo simulation

Liste des publications

1. **First Principles calculations of structural, electronic, elastic, vibrational, and thermodynamic properties of TMPs compounds (TM= Cr, Mo)**

El haoua, M., Azouaoui, A., Benzakour, N., Hourmatallah, A., Bouslykhane, K. Computational Condensed Matter, 2021, 27, e0054.

2. **Ab initio calculations of structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of** $Cr_{1-x}Al_xP$**.**

M. El haoua, A. Azouaoui, S. Salmi, N. Benzakour A. Hourmatallah, K. Bouslykhane - Phase Transitions, 2021, 94(11), pp.815-825.

3. **Structural, electronic, elastic, thermodynamical and thermoelectric properties of TMN (TM = Co, Ni)**

Azouaoui, A., **El Haoua**, M., Benzakour, N., ...Bouslykhane, K., Rezzouk, A. Physica Scripta, 2021, 96(9), 095703

4. **Structural, electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of Ni_4N anti-perovskite**

Azouaoui, A., **El haoua**, M., El Hamdani, I., ...Hourmatallah, A., Rezzouk, A. Phase Transitions, 2021, 94(6-8), pp. 454–473

5. **Structural, magnetic properties and phase stability of CrAs in the zinc-blende structure: Investigated by first principle calculations and Monte Carlo simulation.**

Azouaoui, A., **El haoua**, M., Benzakour, N., Hourmatallah, A., Bouslykhane, K. Solid State Communications, 2021, 323, 11410.

6. **Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Mn4N Perovskite: Density Functional Theory Calculations and Monte Carlo Study.**

Azouaoui, A., **M. El haoua**, S. Salmi, A. El Grini, N. Benzakour, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2020, 33(5), pp. 1507-1512

7. **Structural and magnetic properties of Co–Zn ferrites: Density functional theory calculations and high-temperature series expansions.**

Azouaoui, A., **M. El haoua**, S. Salmi, A. El Grini, N. Benzakour, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane Computational Condensed Matter, 2020, 23, e00454

8. **Structural and Magnetic Properties of Cd–Co Ferrites: Density Functional Theory Calculations and High-Temperature Series Expansions.**

Azouaoui, A., **M. El haoua**, S. Salmi, A. El Grini, N. Benzakour, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2020, 33(6), pp. 1831-1838

9. **Magnetic properties of spinels CoxZn1 −xCr2O4 systems: Green's functions, high-temperature series expansions technique and mean-field theory.**

A. El Grini, R. Masrour, A. Jabar, S. Salmi, A. Azouaoui, **M. El Haoua**, K. Bouslykhane, A. Hourmatallah, M. Hamedoun, N. Benzakour, A. Rezzouk & J. Kharbach Phase Transitions,2021, 94 (3-4), 159–169.