



## Mémoire de Master

Présenté par :

- OUARI Farid
- REBOUH Aghiles

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie des Matériaux*

**Thème :**

Étude ab-initio Des Propriétés Structurales Et  
Électronique De La Substitution Magnétique Dans  
Le Di-nitruure De Platine PtN<sub>2</sub>

**Soutenu le : 02 Juillet 2016**

**Devant le jury composé de :**

| Nom & Prénom     | Département d'affiliation | Qualité   |
|------------------|---------------------------|-----------|
| KASRI Yazid      | Physique                  | Président |
| BOUFALA Khaled   | Physique                  | Examineur |
| HOUARI Abdesalem | Physique                  | Encadreur |

**2015-2016**

# Remerciements

*Tout d'abord, louange à « **ALLAH** » : le tout puissant, le très miséricordieux qui nous a donné la santé, la force, le courage et l'opportunité de mener ce travail à terme.*

*Nous tenons à remercier **Mr A.HOUARI** d'avoir accepté d'être notre encadrant et de nous avoir soutenue et orienté avec beaucoup de sympathie et de gentillesse ce qui nous a permis de mener à terme ce projet.*

*Nos sincères considérations et remerciements sont également exprimés aux membres du jury :*

***Mr Y. KASRI** pour nous avoir fait l'honneur et le plaisir de présider ce jury.*

***Mr K. BOUFALA** d'avoir accepté de faire partie du jury et de donner de son temps pour examiner ce travail. Nous sommes très honorées de leur présence dans ce jury.*

*Nous remercions également à **Mr D.OURDANI** pour ces conseils et ces orientations.*

*Merci à tous.*

*R.AGHILES & O.FARID*

# Dédicaces

Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.

Je dédie ce modeste travail à :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères et sœurs (Lyes, Akram, Souhila et Samira) qui m'ont assisté dans ces moments difficiles et m'ont servi d'exemple.

Ma très chère Sandra,

Mes amis et amies (Lydia, Soussou, Selma, Youghou, Aïmed, Amine, Zohra, Ghiles, Yanis),

Mon binôme Farid,

De part le monde qui n'ont cessé de m'encourager.

Tous mes compagnons de promotion et tout les membres de l'association 'ECHO'.

REBOUH Aghiles

# Dédicaces

Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.

Je dédie ce modeste travail :

A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma chère 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.

A ma petite famille ma sœur Naima ainsi qu'à mes deux frères Youba et Kamel pour leur tendresse, leur complicité et leur présence malgré la distance qui nous sépare.

Que dieu les gardes et les protège.

A mon binôme Aghiles.

A tous mes amis particulièrement à (Salim, Abdelhak, Hicham, Jugurtha et Sofiane).

A tous mes compagnons de la promotion 2016

OUARI FARID

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| Liste des figures                                      | iii       |
| Liste des Acronymes                                    | iv        |
| Liste des tableaux                                     | 1         |
| Introduction Générale                                  | 2         |
| <b>1 Généralités sur le PtN<sub>2</sub></b>            | <b>4</b>  |
| 1.1 Introduction                                       | 5         |
| 1.2 Description du Pt et N                             | 5         |
| 1.3 Synthèse et propriété du PtN                       | 5         |
| 1.4 Propriété de PtN <sub>2</sub>                      | 6         |
| <b>2 Théorie ab-initio DFT-PAW</b>                     | <b>10</b> |
| 2.1 Introduction                                       | 11        |
| 2.2 Historique de la DFT                               | 11        |
| 2.3 Équation de Schrödinger                            | 12        |
| 2.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer                | 12        |
| 2.3.2 Théorie de Hartree-Fock                          | 13        |
| 2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT      | 14        |
| 2.4.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn            | 14        |
| 2.4.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn           | 15        |
| 2.4.3 Les équations de Kohn-Sham                       | 15        |
| 2.5 La fonctionnelle l'échange-corrélation dans la DFT | 17        |
| 2.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA)       | 17        |
| 2.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)       | 18        |
| 2.5.3 Fonctionnelle hybrides                           | 18        |
| 2.6 Méthode PAW( Projector augmented wave )            | 19        |
| <b>3 Résultats et discussions</b>                      | <b>20</b> |

|         |  |           |
|---------|--|-----------|
| 3.1     | Introduction . . . . .   | 21        |
| 3.2     | Détails de calcul . . . . .  | 21        |
| 3.3     | Propriétés structurales et électroniques . . . . .   | 21        |
| 3.3.1   | Propriétés structurales et électroniques du $\text{PtN}_2$ . . . . .                                 | 21        |
| 3.3.1.1 | Substitution Magnétique de $\text{PtN}_2$ . . . . .  | 24        |
| 3.3.1.2 | Propriétés structurales et électroniques du $(\text{Mn}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}\text{N}_2)$ . . . . . | 24        |
| 3.3.1.3 | Propriétés structurales et électronique du $(\text{Cr}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}\text{N}_2)$ . . . . .  | 27        |
|         | <b>Conclusion Générale et perspectives</b>   | <b>29</b> |
|         | <b>Bibliographie</b>   | <b>30</b> |

# Table des figures

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.1  | Spectres Raman (pics deuxième et troisième de l'ordre) de PtN [7]. . . . .   | 6  |
| 1.2  | Énergie totale en fonction du volume de la structure Pyrite et fluorite[15] . . . . .  | 7  |
| 1.3  | Schéma d'une cellule unitaire de la pyrite PtN <sub>2</sub> [17]. . . . .  | 8  |
| 1.4  | Structure de bande de PtN <sub>2</sub> [17]. . . . .   | 8  |
| 1.5  | La densité totale des états de PtN <sub>2</sub> [17]. . . . .  | 9  |
| 3.1  | Énergie en fonction de volume de PtN <sub>2</sub> obtenu par l'approximation GGA. . . . .  | 22 |
| 3.2  | Énergie en fonction de volume de PtN <sub>2</sub> obtenu par l'approximation LDA. . . . .  | 22 |
| 3.3  | densité d'état de PtN <sub>2</sub> obtenue par l'approximation GGA. . . . .  | 23 |
| 3.4  | Énergie en fonction de volume de Mn <sub>0.25</sub> Pt <sub>0.75</sub> N <sub>2</sub> à l'état ferromagnétique obtenu par l'approximation GGA. . . . . | 24 |
| 3.5  | Énergie en fonction de volume de Mn <sub>0.25</sub> Pt <sub>0.75</sub> N <sub>2</sub> à l'état non-magnétique obtenu par l'approximation GGA . . . . . | 25 |
| 3.6  | Schéma comparatif de l'énergie totale en fonction du volume à l'état (NM) et (FM) calculé avec GGA . . . . .   | 25 |
| 3.7  | Densité d'état de Mn <sub>0.25</sub> Pt <sub>0.75</sub> N <sub>2</sub> obtenue par l'approximation GGA. . . . .  | 26 |
| 3.8  | Densité d'état de Mn <sub>0.25</sub> Pt <sub>0.75</sub> N <sub>2</sub> obtenue les fonctionnelles hybride . . . . .                                    | 27 |
| 3.9  | Énergie en fonction de volume de Cr <sub>0.25</sub> Pt <sub>0.75</sub> N <sub>2</sub> à l'état ferromagnétique obtenu par l'approximation GGA. . . . . | 27 |
| 3.10 | densité d'état de Cr <sub>0.25</sub> Pt <sub>0.75</sub> N <sub>2</sub> obtenue par l'approximation GGA. . . . .  | 28 |

# Liste des Acronymes

|            |  |
|------------|--|
| <b>B</b>   | Module de compressibilité (Bulk modulus)                                   |
| <b>BC</b>  | Bande de conduction (Conduction band)                                      |
| <b>BV</b>  | Bande de valence (Valence band)  |
| <b>cfc</b> | Cubique à faces centrées   |
| <b>DFT</b> | Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)      |
| <b>DRX</b> | Diffraction de Rayons X  |
| <b>DOS</b> | Densité d'états (Density of states)  |
| <b>EF</b>  | Énergie de Fermi (Fermi energy)  |
| <b>Eg</b>  | Bande interdite (Energy band gap)  |
| <b>FM</b>  | Ferromagnétique (Ferromagnetic)  |
| <b>GGA</b> | Approximation du gradient généralisée (Generalized gradient approximation) |
| <b>LDA</b> | Approximation de la densité locale (Local density approximation)           |
| <b>NM</b>  | Non-magnétique (Non-magnetic)  |
| <b>PAW</b> | Pseudo-potentiel et onde augmentée (Projector augmented wave)              |



# Liste des tableaux

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.1 | différents résultats obtenus sur l'étude du PtN <sub>2</sub> . . . . .                              | 9  |
| 3.1 | Paramètres de maille, module de compressibilité obtenus par l'approximation GGA<br>et LDA . . . . . | 23 |

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Compte tenu de l'intérêt technologique et des besoins industriels, la recherche de nouvelles propriétés, d'une part, et l'amélioration de celles existantes déjà dans les matériaux, d'autre part, elle constitue un grand défi pour la communauté scientifique travaillant dans le domaine des sciences des matériaux. Le progrès des techniques expérimentales a permis la synthèse de matériaux dans des structures cristallines inexistantes à l'état naturel. Leur caractérisation très précise, a mis en évidence des propriétés structurales, magnétiques, optiques et mécanique surprenantes. Tel que les nitrures métalliques qui attire de plus en plus l'attention, en raison de la diversité de ses excellentes propriétés, et leur importance dans les applications de la science et de la technique fondamentales.

Le di-nitride de platine qui fera l'objet de notre étude en plus d'être un semi-conducteur il présente d'excellentes propriétés mécaniques. D'un autre côté, compte tenu de l'énorme progrès de l'outil informatique et le développement de diverses méthodes théoriques ainsi que le raffinement des codes de calculs existants; il est devenu possible d'appréhender, avec une grande précision, les différentes propriétés physiques de ces matériaux. De ce fait, les calculs numériques de premier principe devancent souvent les expériences, beaucoup plus coûteuses. Ce qui stimule les théoriciens à étudier numériquement des matériaux afin d'améliorer leurs performances; mais également de simuler de nouveaux matériaux, non encore élaborés expérimentalement, de prédire leurs propriétés physiques et d'expliquer de nouveaux phénomènes, ceci grâce aux méthodes de simulation numériques puissantes dites de premier principe (ab initio).

Cette simulation a été effectuée par le code CP-PAW (car-parrinello projector augmented wave). Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il permet d'obtenir l'énergie totale de l'état fondamental du système. Le but de ce travail est de calculer les propriétés structurales, électroniques magnétiques des composés  $\text{XPtN}_2$  ( $X = \text{Mn}, \text{Cr}$ ).

Le mémoire que nous présentons comprend trois chapitres :

Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique des propriétés de  $\text{PtN}_2$ .

Dans le deuxième chapitre, nous rappelons le principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) qui regarde la densité électronique comme variable fondamentale et toutes les propriétés physiques, notamment l'énergie totale du système d'électrons, peuvent être exprimés comme une

fonction de celle-ci. Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham, pour un système d'équation de Schrödinger mono électroniques par des approximations dite LDA ou GGA [1].

Le chapitre trois est consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

# 1

*Généralités sur le PtN<sub>2</sub>*

## 1.1 Introduction

La recherche permanente sur les technologies actuelles en vue d'améliorer la miniaturisation ainsi que la rapidité des composants met aujourd'hui en évidence les limites de l'électronique classique. C'est pourquoi de plus en plus de projets étudient une nouvelle sorte d'électronique telle que la synthèse des semi-conducteur aux propriétés physico-chimiques optimales. De plus en plus d'étude théorique et expérimental des nitrures métalliques attire l'attention, en raison de la diversité de ses excellentes propriétés ; tel que la dureté, la supraconductivité, photoluminescence et divers types de magnétisme [1][2] et leur importance dans les applications de la science et de la technique fondamentales [3].

le di-nitride de platine qui fera l'objet de notre étude en plus d'être un semi-conducteur il présente d'excellentes propriétés mécaniques.

## 1.2 Description du Pt et N

### Platine-Pt

Le platine ; numéraux atomique 78, structure cristalline principale est le cubique faces centrées (CFC), fait partie de la famille des métaux de transition et sa configuration électronique est donnée par :  $[Xe]4f^{14}5d^96s^1$ .

### Azote-N

L'azote ; numéraux atomique 7, structure cristalline principale est l'hexagonal compacte (HC), a l'abondance dans l'atmosphère (78%) sous forme de gaz ( $N_2$ ), sa configuration électronique est sous forme  $[He]2s^22p^3$ .

## 1.3 Synthèse et propriété du PtN

La plus part des métaux de transition sont connus pour formé des composées avec l'azote, il est que récemment rapportés que les nitrures solide de *Au*, *Ir*, *Os*, *Pd* et *Pt* forment des composés stables avec de l'azote. Ce dernier a l'une des plus forte liaison covalente et par conséquent est très stable et inerte dans les condition normales [4].

Il y a plusieurs façons de synthétiser des nitrures métalliques à des pressions ambiantes, la synthèse peut être réalisée par traitement chimique à haute température ( $> 800K$ ), l'irradiation par laser même mécaniquement par déformation plastique de la surface [5].

La synthèse de nitrure de platine a été réussie par Gregoryanz et al [6], le *PtN* à été formé en utilisant la DAC (laser-heated diamond anvil cell) à une température supérieure à 2000k et une pression de 50 GPa, le système obtenu après la trempe à la température ambiante et à pression atmosphérique a été caractérisé par spectroscopie Raman et diffraction a rayon X.

Le métal en question est placé dans la cellule du DAC soit en forme de carré mince (environ  $30\mu m \times 10\mu m$ ) ou poudre fine. L'azote est ensuite chargé dans le DAC cryogénie. La spectroscopie Raman a été utilisée pour déterminer si une réaction a eu lieu.

La force et la largeur des bandes fondamentales de Raman indiquent une structure bien cristallisée et hautement ordonnée.

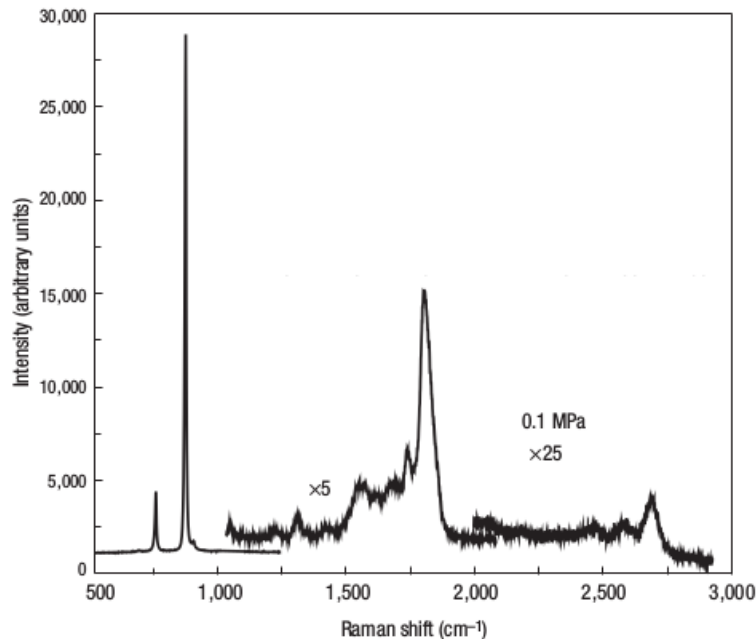


FIGURE 1.1 – Spectres Raman (pics deuxième et troisième de l'ordre) de PtN [7].

Bien que le travail de synthèse de nitrure de platine a été fait avec succès [6][9] sa structure cristalline est un sujet à controverse, dans plusieurs travaux expérimental [6] et théoriques [10][12][13] la structure zinc-blende avec une composition stœchiométrique de  $PtN$  a été proposé. Cependant, il a été montré que la structure blende de  $PtN$  est élastiquement instable [8].

## 1.4 Propriété de PtN<sub>2</sub>

La structure fluorite a donc été suggéré avec une composition de  $PtN_2$ [8]. Cette stœchiométrie a été confirmée expérimentalement ces derniers temps.[14] Dans la structure fluorite tous les atomes  $N$  occupent les interstitiels tétraédriques du réseau  $Pt$ . Les interstitiels octaédriques sont laissés vides parce que les atomes  $N$  sont trop petit pour être stabilisé dans les interstitiels octaédriques [11], également les atomes d'azote peuvent occuper les interstitiels octaédriques sous la forme de  $N_2$  dimères, dans ce cas on appelle la structure pyrite [11]. La structure pyrite  $PtN_2$  a été suggérée par Crowhurst en raison de la similitude des spectres Raman expérimentaux avec celle de la pyrite  $FeS_2$  [14].

Yu et al ont rapporté aussi que la pyrite  $PtN_2$  est en effet élastique stable avec une énergie plus faible que la fluorite  $PtN_2$  et leurs résultats calculés correspondent aux données expérimentales [6].

Les énergies totales ont été calculées pour les deux structures à différents volumes autour du volume d'équilibre  $V_0$ , ils sont donnés à la Figure 1.2 [15], il est clair à partir des courbes  $E=f(V)$  (Figure 1.2) que la structure pyrite est plus stable dans les conditions ambiantes, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux et d'autres travaux théoriques.

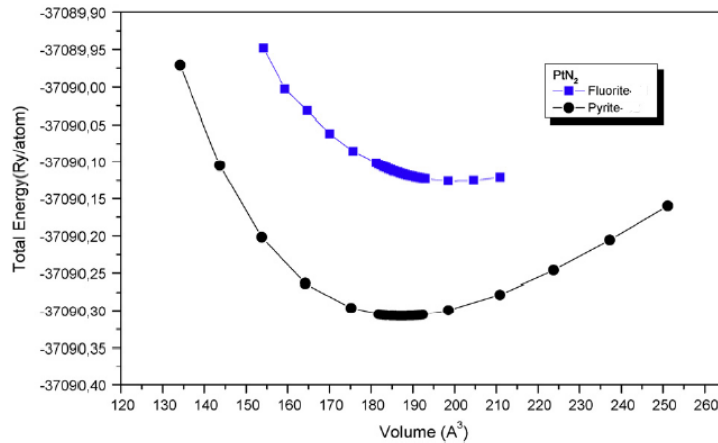
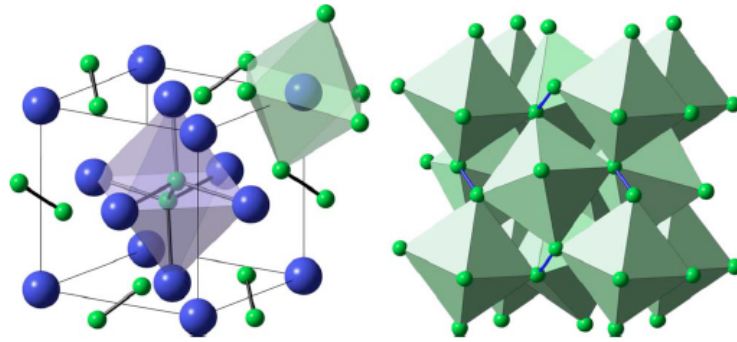


FIGURE 1.2 – Énergie totale en fonction du volume de la structure Pyrite et fluorite[15] .

Le nitrure de platine et d'autres nitrures de métaux nobles, peuvent posséder des propriétés mécaniques et électroniques potentiellement intéressantes. Par exemple, le nitrure de platine a été démontré qu'il possède un module de compressibilité comparable à celui du cube-BN, un matériau connu super-dur [6]. Expérimentalement il a été révélé que ce matériau est stable dans les conditions ambiantes et possède un module de compressibilité de 372 GPa [16] et un paramètre de maille de 4.804 Å et aussi suggéré en tant que matériau semi-conducteur [17][18] ce qui implique plus largement les applications potentielles.

La structure cristalline de  $PtN_2$  est schématiquement représentée sur la Figure 1.3 les atomes du  $Pt$  forment un réseau CFC et il y a un dimère  $N_2$  dans chaque interstitielle octaédrique du réseau  $Pt$  et chaque  $N$  est lié à trois atomes  $Pt$  les plus proches, et chaque  $Pt$  est entouré de 6N [17].

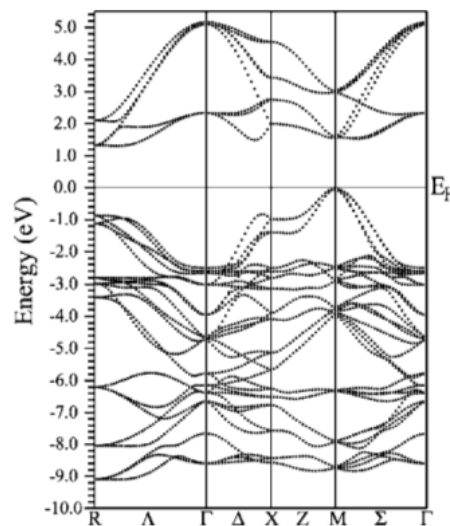
FIGURE 1.3 – Schéma d'une cellule unitaire de la pyrite PtN<sub>2</sub>[17].

Les grandes boules représente les atomes de Pt et les petites les atomes de N.

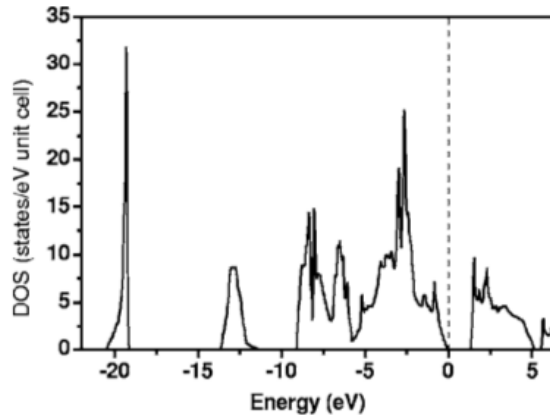
En raison de son importance fondamentale et technologique, les nouveaux composé de nitrure de platine on été largement étudiée ces dernières années [6][19]. Plusieurs études théorique on été réalisées, en utilisant différentes méthodes basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Plusieurs calculs de la structure de bande électronique et les densité d'état ont rapporté dans la littérature, certains résultat sont présentes sur les figures 1.4 et 1.5 [17].

La figure 1.4 représente la structure de bande de  $PtN_2$ , elle indique que le  $PtN_2$  est un semi-conducteur avec une largeur de bande interdite indirecte de 1.30 eV GGA ou 1.77 eV LDA [17]. La densité totale des états de  $PtN_2$  est représenté sur la figure 1.5 ; les états  $d$  de  $Pt$ , et les états  $p$  de  $N$ , se trouvent dans la plage comprise entre -9 et 0 eV haut bande d'énergie de valence [17].

FIGURE 1.4 – Structure de bande de PtN<sub>2</sub>[17].



FIGURE 1.5 – La densité totale des états de PtN<sub>2</sub>[17].

|                                       |                        |                    |
|---------------------------------------|------------------------|--------------------|
| Paramètre de maille théorique : a (Å) | LAPW-GGA <sub>22</sub> | 4.862              |
|                                       | PP-PW91 <sub>17</sub>  | 4.877              |
|                                       | PP-PBE <sub>23</sub>   | 4.848              |
|                                       | PAW-PW91 <sub>24</sub> | 4.875              |
|                                       | Exp <sub>1</sub>       | 4.804              |
| Module de compressibilité : B (GPa)   |                        | 272 <sub>22</sub>  |
|                                       |                        | 298 <sub>17</sub>  |
|                                       |                        | 288 <sub>23</sub>  |
|                                       |                        | 278 <sub>24</sub>  |
|                                       |                        | 372 <sub>1</sub>   |
| Gap direct (eV)                       | GGA                    | 1.3 <sub>17</sub>  |
|                                       | LDA                    | 1.77 <sub>17</sub> |
|                                       | GGA                    | 1.5 <sub>18</sub>  |

TABLE 1.1 – différents résultats obtenus sur l'étude du PtN<sub>2</sub>.

Les différents résultats obtenus sur l'étude des propriétés structurales et électroniques confirment que PtN<sub>2</sub> est un semi-conducteur dans une stable configuration. Et l'évolution de ces propriétés (électriques, magnétiques...) ce fait à travers l'introduction des impuretés dans leurs structures cristallines.

# 2

*Théorie ab-initio DFT-PAW*

## 2.1 Introduction

La théorie de la physique des semi-conducteurs repose en partie sur la mécanique quantique et en partie sur la thermodynamique. La prise en compte de la nature quantique des électrons est essentielle pour décrire leurs niveaux d'énergie et leur dynamique. La simulation numérique, dite *ab initio* repose sur la DFT, elle a été appliquée avec succès au début des années 80 à des petits systèmes (une dizaine d'atomes) pour prédire le comportement d'une jonction à base de semi-conducteurs [25]. Aujourd'hui l'avancée technologique et la puissance des calculs disponibles permettent d'appliquer les calculs de DFT à des systèmes plus importants, Quelques centaines d'atomes, ce qui ouvre de nouvelles perspectives.

## 2.2 Historique de la DFT

Les méthodes numériques que nous avons utilisées sont issues principalement de la théorie 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. Un calcul est qualifié de calcul *ab initio* s'il repose sur les lois physiques de base et établies sans postulats additionnels ou modèles spéciaux.

L'une des premières méthodes de calcul de structure électronique a été dérivée à la fin des années 30 par 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 [26], puis Fock introduit le principe d'exclusion de Pauli en mettant les fonctions d'ondes sous la forme d'un déterminant de Slater [27].

Sans rentrer dans le détail de la méthode d'Hartree-Fock notons que cette méthode peut être affinée en écrivant la fonction d'onde comme une somme de déterminants de Slater (méthode appelée configuration d'interaction). Le système devient alors rapidement très lourd à calculer [28].

L'idée originale de la théorie fonctionnelle de la Densité a vu le jour dans les travaux de Thomas [29][30] et Fermi en 1927 [31][32], puis améliorée par Dirac [33] 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 (fonction à une seule variable). Cette approche est plus facile à calculer mais s'est révélée moins précise que la méthode d'Hartree-Fock.

En 1964 Hohenberg et Kohn [34] 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 [35] 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.

## 2.3 Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger indépendante du temps d'un système moléculaire de  $N_e$  électrons de masse  $m_e$  situés en  $r_i$  et  $N_n$  noyaux de masse  $m_n$  situés en  $R_I$  est définie comme suit :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (2.1)$$

Où :  $E$  est l'énergie du système,  $\psi$  est la fonction d'onde de ce système et  $\hat{H}$  est l'hamiltonien totale donné sous la forme suivante [36][37] :

$$\hat{H} = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{n-n} + V_{e-e} \quad (2.2)$$

Où :

$T_n = \frac{-\hbar^2}{2m_n} \sum_I \nabla_I^2$  et  $T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$  sont respectivement les termes d'énergie cinétique nucléaire et électronique ;

$V_{n-e} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$  est le terme d'énergie potentielle d'attraction noyau-électrons ;

$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$  et  $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  sont respectivement les termes d'énergie potentiel de répulsion noyau-noyau et électron-électron.

Avec  $Z_{(I,J)}$  est le nombre atomique des noyaux, et  $e$  c'est la charge d'électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger de ce système est impossible dans la pratique à cause du nombre très élevé des interactions mises en jeu, c'est pour ça qu'il s'avère donc nécessaire de passer par des approximations de simplification [38].

### 2.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est dite aussi l'approximation adiabatique, dans laquelle on prend en considération la grande différence de masse entre le noyau et l'électron, où le noyau est plus lourd que l'électron. Donc le mouvement de l'électron est plus rapide que celui du noyau, et pour cela

on peut considérer le noyau comme fixe, permettant ainsi de négliger le terme d'énergie cinétique  $T_n$ , et le potentiel  $V_{n-n}$  devient constant.

Après cette approximation, l'hamiltonien ne comporte que trois termes, deux termes de l'énergie cinétique et le potentiel des électrons, et le troisième terme  $V_{ext}$  qui représente l'énergie potentiel des électrons dans le potentiel des noyaux fixes [37][38] :

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{ext} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N_e} \nu(\vec{r}_i) \quad (2.3)$$

Cette équation est écrite en unités atomiques pour simplifier le calcul, c'est-à-dire que  $\hbar^2 = e^2 = m_e = 1$ .

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction  $\psi$ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron.

### 2.3.2 Théorie de Hartree-Fock

Les électrons en interaction du système étudié sont considérés comme des fermions. La fonction d'onde du système est antisymétrique c'est-à-dire que deux fermions ne peuvent pas être dans la même position au même temps, et lorsqu'on a un échange de deux électrons, la fonction d'onde change de signe [39] :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (2.4)$$

Dans le cas d'un système à N électrons la fonction d'onde peut être définie par le déterminant de Slater [39] :

$$\begin{aligned} \psi_{HF} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{pmatrix} \\ &= \psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \end{aligned}$$

Où  $\psi_i(\vec{x})$  est la fonction d'orbitale et de spin qui est le produit d'orbitale spatial  $\Phi_k(\vec{r})$  et la fonction de spin  $\sigma(s)$  [36]. D'après l'approximation de Hartree-Fock, les orbitales orthonormées  $\psi_i$  minimisent l'énergie de la fonction  $\psi_{HF}$  d'onde et la l'expression d'hamiltonien est donnée par [36] :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} + \frac{1}{2} \sum_N^{i,j=1} (j_{ij} - k_{ij}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} + V_H + V_x\end{aligned}\quad (2.6)$$

Le troisième terme représente le potentiel de Hartree-Fock d'interaction coulombienne du  $i^{\text{ème}}$  électron et l'ensemble des (N-1) électrons qui restent, où  $j_{ij}$  est l'opérateur coulombien de Hartree et  $k_{ij}$  est l'opérateur d'échange de Fock [36][37].

## 2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que variable principale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree-Fock [39]. En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Hohenberg et Kohn ont amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique et elle repose sur deux théorèmes fondamentaux [40].

### 2.4.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont prouvé (en 1964) [41] que le potentiel externe  $V_{ext}$  ainsi que toutes les propriétés de l'état fondamentales du système comme l'énergie cinétique  $T$ , l'énergie potentiel  $V$  et l'énergie totale  $E$ , sont une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ [25] :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})]$$

$$= \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d(\vec{r}) + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (2.7)$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (2.8)$$

### 2.4.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn définit une propriété importante de la fonctionnelle de la densité. Ce théorème indique que l'énergie de l'état fondamentale définie par la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  atteint sa valeur la plus basse, si la densité électronique correspond à la densité réelle de l'état fondamentale  $\rho(\vec{r})$  [36] :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.9)$$

L'équation d'Euler-Lagrange permet de calculer  $\rho_0(\vec{r})$  sans introduire l'équation de Schrödinger :

$$\delta \{ E[\rho(\vec{r})] - \mu [\rho(\vec{r}) d\vec{r} - N] \} = 0 \quad (2.10)$$

Où  $\mu$  est le potentiel chimique :

$$\mu = \frac{\delta E[(\rho(\vec{r}))]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.11)$$

Si on remplace  $E[(\rho(\vec{r}))]$  par sa valeur de l'équation (2.7) on aura le résultat suivant :

$$\mu = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HF}[(\rho(\vec{r}))]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.12)$$

Donc  $F_{HF}[(\rho(\vec{r}))]$  de l'équation (2.8) est définie indépendamment du potentiel  $V_{ext}(\vec{r})$  cela veut dire que  $F_{HF}[(\rho(\vec{r}))]$  est une fonctionnelle qui dépend uniquement de  $\rho(\vec{r})$  [36], par conséquent, si  $\rho_0(\vec{r})$  on calcule de l'état fondamentale on peut également calculer l'énergie totale du système, mais malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de cette fonctionnelle se qui nécessite de passer à d'autres approximations.

### 2.4.3 Les équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham (1965) [42] servent à résoudre les difficultés du théorème de Hohenberg et Kohn. Kohn et Sham ont changé le système étudié d'un système d'électrons interagissant à un système d'électrons non interagissant, l'hamiltonien de Kohn-Sham qui correspond à ce système est [38] :

$$\hat{H}_{KS} = T_0 + V_H + V_{ext} + V_{xs} \quad (2.13)$$

Où :  $T_0$  est l'énergie cinétique des électrons non interactifs,  $V_H$  est le terme de Hartree d'interaction coulombienne,  $V_{xc}$  est le potentiel d'échange et de corrélation de ce système. D'après le premier théorème de Hohenberg et Kohn l'énergie de ce système s'écrit comme suit [38] :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.14)$$

L'effet de changement du système sur l'énergie cinétique  $T_0$  et l'énergie d'interaction coulombienne  $V_H$  est l'effet de changement du système sur l'énergie cinétique  $V_{xc}$  de Kohn-Sham, ce terme est donné par la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation [38] :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.15)$$

La densité exacte  $\rho(\vec{r})$  de l'état fondamentale d'un système à  $N$  électrons est :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Phi_i(\vec{r})^* \Phi_i(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Où les fonctions d'onde à une seule particule  $\Phi_i(\vec{r})$  sont les  $N$  solutions de la plus basse énergie de l'équation de Schrödinger écrite dans le cadre de la théorie de Kohn-Sham [38] comme suit :

$$\hat{H}_{KS}\Phi(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (2.17)$$

Pour résoudre l'équation de Kohn-Sham nous devons définir le potentiel de Hartree  $V_H$  et le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$ . Il faut donc déterminer la densité électronique qui est elle-même dépend de la fonction d'onde [40]. Ce problème auto-cohérent est résolu en utilisant l'algorithme suivant :

1. Définir une densité électronique initiale d'essai  $\rho(\vec{r})$
2. Construire le potentiel
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham, pour trouver la fonction d'onde d'une seule particule  $\Phi(\vec{r})$ .
4. Calculer la nouvelle densité électronique  $\rho_{KS}(\vec{r})$  en utilisant la fonction d'onde obtenue dans l'étape précédente.
5. Comparer la densité électronique  $\rho_{KS}(\vec{r})$  avec la densité d'essai  $\rho(\vec{r})$ , si elles sont égales donc la densité  $\rho_{KS}(\vec{r})$  est la densité électronique de l'état fondamentale donc on peut calculer l'énergie totale, sinon on recommence par l'étape 2.

Donc ce processus est une méthode répétitive auto-cohérente qui permet de résoudre les équations de Kohn-Sham [40].



## 2.5 La fonctionnelle l'échange-corrélation dans la DFT

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto-cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations entre autre, on peut cité la LDA et la GGA. [36]

### 2.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation), ou LDA [42]. Dans cette approximation, la fonctionnelle d'échange-corrélation est considérée comme totalement locale et la densité d'énergie d'échange-corrélation en un point  $r$  est prise comme étant celle d'un gaz homogène d'électrons possédant la même densité électronique [43]. Ce qui revient à poser les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point.
- La densité est une fonction variant lentement vis-à-vis de.

Cette approximation consiste donc à considérer que 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 uniforme.

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.18)$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ [20]. Donc le potentiel  $V_{xc}$  devient :

$$E_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) + \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.19)$$

La fonction  $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  peut être divisée en deux contributions d'échange et de corrélation comme suit [25] :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (2.20)$$

La partie d'échange est donnée par la formule de Dirac-Fermi suivante :

$$\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\left(\frac{3}{4}\right) \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.21)$$

### 2.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation  $\varepsilon_{xc}$  de l'approximation de densité locale LDA, dans ce cas cette énergie dépend non seulement de la densité  $\rho(\vec{r})$  mais aussi du gradient de cette densité  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ , afin de tenir compte la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons [36]. Donc l'énergie  $\varepsilon_{xc}$  s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r})|)d\vec{r} \quad (2.22)$$

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. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

### 2.5.3 Fonctionnelle hybrides

une nouvelle approche est apparue en 1993, au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) [46]. Cette approche représente une avancée importante dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation. Son principe est d'introduire un certain pourcentage d'échange de Hartree-Fock dans la fonctionnelle d'échange. L'idée avait été d'abord proposée par Becke Axel [46], dans les cas où la densité locale  $\rho(\vec{r})$  est très inhomogène. Ce formalisme a conduit à l'apparition des fonctionnelles dites hybrides autrement dit Hartree-Fock-GGA (LDA) dont la précision surpasse celle de la GGA (LDA) [47]. On écrit l'énergie d'échange-corrélation sous la forme suivante [46] :

$$E_{XC} = \frac{1}{2}(E_x^{HF} + E_c^{DFT}) \quad (2.23)$$

Où :

$E_c^{DFT}$  est l'énergie de corrélation obtenue par une fonctionnelle de la DFT (LDA/GGA).

$E_x^{HF}$  est l'énergie d'échange de Hartree-Fock.

Il y a une multitude de fonctionnelles hybrides, on peut citer la fonctionnelle B3LYP, qui inclut la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP), la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) et 20% d'échange Hartree-Fock [48], de forme :

$$E_{xc}^{B3YP} = E_x^{LDA} + 0.2(E_x^{HF} + E_x^{LDA}) + 0.8(E_x^{GGA}E_x^{LDA})E_x^{LDA} + 0.72E_x^{GGA}E_x^{LDA} \quad (2.24)$$

On peut aussi évoquer la fonctionnelle l'hybride PBE0 avec un pourcentage d'échange exact

(HF) de 25% [49][50] de la forme :

$$E_{xc}^{PBE} = \frac{3}{4}E_x^{PBE} + \frac{1}{4}E_x^{HF} + E_c^{PRO} \quad (2.25)$$

Les fonctionnels hybrides ont permis de grandes améliorations par rapport Aux méthodes GGA et LDA dans le calcul des propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Elles ont un apport très important dans les propriétés électroniques, notamment dans l'estimation de la valeur du gap, où la GGA (LDA) sont connues pour faillir à son l'estimation. Actuellement, la fonctionnelle la plus élaboré et qui est réputée pour ces bon résultats est celle de Heyd et al (HSE06) [52] .

## 2.6 Méthode PAW( Projector augmented wave )

Il y a différentes méthodes de calculs de la structure électronique lors de la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes sont différentes par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'ondes prise comme base de développement. On peut citer, la méthode des ondes planes linéarisée (LAPW), la méthode des ondes muffin-tin linéarisée (LMTO) et la méthode projector augmented wave (PAW). On a utiliser cette dernière pour effectuer nos calculs.

En 1994, Peter Blöchl développa la méthode PAW [53] en combinant les principes des méthodes à base de pseudo-potentiels d'une part et à base d'onde plane augmentée linéarisée d'autre part. Cette méthode a été nécessaire pour améliorer la précision et l'efficacité de calcul de l'approche ab-initio et de fournir les fonctions d'onde correctes plutôt que les fonctions d'onde fictives fournies par l'approche pseudo potentiel. Ces fonctions d'ondes sont décrites en superposant différents termes : premièrement, une onde plane qui permet de décrire la région de liaison et les traces de la fonction d'onde, cependant près du noyau, l'utilisation de ce terme seul requiert une grande base afin de décrire d'une façon correcte toutes les oscillations de la fonction d'onde. Deuxièmement, on ajoute une pseudo-fonction d'onde. Enfin, des orbitales étendues, atomiques et pseudo-atomiques, ce dernier terme reproduit l'aspect cité dans le premier [51].

Il est important de signaler que la fonction d'onde des états de cœur dans les potentiels PAW est exprimée de la manière suivante [51] :

$$\psi_c = \psi_c^{PS} + \Phi_c - \Phi_c^{PS} \quad (2.26)$$

Où :

$\psi_c^{PS}$  pseudo-fonction d'onde de cœur.

$\Phi_c$  fonction d'onde tous-électron du potentiel du cœur.

$\Phi_c^{PS}$  pseudo-fonction d'onde partielle des états du cœur.

# 3

## *Résultats et discussions*

## 3.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats de calcul des propriétés structurales du  $PtN_2$ , la comparaison avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux et les propriétés des composés  $X_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  ( $X = Mn, Cr$ ). Nous avons effectué ce calcul avec le code CP-PAW basé sur la théorie DFT dans les deux approximations GGA et LDA.

## 3.2 Détails de calcul

Le calcul des propriétés électroniques et structurales commence par l'étape d'optimisation, cette étape consiste à calculer la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire d'un matériau, les résultats sont ajustés à l'aide de l'équation d'états de Murnaghan afin de déterminer le minimum de l'énergie qui correspond à l'état fondamental de ce matériau. L'équation de Murnaghan [54] est définie comme suit :

$$E(V) = E_0V + \left[ \frac{B_0V}{B_0(B_0 - 1)} \right] * \left[ B'_0V \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (3.1)$$

Où :  $E_0$  et  $V_0$  sont respectivement l'énergie et le volume de la maille à l'équilibre.  $B_0$  et  $B'_0$  sont le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée première par rapport à la pression. Le module de compressibilité  $B_0$  est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\delta_2 E}{\delta V^2} \quad (3.2)$$

On doit varier les positions des atomes dans la maille, en fonction de l'énergie totale, et la valeur minimale de celle-ci correspond aux paramètres et positions optimales. Par la suite, nous avons calculé dans chaque cas la densité d'état électronique.

## 3.3 Propriétés structurales et électroniques

### 3.3.1 Propriétés structurales et électroniques du $PtN_2$

Les figures (3.1) et (3.2) représentent le résultat de calcul de l'énergie en fonction du volume pour  $PtN_2$ , dans la structure Pyrite :

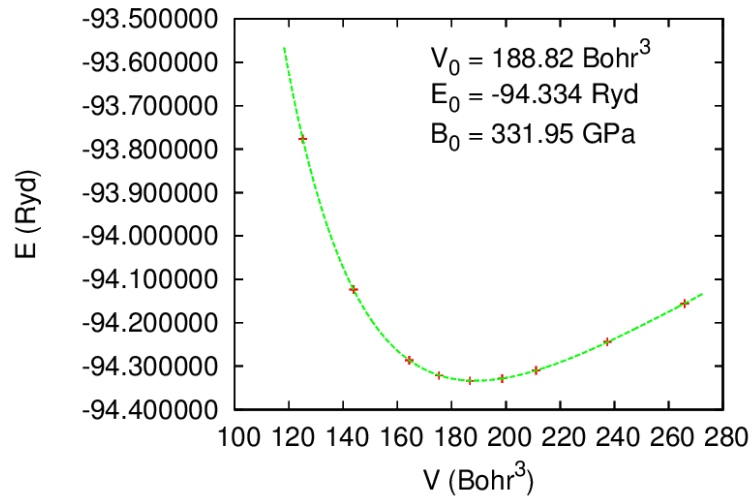


FIGURE 3.1 – Énergie en fonction de volume de  $PtN_2$  obtenu par l'approximation GGA.

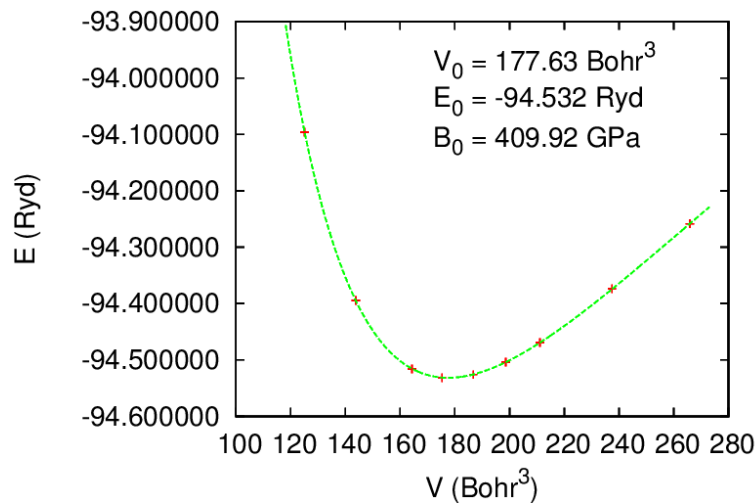


FIGURE 3.2 – Énergie en fonction de volume de  $PtN_2$  obtenu par l'approximation LDA.

Nous rapportons dans le tableau (3.1), les résultats de calcul obtenus par les deux approximations GGA et LDA respectivement, du paramètre de maille 'a' et le module de compressibilité  $B$  (Bulk modulus), comparés avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux :

|                    | a (Å) | B (GPa) |
|--------------------|-------|---------|
| Exp <sub>6</sub>   | 4.804 | 372     |
| GGA                |       |         |
| Nos résultat       | 4.817 | 331.95  |
| Ref <sub>1</sub> 7 | 4.875 | 272     |
| Ref <sub>1</sub> 6 | 4.862 | 278     |
| LDA                |       |         |
| Nos résultat       | 4.720 | 409.92  |
| Ref <sub>1</sub> 7 | 4.770 | 352     |
| Ref <sub>1</sub> 6 | 4.790 | 347     |

TABLE 3.1 – Paramètres de maille, module de compressibilité obtenus par l’approximation GGA et LDA

Le calcul LDA montre que le minimum de l’énergie correspond à ( $a = 4.72 \text{ \AA}$ ). Ce résultat reste un peu loin de la valeur expérimental ( $4.804 \text{ \AA}$ ) [6] mais les résultats obtenus reste dans l’intervalle des résultats existant dans la littérature. Avec le calcul qui a été réalisé à l’aide de la GGA, on trouve que le minimum de l’énergie (équilibre théorique) obtenu est de ( $a = 4.817 \text{ \AA}$ ). Ce résultat est en meilleur accord avec l’expérimental ( $4.804 \text{ \AA}$ ). Pour le module de compressibilité nous avons obtenu ( $B = 409.92 \text{ GPa}$  par LDA et  $B = 331.95 \text{ GPa}$  par GGA) les résultats sont un peu loin de l’expérimental ( $B = 372$ ) [6]. D’après la comparaison de nos résultats avec les résultats expérimentaux nous constatons que le paramètre de maille calculés par l’approximation LDA sont sous estimés.

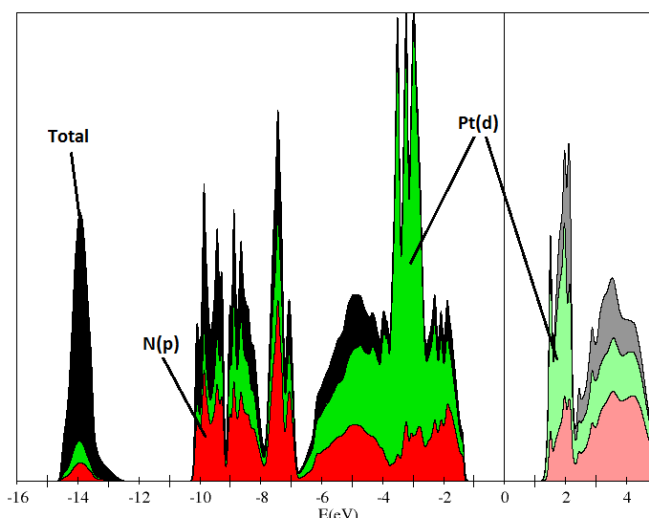


FIGURE 3.3 – densité d’état de  $PtN_2$  obtenue par l’approximation GGA.

On a sur la figure 3.3 les densités totale du  $PtN_2$  (en noir) et les densités partielles associées aux orbitales  $d$  du  $Pt$  (en vert), et les orbitales  $p$  de  $N$  (en rouge) et la ligne verticale est le niveau

de Fermi ; en bas de la bande de valence entre -10 et -7 eV , nous remarquons une domination des densités d'état partielles des orbitales  $p$  de l'azote(en rouge). au voisinage du niveau de Fermi entre -7 et -2.8 eV, nous remarquons une prédominance des orbitales  $d$  du  $Pt$  (en vert) et nous constatant aussi l'existence d'un gap d'énergie d'une valeur de 2.68 eV pour la GGA. A noter que la GGA est connu pour faillir à l'estimation du gap [18].

### 3.3.1.1 Substitution Magnétique de $PtN_2$

Dans cette partie nous allons nous intéresser à l'évolution des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du  $PtN_2$  après substitution par  $Mn$  et  $Cr$ . Le calcul numérique pour les substitution  $X_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  ( $X = Mn, Cr$ ) sont faite dans l'approximation GGA pour les deux cas ferromagnétique et non-magnétique.

### 3.3.1.2 Propriétés structurales et électroniques du ( $Mn_{0.25}Pt_{0.75}N_2$ ).

On va déterminer le volume en l'équilibre théorique de la structure ( $Mn_{0.25}Pt_{0.75}N_2$ ) qui est obtenu par le calcul de la variation de l'énergie totale en fonction du volume. L'état d'équilibre dans le deux cas ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) correspond au minimum de l'énergie totale comme présenter sur les figures(3.4 et 3.5). La variation de l'énergie obtenu pour le cas ferromagnétique nous montre que le minimum est obtenu pour ( $a= 4.814 \text{ \AA}$ ), et le coefficient de compressibilité correspondant égal à ( $B=312.05 \text{ GPa}$ ).

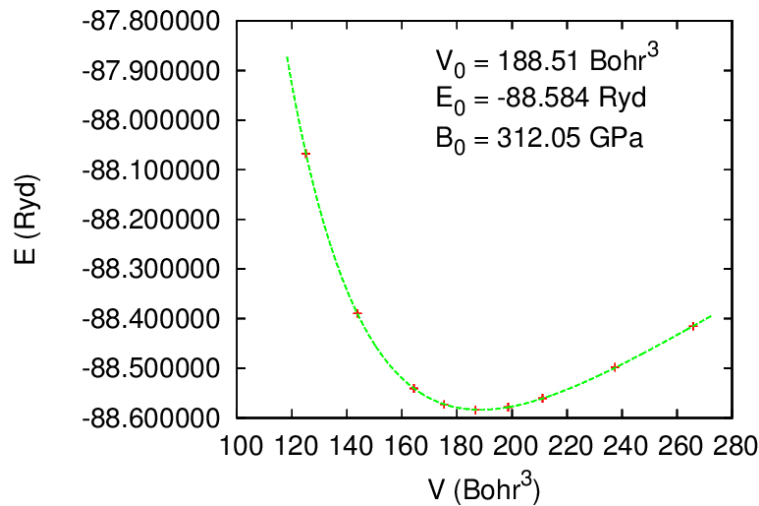


FIGURE 3.4 – Énergie en fonction de volume de  $Mn_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  à l'état ferromagnétique obtenu par l'approximation GGA.

Même cas pour (NM) le minimum de l'énergie est obtenu pour ( $a=4.805 \text{ \AA}$ ), et le coefficient de compressibilité qui correspond à l'état d'équilibre est égal ( $B=314.81 \text{ GPa}$ )



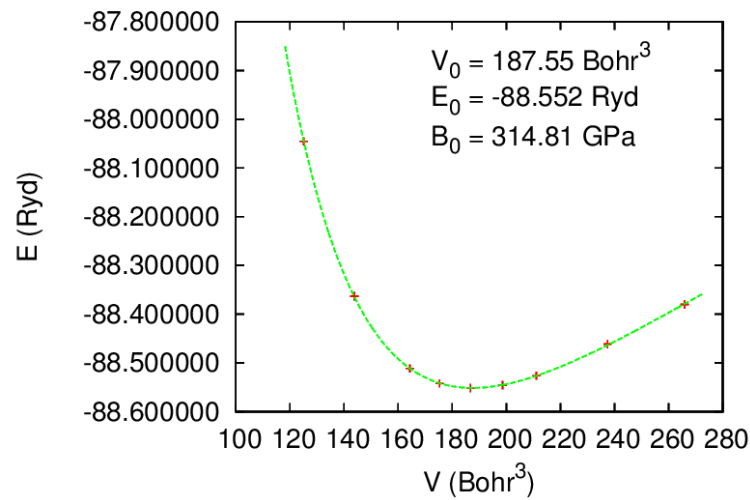


FIGURE 3.5 – Énergie en fonction de volume de  $Mn_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  à l'état non-magnétique obtenu par l'approximation GGA

La comparaison entre les deux cas (NM) et (FM) montre que la valeur du minimum de l'énergie totale dans le cas (FM) est inférieure à celle dans le cas (NM), donc la polarisation du spin abaisse l'énergie totale du système relativement au calcul non magnétique. Ce qui signifie que le système (la structure)  $Mn_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  est plus stable dans le cas ferromagnétique (spin polarisé) comme la montre la figure(3.6). Donc l'état ferromagnétique est largement préféré par rapport à l'état non magnétique.

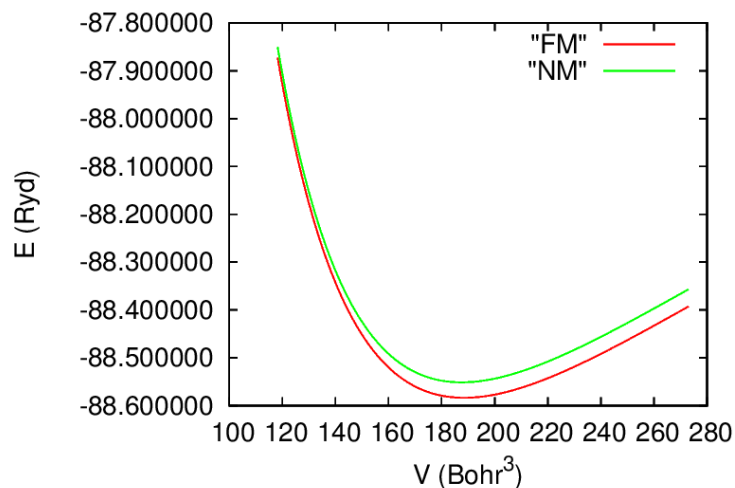


FIGURE 3.6 – Schéma comparatif de l'énergie totale en fonction du volume à l'état (NM) et (FM) calculé avec GGA

La figure 3.7 et figure 3.8 nous présentent les courbe de densités d'états obtenus par la méthode GGA et par les fonctionnel hybride.

(a) Densités d'états projetée sur les espèces  $Pt$ ,  $Mn$  et  $N$

(b) Densités d'états des sous orbitales  $Mn - 3d - t_{2g}$ ,  $Mn - 3d - e_g$

Sur les figures 3.7(a) et figures 3.8(a), est représenté les densités totale du  $Mn_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  où la ligne verticale est le niveau de Fermi ( $E_f$ ), (en noir) et les densités partielles associées au orbitales  $d$  du  $Pt$  (en bleu), les orbitales  $d$  du  $Mn$ (en vert) et les orbitales  $p$  de  $N$ (en rouge) dans le cadre de la GGA et avec les fonctionnelle hybride respectivement. En bas de la bande de valence nous remarquons une symétrie des densités d'état de spin up et de spin down. Nous remarquons également dans la répartition des densités d'état partielles une prédominance des orbitales  $p$  de l'azote(en rouge) en bas de la bande de valence entre -8.9 et -5.2 eV. En haut de la bande de valence entre -5.2 et -0.02 eV, nous remarquons une prédominance des orbitales  $d$  du  $Pt$ (en bleu) et une asymétrie des densités partielles  $3d$  de  $Mn$ , nous remarquons aussi l'existence d'un faible gap d'énergie d'une valeur de 0.7 eV pour la GGA. Les fonctionnels hybride nous révèle que le  $Mn_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  a un aspect semi-métallique, spin-up nature métal, spin down nature isolant. Les figures 3.7(b) et figures 3.8(b) représentent l'éclatement de l'orbital  $3d$  du  $Mn$ , les états  $3d$  de  $Mn$  subissent une levée de dégénérescence due au champ cristallin de symétrie octaédrique : les cinq orbitales  $d$  se répartissent en deux niveaux notés (en vert) et (en jaune). Nous remarquons une configuration à spin haut. les états  $3d$  de spin majoritaire sont pleinement occupés, mais les états  $3d$  de spin minoritaire sont nullement occupés. Ce qui nous renseigne que le moment magnétique est porté par l'atome de  $Mn$  qui est égal à  $3.16 \mu_B$ , le résultat est en bon accord avec celui trouvé dans la référence [55].

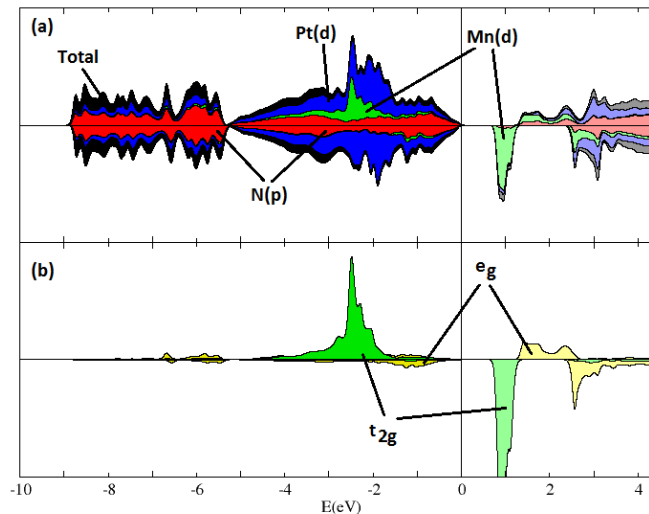


FIGURE 3.7 – Densité d'état de  $Mn_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  obtenue par l'approximation GGA.

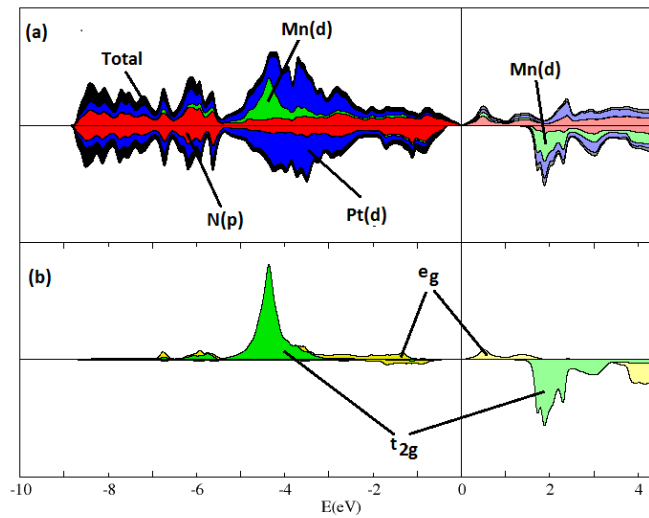


FIGURE 3.8 – Densité d'état de  $Mn_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  obtenue les fonctionnelles hybride

### 3.3.1.3 Propriétés structurales et électronique du ( $Cr_{0.25}Pt_{0.75}N_2$ ).

Les résultats de calcul de l'énergie en fonction de volume ajustés par l'équation de Murnaghan de  $Cr_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  sont représentés sur la figures 3.9 obtenu par l'approximation GGA. La variation de l'énergie obtenu par la GGA dans le cas ferromagnétique nous montre que le minimum de l'énergie est obtenu pour ( $a= 4.813 \text{ \AA}$ ), et le coefficient de compressibilité qui correspond à l'état d'équilibre est égal à ( $B=310.40 \text{ GPa}$ ).

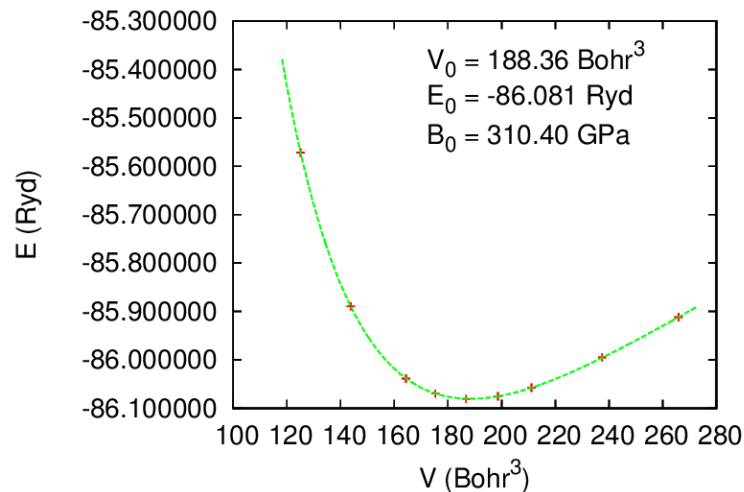


FIGURE 3.9 – Énergie en fonction de volume de  $Cr_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  à l'état ferromagnétique obtenu par l'approximation GGA.

La figure 3.10(a) représente les densités totale du  $Cr_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  (en noir) et les densités partielles associées au orbitales  $d$  du  $Pt$  (en bleu), les orbitales  $d$  du  $Cr$  (en vert) et les orbitales

$p$  de  $N$  (en rouge), la ligne verticale représente le niveau de Fermi. En bas de la bande de valence. Nous remarquons dans la répartition des densités d'état partielles une prédominance des orbitales  $p$  de l'azote (en rouge) en bas de la bande de valence entre  $-8.70$  et  $-5.0$  eV, en haut de la bande de valence entre  $-5.0$  et  $+0.4$  eV. Nous observons une prédominance des orbitales  $d$  du  $Pt$  (en bleu) et une asymétrie des densités partielles  $3d$  de  $Cr$ . La courbe nous révèle l'absence d'un gap ce qui nous permet de déduire que le  $Cr_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  a un caractère métallique. L'éclatement de l'orbital  $3d$  du  $Cr$  est représenté sur la figure 3.10(b). Les états  $3d$  de  $Cr$  subissent une levée de dégénérescence due au champ cristallin de symétrie octaédrique : les cinq orbitales  $d$  se répartissent en deux niveaux notés  $t_{2g}$  (en vert) et  $e_g$  (en jaune). Nous remarquons une configuration à spin haut, les états  $3d$  de spin majoritaire ne sont pas entièrement occupés, il se trouve qu'il sont coupés par le niveau de Fermi, mais les états  $3d$  de spin minoritaire sont nullement occupés. Ce qui nous renseigne que le moment magnétique est porté par l'atome de  $Cr$  qui est égal à  $2.78 \mu_B$ .

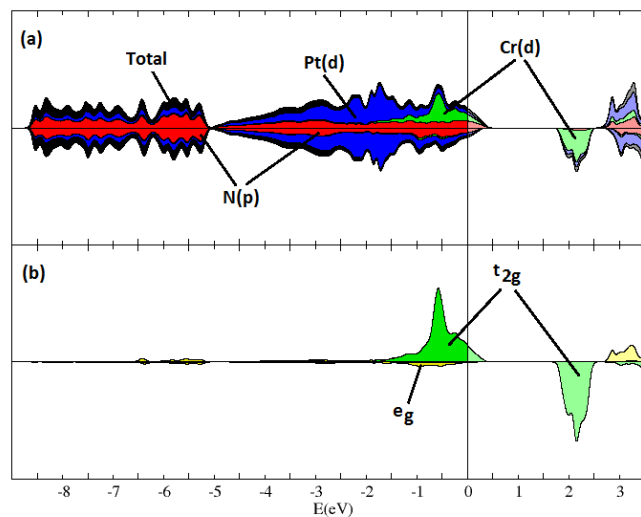


FIGURE 3.10 – densité d'état de  $Cr_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  obtenue par l'approximation GGA.

# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans ce travail on s'est intéressé à l'étude des propriétés structurale et électronique du dinitrure de platine et le résultat de substitution avec des atomes magnétiques tel que le manganèse et le chrome .Ces calculs ont été effectués par la méthode ab-initio dite des projecteur de l'onde augmentée dans la cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans La première partie nous avons fait une étude des propriétés structurales et électroniques du composé  $PtN_2$ . Les résultats structuraux tels que le paramètre du réseau et le module de compressibilité sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. On a aussi constaté que les résultats obtenus par la GGA sont en meilleur accord avec ceux déterminés par l'expérience comparativement à ceux obtenus par la LDA.

Dans la seconde partie, nous avons présenté une étude du composés  $Mn_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  dans le cadre d'un calcul GGA dans les deux cas ferromagnétique et non-magnétique. Il s'avère que le cas ferromagnétique est plus stable. L'analyse des courbe des densités d'état obtenues par GGA nous indique la présence d'un faible gap de valeur 0.7 eV est donc le  $Mn_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  est un semi-conducteur magnétique , les fonctionnels hybride nous révèle que le  $Mn_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  a un aspect semi-métallique et la présence d'un moment magnétique porté par l'atome de  $Mn$  qui est égal à  $3.16 \mu B$ .

Enfin, ce travail est terminé par l'étude du composé  $Cr_{0.25}Pt_{0.75}N_2$  qui a révélé que ce composé a un caractère métallique et l'existence d'un moment magnétique d'une valeur de  $2.68 \mu B$  porté par l'atome de  $Cr$ .

Ce travail offre de nombreuses perspectives de recherche concernant les propriétés physiques des nitrures de métaux de transition. Nous proposons, de faire une étude complémentaire avec un taux de substitution très petite 5%.Il serait intéressant d'étudier les propriétés structurale, électronique et magnétique des composé  $XPtN_2$ ,  $X = (Co, Ni, Cu)$ ,et voir si le caractère semi-conducteur est préserver.

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.-H. Jhi, J. Ihm, S.G. Louie, M.L. Cohen, 399 (1999) 132.
- [2] Z.G. Wu, X.J. Chen, V.V. Struzhkin, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 71 (2005) 214103.
- [3] A. Zerr, G. Miehe, R. Riedel, Nat. Mater. 19 (2003) 185.
- [4] Mcmillan, P. F., Nat. Mater. (2002) 1,
- [5] Tong, W. P., Et Al., Science (2003) 299, 686
- [6] E. Gregoryanz, C. Sanloup, M. Somayazulu, J. Badro, G. Fiquet, H. K. Mao, And R. J. Hemley, Nat. Mater. 3, 294 (2004).
- [7] E.Gregoryanz ?Chrystele Sanloup, M. Somayazulu ,James Badro, Guillaume. Hemley Doi :10.1038/Nmat
- [8] R. Yu And X. F. Zhang, Appl. Phys. Lett. 86, 121 913 (2005)
- [9] A. F. Goncharov And J. C. Crowhurst, J. Low Temp. Phys. 139,727 (2005)
- [10] B. R. Sahu And L. Kleinman, Phys. Rev. B 71, 041101 2005 ; 72,119901(2005).
- [11] R. Yu, X.F. Zhang, Phys. Rev. B 72 054103. (2005)
- [12] J. Uddin And G. E. Scuseria, Phys. Rev. B 72, 035101 (2005).
- [13] M. B. Kanoun And S. Goumri-Said, Phys. Rev. B 72, 113103 (2005).
- [14] J. C. Crowhurst Private Communication.
- [15] N. Bettahar Et Al. / Journal Of Alloys And Compounds 478 (2009)
- [16] Jonathan C. Crowhurst, Alexander F. Goncharov, Babak Sadigh, Cheryl L.Evans, Science Vol (2006)
- [17] R. Yu, Q. Zhan, And X. F. Zhang, Appl. Phys. Lett. 88, 051913 (2006).
- [18] Andrea F. Young, Javier A. Montoya, Chrystele Sanloup,Michele Lazzeri,Eugene Gregoryanz, And Sandro Scandolo, Phys.Rev. B 73, 153102 (2006).
- [19] M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, Phys. Rev. B 72 113103 (2005).
- [20] A. F. Young, J. A. Montoya, C. Sanloup, M. Lazzeri, E.Gregoryanz, And S. Scandolo, Phys. Rev. B 73, 153102(2006).
- [21] J. C. Crowhurst, A. F. Goncharov, B. Sadigh, C. L. Evans,P G. Morrall, J. L. Ferreira, And A. J. Nelson, Science 311,1275 (2006).
- [22] R. Yu, Q. Zhan, And X. F. Zhang, Appl. Phys. Lett. 88,051913(2006).
- [23] H. Gou, L. Hou, J. Zhang, G. Sun, L. Gao, And F. Gao, Appl.Phys. Lett. 89, 141910 (2006)

- [24] L.H. Yu , A , K.L. Yao, Z.L. Liu , Y.S. Zhang, Physica B 399 (2007)
- [25] Chris G.Van De Walle And Richard M. Martin. The Oretical Calculations Of Heterojunction Discontinuities In The Si/Ge System. Phys. Rev. B, 34(8) :5621– 5634,(1986).
- [26] D.R. Hartree. The Wave Mechanics Of An Atom With Noncoulombic Central Field :Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 :89, 111, 426, 1928.
- [27] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [28] P-Yves Prodhomme, Thèse De Doctorat ‘ ‘ Étude Ab Initio Des Alignements De Bandes Dans Les Empilements Métal-Oxyde-Semiconducteur” L’institut National Des Sciences Appliquées De Rennes,(2008).
- [29] 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).
- [30] L.H. Thomas. The Calculation Of Atomic Fields. Proc Cambridge Phil. Roy. Soc., 23 :542, (1927).
- [31] 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).
- [32] E. Fermi. Un Methodo Statistico Per La Determinazione Di Alcune Priorieta Dell Atome.Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 :602, (1927).
- [33] P.A.M. Dirac. Note On Exchange Phenomena In The Thomas-Fermi Atom. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., 26 :376, (1930).
- [34] P. Hohenberg And W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev., 136(3b) :B864–B871, Nov 1964. Doi :10.1103/Physrev.136.B864.
- [35] L. Hedin And B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [36] R. G. Parr Et W. Yang. Density-Functional Theory Of Atoms And Molecules. Oxford University Press, (1989).
- [37] Richard M. Martin. Electronic Structure : Basic Theory And Practical Methods. Cambridgeuniversity Press, (2004).
- [38] S. Cottenier. Density Functional Theory And The Family Of (L) Apw-Methods : A Step-Bystep Introduction, (2004).
- [39] K. Ohno K.Esfarjani Y. Kawazoe. Computational Materials Science From Ab Initio To-Monte Carlo Methods, Springer (1999).
- [40] D.S. Sholl, J. A. Steckel, Density Functional Theory : A Practical Introduction, Wiley (2009).
- [41] P. Hohenberg Et W. Kohn. Phys. Rev., Vol 136, N O 3b, (1964).
- [42] D. M. Ceperley And B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [43] Martens, T., D’haen, J., Munters, T., Beelen, Z., Goris, L.Manca,J.,D’olieslaeger, M., Vanderzande, D., De Schepper, L. Et Andriessen, R.(2003).
- [44] A.Rouabhia, Thèse De Magister “ Étude Ab Initio Des Propriétés Structurales Et Magnétiques Des Antipérovskites Fe<sub>3</sub>mc (M= Zn,Al,Ga,Et Sn). Université Des Sciences Et De La Technologie

- D'oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [45] Christine Frayret, Thèse De Doctorat Application De La Théorie De La Fonctionnelle De La Densité A La Modélisation De La Diffusion De L'ion Oxygène Dans Des Electrolytes Solides Modèles Et Des Conducteurs Mixtes, L'universite De Bordeaux I Ecole Doctorale Des Sciences Chimiques (2004)
- [46] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 1372 (1993)
- [47] Julien Pastor. Apport De La Modélisation En Organocatalyse Sélectivités, Mécanismes Et Propriétés. Chimie. Ecole Polytechnique, (2014).
- [48] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski, M. Frisch, J. Phys.Chem. 98, 11623 (1994)
- [49] J. Perdew, M. Ernzerhof, And K. Burke, J. Chem. Phys. 105,9982 (1996).
- [50] M. Ernzerhof, G. Scuseria, J. Chem. Phys. 110, 5029 (99)
- [51] Adel F. Al Alam. Modélisation Au Sein De La Dft Des Propriétés Des Structures, Electroniqueet Magnétique Et De Liaison Chimique Des Hydrures D'intermétalliques. Matériaux. Université sciences Et Technologies – Bordeaux I, (2009).
- [52] J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003) ; J. Chem. Phys. 124,219906(E) (2006).
- [53] P. E. Blochl, Phys. Rev. B 50 17953 (1994).
- [54] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. Usa 30 5390 (1944).
- [55] Abdesalem Houari, Samir F. Matar, And Volker Eyert Phys. Rev B 82,241201(R) (2010)