

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherches scientifique

جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب

Université d'Ain Temouchent-Belhadj Bouchaib

Faculté des Sciences et de Technologie

Département de physique



Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme de Master en :

Domaine : Sciences de la matière

Filière: Physique

Spécialité: Physique des matériaux

Thème

**First-principles prediction of Mn-based Perovskite-type
hydrides $AMnH_3$ (X = K, Li) for hydrogen storage
applications**

Soutenu le : 25/06/2025

Présenté Par: Mr BENAYAD Houari

Devant le jury compose de :

RACHEDI Samia

M C B

UAT.B.B(AinTemouchent)

Présidente

BENABBOUN Rajaa

M C B

UAT.B.B(AinTemouchent)

Examinatrice

ELAHMAR Mohamed Hichem

M C A

UAT.B.B(AinTemouchent)

Encadrant

Année universitaire 2024/2025

Dédicace

Je dédie cette humble
œuvre : À mes parents qui
m'ont bien élevé À ma chère
épouse et À mes chers enfants
À mes frères et sœurs À mes
amis Et mille excuses à ceux
que j'ai oubliés À tous mes
chers amis À tous mes
collègues.

Remerciements

JE REMERCIE TOUT D'ABORD DIEU TOUT-
PUISSANT DE M'AVOIR ACCORDÉ LA VOLONTÉ, LA
PATIENCE ET LE BIEN-ÊTRE NÉCESSAIRES POUR
MENER À BIEN CE TRAVAIL.

JE REMERCIE TOUT PARTICULIÈREMENT MON
DIRECTEUR DE THÈSE, LE **DR ELAHMAR MOHAMED
HICHEM**, POUR SON ENCADREMENT ET POUR SA
GENTILLESSE ET SA PATIENCE TOUT AU LONG DE LA
RÉALISATION DE CE TRAVAIL.

JE REMERCIE ÉGALEMENT LE PRÉSIDENT ET LES
MEMBRES DU COMITÉ D'ARBITRAGE DE M'AVOIR FAIT
L'HONNEUR D'ACCEPTER DE JUGER CE TRAVAIL DRS
RACHEDI ET BENABOUN.

JE REMERCIE ÉGALEMENT TOUS LES PROFESSEURS
DU DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE QUI N'ONT MÉNAGÉ
AUCUN EFFORT.

JE N'OUBLIERAI JAMAIS MES COLLÈGUES DE
TRAVAIL POUR CES MERVEILLEUX MOMENTS. ET TOUS
CEUX QUI ONT PARTICIPÉ, DE PRÈS OU DE LOIN, ET
NOUS ONT AIDÉS À PRÉPARER CE MÉMOIRE.

La Table des matières

Remerciements	II
Dédicaces	III
Table des matières	IV
Liste des figures	VII
Liste des tableaux	VIII
Résumé	IX

Introduction Générale	11
-----------------------	----

CHAPITRE I Les Définitions.

I.1 Introduction	18
I.2. Classification des pérovskites	18
I.2.1. Classification des pérovskites Selon l'anion X	18
I.2.1.1. Pérovskites oxyde	19
□ Pérovskites intrinsèques	19
Pérovskites dopées	19
I.2.1.2. Pérovskites aux halogénures	19
I.2.1.2. a. Pérovskites aux halogénures alcalins	19
I.2.1.2. b. Pérovskites aux halogénure organométalliques	19
I.2.1.3. Pérovskites hydrures	20
□ I.2.1.3.a.Pérovskites hydrures purs	20
□ I.2.1.3.b.Pérovskites borohydrures	20
I.2.1.4. Pérovskites hydroxydes	20
I.3. Ferromagnétisme demi-métallique	21
I.4. Spintronique	22
Références	23

CHAPITRE II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

II.1. Introduction	27
II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	17

II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	29
II.2.2. L'approximation de Hartree	30
II.2.3. L'approximation de Hartree-Fock	31
II. 3. Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	32
II.3.1. L'approche de Thomas-Fermi	32
II.3.2.La densité électronique	33
II.3.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964)	33
II.3.3. a. Premier théorème	33
II.3.3. b. Deuxième théorème	35
II.3.4. Les équations de Kohn et Sham	35
II.4.La fonctionnelle d'échange-corrélation	38
II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)	38
II.4.2. L'introduction du spin dans l'approche LDA	39
II.4.3.L'approximation du gradient généralisé (GGA)	39
II.4.4. Les fonctionnels hybrides	40
II.4.5. La fonctionnelle Hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)	41
II.4.6.Résolution des équations de Kohn et Sham	42
Références	44

Chapitre III La Méthode Des Ondes planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

III.1. Introduction	47
III.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)	48
III.2.1. Historique de la Méthode des Ondes Planes Augmentés (APW)	48
III.2.2. Principe de la Méthode des Ondes Planes Augmentés (APW)	49
III.3.Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)	51
III.3.1.Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW	53
III.3.2. Méthode LAPW+LO	54

III.3.3. Méthode APW+lo	54
III.3.4. Principe de la méthode FP-LAPW	55
III.4. Code de calcul WIEN2k	56
Références	60

Chapitre IV Résultats Et Discussions

IV.1 Introduction.	63
IV.2 Détails de calcul	63
IV.3 Structure cristalline	64
IV.4 Les Propriétés Structurales	64
Remarque	68
IV.5 Les Propriétés électroniques	69
IV.5.1 Structure de bande	69
IV.5.2 Densité d'états	75
IV.6 Les Propriétés Magnétiques ..	79
Référence	81

Chapitre V Conclusion Générale

Conclusion Générale.	83
----------------------	----

Liste des figures

Figure I.1 : Classification des pérovskites, selon l'anion X.	18
Figure I.2 : Illustration schématique de la densité des états pour : (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique demi-métallique, et (e) un ferrimagnétique demi-métallique	21
Figure [II.1] : <i>Passage d'un problème (à M noyaux + N électrons) à un problème à N électrons.</i>	30
Figure [II.2] : <i>Définition de la densité électronique (Représentation schématique).</i>	33
Figure [II.3] : <i>Premier théorème de Kohn et Hohenberg.</i>	34
Figure [II.4] : <i>(a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants caractérisé par les mêmes paramètres de l'énergie et de la densité électronique ceux du système réel.</i>	36
Figure [II.5] : <i>Passage d'un problème de N électrons en interaction à un N électrons Indépendants.</i>	37
Figure[II.6] : <i>Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).</i>	43
Figure [III.1] : <i>Partition de la cellule unitaire en sphère atomique (I) et en région interstitielle (II).</i>	49
Figure [III.2] : <i>l'organigramme des programmes dans WIEN2K</i>	59
Figure. IV.1. La Maille unitaire de XMnH ₃ (X= K, Li).	64
Figure. IV.2. Calculs de l'énergie totale en fonction du volume pour les états (PM), (FM) pour la structure LiMnH ₃	66
Figure. IV.2. Calculs de l'énergie totale en fonction du volume pour les états (PM), (FM) pour la structure KMnH ₃	67
Figure. IV.4. Diagrammes de bandes d'énergie pour un demi-métallique [8].	69
Figure. IV.5. Première zone de Brillouin pour une structure cubique simple ($Pm\bar{3}m$) [7].	70
Figure. IV.6. Structures de bande de spin up de pérovskite cubique KMnH ₃ en utilisant l'approximation GGA-PBE	71
Figure. IV.7. Structures de bande de spin dn de pérovskite cubique KMnH ₃ en utilisant l'approximation GGA-PBE.	72
Figure. IV.8. Structures de bande de spin up de pérovskite cubique LiMnH ₃ en utilisant l'approximation GGA-PBE.	73

Figure. IV.9. Structures de bande de spin dn de pérovskite cubique LiMnH3 en utilisant l'approximation GGA-PBE	74
Figure. IV.10. les densités d'état totales et partielles (TDOS,PDOS) du composé KMnH3 en utilisant l'approximation GGA-PBE.	76
Figure. IV.11. les densités d'état totales et partielles (TDOS,PDOS) du composé LiMnH3 en utilisant l'approximation GGA-PBE.	77

Liste des tableaux

Tableau IV.1 : Le Paramètre du réseau a (Å), module de compression B (GPa), la première dérivée du module de compressibilité B' , l'énergie E_0 et le volume V_0 pour les composés XMnH_3 ($X = \text{K}, \text{Li}$)	58
Tableau IV.2 : les moments magnétique total, interstitiel et local, le calcule des spin-polarisation (P) et la température de Curie (T_C).	59

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier, par calculs ab initio, les propriétés physiques des hydrures de type pérovskite à base de manganèse (XMnH_3) ($X = \text{K}, \text{Li}$). Ces matériaux pourraient être utilisés dans le stockage de l'hydrogène en raison de leurs diverses caractéristiques physiques et chimiques et de leur structure cristalline cubique. La capacité des composés pérovskites à adsorber l'hydrogène est l'une des principales caractéristiques qui les qualifient pour le stockage de l'hydrogène. Les propriétés physiques des composés à base de Mn Hydrures de type pérovskite XMnH_3 ($X = \text{K}, \text{Li}$) incluant les propriétés électroniques, magnétiques. Les paramètres sont calculés à 3,89 Å et 3,38 Å pour KMnH_3 et LiMnH_3 , respectivement. L'électronique et le magnétique Les propriétés des deux matériaux indiquent qu'ils sont demi-métalliques et de nature ferromagnétique, avec une forte polarisation de spin donc possède une plus grande capacité pour la polarisation et le stockage des rayonnements électromagnétiques incidents. Suggèrent qu'il s'agit d'une option supérieure pour les applications de stockage d'hydrogène.

Abstract

The objective of this work is to study, by ab initio calculations, the physical properties of manganese-based perovskite hydrides (XMnH_3) ($X = \text{K}, \text{Li}$). These materials could be used in hydrogen storage due to their diverse physical and chemical characteristics and cubic crystal structure. The ability of perovskite compounds to adsorb hydrogen is one of the main characteristics qualifying them for hydrogen storage. The physical properties of Mn-based compounds. Perovskite hydrides XMnH_3 ($X = \text{K}, \text{Li}$), including electronic and magnetic properties, are presented. The parameters are calculated to be 3.89 Å and 3.38 Å for KMnH_3 and LiMnH_3 , respectively. Electronics and Magnetics The properties of both materials indicate that they are semi-metallic and ferromagnetic in nature, with strong spin polarization and therefore have a greater capacity for polarizing and storing incident electromagnetic radiation. This suggests that they are a superior option for hydrogen storage applications.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة الخواص الفيزيائية لهيدريدات البيروفسكايت القائمة على المنغنيز XMnH_3 ($X = \text{K}, \text{Li}$) وذلك من خلال حسابات أولية. يمكن استخدام هذه المواد في تخزين الهيدروجين نظرًا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية المتنوعة وبنيتها البلورية المكعبة. تُعد قدرة مركبات البيروفسكايت على امتزاز الهيدروجين إحدى الخصائص الرئيسية التي تؤهلها لتخزين الهيدروجين. يُعرض في هذا البحث الخواص الفيزيائية للمركبات القائمة على المنغنيز. هيدريدات البيروفسكايت XMnH_3 ($X = \text{K}, \text{Li}$)، بما في ذلك الخواص الإلكترونية والمغناطيسية. حُسبت المعلمات لتكون 3.89 Å و 3.38 Å لـ KMnH_3 و LiMnH_3 على التوالي. الإلكترونيات والمغناطيسية: تشير خصائص كلتا المادتين إلى أنهما شبه معدنيتين ومغناطيسيتين حديديتين، مع استقطاب دوراني قوي، وبالتالي تتمتعان بقدرة أكبر على استقطاب وتخزين الإشعاع الكهرومغناطيسي الساقط. ويشير هذا إلى أنها خيار أفضل لتطبيقات تخزين الهيدروجين.



Introduction Générale

Introduction Générale

L'électronique a connu un immense développement au cours des trois dernières décennies, mais peu d'attention a été consacrée à l'incorporation de matériaux magnétiques dans des dispositifs électroniques intégrés. Pendant longtemps, les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs sont développés séparément dans lesquels les matériaux magnétiques sont principalement utilisés pour le stockage des données et les semi-conducteurs sont utilisés pour le traitement de ces données. De ce contexte la spintronique donne naissance à une nouvelle génération de matériaux dans lesquels l'intégration des propriétés magnétiques et semi-conductrices est devenue possible ce qui permet de traiter et de stocker des informations dans une même brique élémentaire [1]

Pour alimenter une voiture à hydrogène, les hydrures pérovskites KMnH_3 et LiMnH_3 jouent un rôle clé comme réservoirs solides d'hydrogène. Voici le processus étape par étape .

Dans les réservoirs d'hydrures métalliques, l'hydrogène peut être stocké grâce à des réactions chimiques réversibles entre un alliage métallique et l'hydrogène gazeux. Les hydrures métalliques solides agissent comme une éponge qui absorbe et libère l'hydrogène H_2 Reçoit par une pile à combustible (PAC) libéré et le convertit en électricité [2].

Jusqu'à présent, la forme solide est considérée comme la meilleure méthode de stockage de l'hydrogène, car elle constitue non seulement une méthode sûre, mais aussi une solution à long terme [5-7].

Les perovskites halogénées, il existe également des matériaux oxyde, nitrure et hydrure-perovskite, où X est respectivement l'oxygène, l'azote ou l'hydrogène [11–14]. Gustav Rose, un scientifique allemand, a fait la première découverte de perovskite dans les montagnes de l'Oural en Russie lors d'un voyage dans ces montagnes en 1839. Plus tard , il a été décidé de commémorer Lev Perovski, un minéralogiste russe, en nommant le minéral perovskite. La perovskite a été identifiée pour la première fois comme le matériau de formule chimique CaTiO_3 , qui fait référence à l'oxyde de titanate de calcium. Ainsi, le terme « matériau perovskite » peut désigner n'importe quel matériau. La famille des matériaux perovskites est déjà connue pour son utilisation dans les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les lentilles, les guides d'ondes, la séparation photo catalytique de l'eau et de nombreuses autres

applications [17,18]. En plus de ces applications, les matériaux perovskites ont suscité l'intérêt des scientifiques en raison de leur capacité à stocker l'hydrogène. Les matériaux perovskites à base d'hydrure ont une bonne capacité de stockage gravimétrique de l'hydrogène [3].

En plus de leurs nombreuses applications, les matériaux de type pérovskite attirent l'attention des chercheurs pour leur potentiel dans le stockage de l'hydrogène. En particulier, les pérovskites à base d'hydrures offrent une excellente capacité de stockage gravimétrique de l'hydrogène[8].

Les perovskites à base d'hydrure de manganèse [9,19] ont une bonne capacité de stockage gravimétrique de l'hydrogène [4,5] ; cependant nous avons décidé d'étudier les perovskites à base d'hydrure de manganèse XMnH_3 ($X = \text{K}, \text{Li}$) pour leur utilisation dans les dispositifs de stockage d'hydrogène. Jusqu'à présent, ces matériaux n'ont pas été étudiés expérimentalement.

Ce travail étudie les capacités des perovskites à base d'hydrure de manganèse XMnH_3 ($X = \text{K}, \text{Li}$) à stocker l'hydrogène car c'est l'un des problèmes actuels dans l'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie à la place des combustibles fossiles. De plus, certaines propriétés physiques de ces matériaux sont également étudiées dans cette étude. Par conséquent, il est nécessaire d'effectuer des calculs de premier principe pour comprendre les propriétés souhaitées des matériaux.

Ce travail sera présenté comme suit :

Toutes les pérovskites à hydrures à base de manganèse n'ont pas été étudiées jusqu'à présent

Ce travail sera présenté comme suit :

- Introduction Générale
- Le premier chapitre présente les concepts généraux des composés pérovskites Hydrures, d'où on va donner un rappel historique de leurs découvertes. Ensuite on présente les différentes définitions d'un métal et demi-métal et semi-conducteur et aussi les ferromagnétiques.
- Le deuxième chapitre de la thèse a été porté sur la présentation des notions de base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, et la méthode des ondes planes augmentées

linéarisées (FP-LAPW). Ainsi une description de code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques, des nos composés.

- Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus par les calculs avec le code Wien2k [40], basés sur l'approximation GGA-PBEsol . D'où la première étape on étudiera les propriétés structurales par l'optimisation structurale, puis évaluer la stabilité de ces perovskites à base d'hydrure de manganèse XMnH_3 ($X= \text{K}, \text{Li}$) d'après leurs énergies de formation et cohésive. La deuxième partie comprend l'étude des propriétés électroniques après appliqué l'approximation GGA-PBE tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) pour obtenir une bonne représentation des propriétés électroniques, par optimisation les structures de bande électronique et la densité d'états (DOS) ; d'où on analysera dans cette partie la variation des propriétés magnétiques au voisinage de comportement de règle Slater-Pauling et la polarisation de spin, ainsi les configurations de bande électronique, et la densité d'états (DOS).
Ensuite nous avons déterminé les propriétés élastiques et la stabilité mécanique d'après les constantes élastique et d'autres paramètres.
- Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et perspective.

Références

- [1]Thèse Doctorat Etude de premier principe des alliages Full-Heusler présenté par Mr. BELLI Ayoub
- [2] <https://www.h2-mobile.fr/dossiers/fonctionnement-voiture-hydrogene-comment-ca-marche/>
- [3] S.F.A. Shah, G. Murtaza, K. Ismail, H.H. Raza, I.J. Khan, First principles investigation of transition metal hydrides LiXH_3 ($X = \text{Ti, Mn, and Cu}$) for hydrogen storage, *J. Comput. Electron.* 22 (2023) 921–929, <https://doi.org/10.1007/s10825-023-02065-1>.
- [4]G. Surucu, A. Gencer, A. Candan, H.H. Gullu, M. Isik, CaXH_3 ($X = \text{Mn, Fe, Co}$) perovskite-type hydrides for hydrogen storage applications, *Int. J. Energy Res.* 44 (2020) 2345–2354, <https://doi.org/10.1002/er.5062>.
- [5] G. Surucu, A. Candan, A. Gencer, M. Isik, First-principle investigation for the hydrogen storage properties of NaXH_3 ($X = \text{Mn, Fe, Co}$) perovskite type hydrides, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 30218–30225, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.201>.
- [6]C. Kurkcu, S. Al, C. Yamcicier, Investigation of mechanical properties of KCaH_3 and KSrH_3 orthorhombic perovskite hydrides under high pressure for hydrogen storage applications, *Eur. Phys. J. B* 95 (2022) 180, <https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-022-00446-2>.
- [7]H.H. Raza, G. Murtaza, Umm-e-Hani, N. Muhammad, S.M. Ramay, First-principle investigation of XSrH_3 ($X = \text{K and Rb}$) perovskite-type hydrides for hydrogen storage, *Int. J. Quant. Chem.* 120 (2020), <https://doi.org/10.1002/qua.26419>.
- [8]SFA Shah, G. Murtaza, K. Ismail, HH Raza, IJ Khan, Étude des premiers principes des hydrures de métaux de transition LiXH_3 ($X = \text{Ti, Mn et Cu}$) pour l'hydrogène stockage, *J. Comput. Electron.* 22 (2023) 921–929, <https://doi.org/10.1007/s10825-023-02065-1>.
- [9] N. Ghaffar, M. Usman, J. Ur Rehman, A. Hussain, S. Mansoor Ali, M. Ali, A DFT study to investigate physical properties and hydrogen storage capability of Mn-based hydride perovskites XMnH_3 ($X = \text{Ba, Ca}$) for hydrogen storage application, *Inorg. Chem. Commun.* 161 (2024) 112167, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112167>.
- [10]W. Khan, First principles study of chromium-based hydrides for optoelectronics and hydrogen storage applications, *J. Phys. Chem. Solid.* 192 (2024) 112068, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2024.112068>.
- [11]M. Usman, J. Ur Rehman, M. Bilal Tahir, A. Hussain, M. Sagir, M.A. Assiri, M. Imran, M. Alzaid, H. Alrobei, First-principles calculations to investigate variation in the bandgap of NaSrF_3 Fluoro-Perovskite with external static isotropic pressure and its Impact on optical properties, *Comput Theor Chem* 1214 (2022) 113766, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113766>.

- [12] J. Ur Rehman, M. Usman, S. Amjid, M. Sagir, M. Bilal Tahir, A. Hussain, I. Alam, R. Nazir, H. Alrobei, S. Ullah, M. Ali Assiri, First-principles calculations to investigate structural, electronics, optical and elastic properties of Sn-based inorganic Halide-perovskites CsSnX_3 ($X = \text{I, Br, Cl}$) for solar cell applications, *Comput Theor Chem* 1209 (2022) 113624, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113624>.
- [13] M.R. Kabli, J. ur Rehman, M. Bilal Tahir, M. Usman, A. Mahmood Ali, K. Shahzad, Structural, electronics and optical properties of sodium based fluoroperovskites NaXF_3 ($X = \text{Ca, Mg, Sr and Zn}$): first principles calculations, *Phys. Lett.* 412 (2021) 127574, <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2021.127574>.
- [14] J. Ur Rehman, M. Usman, M.B. Tahir, A. Hussain, M.A. Rehman, M. Sagir, H. Alrobei, S. Ullah, M.A. Assiri, First-principles calculations to investigate ultra-wide bandgap semiconductor behavior of NaMgF_3 fluoro-perovskite with external static isotropic pressure and its impact on optical properties, *Optik* 252 (2022) 168532, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.168532>.
- [15] M. Usman, M. Bilal Tahir, S. Gouadria, N.R. Khalid, J. Rahman, F. Ali, M. Isa Khan, H. Elhosiny Ali, H. Alrobei, M. Alzaid, First-principles calculations to investigate Structural, Electronic, optical and mechanical properties of Cu-based fluoroperovskite XCuF_3 ($X = \text{K, Ru}$), *Comput Theor Chem* 1224 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114115>.
- [16] J.U. Rehman, M.A. Rehman, M. Usman, M.B. Tahir, A. Hussain, M. Zulfiqar, Meshal Alzaid, A.M. Ali, K. Shahzad, A DFT study to investigate structural, electronic, optical, mechanical and magnetic properties of NaGeBr_3 for photovoltaic and optoelectronic applications, *Emergent Mater* 6 (2023) 699–709, <https://doi.org/10.1007/s42247-023-00475-2>.
- [17] M. Usman, J. ur Rehman, M.B. Tahir, A. Hussain, H. Alrobei, M. Alzaid, A. Dahshan, First-principles calculations to investigate structural, electronics, optical, and mechanical properties of Bi-based novel fluoroperovskites TBiF_3 ($T = \text{Hg, Xe}$) for optoelectronic applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 160 (2023) 107399, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107399>.
- [18] M. Usman, J.U. Rehman, M.B. Tahir, A. Hussain, First-principles calculations to investigate the effect of Cs-doping in BaTiO_3 for water-splitting application, *Solid State Commun.* 355 (2022) 114920, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114920>.
- [19] R. Song, N. Xu, Y. Chen, S. Chen, W. Dai, W. Zhang, First-principles investigation for the hydrogen storage, mechanical, electronic, optical, dynamic, and thermodynamic properties of XMnH_3 ($X = \text{Na, K, Rb}$) perovskites for hydrogen storage applications, *Vacuum* 222 (2024) 113007, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2024.113007>.



Chapitre I Les Définitions

Chapitre I Les Définitions

I.1 Introduction :

Les pérovskites sont une famille importante de matériaux qui offrent des capacités uniques et prometteuses en termes de nombreuses caractéristiques par rapport aux d'autres matériaux. Ils ont récemment suscité beaucoup d'intérêt de la part des sciences des matériaux, de la physique, de la chimie, de la géologie et de l'ingénierie...etc. [1]

I.2. Classification des pérovskites

I.2.1. Classification des pérovskites Selon l'anion X

Les pérovskites peuvent être classées dans les types de composés suivants :

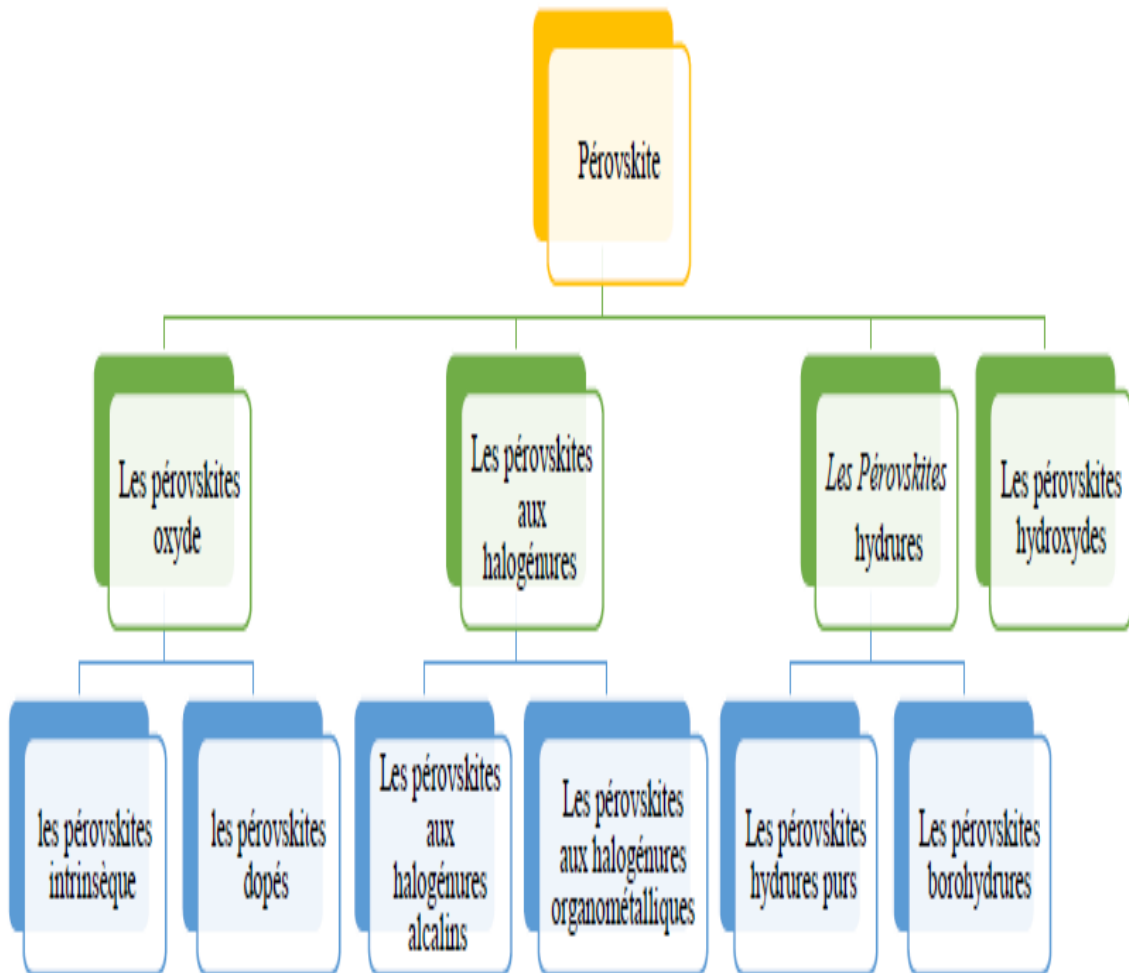


Figure I.1 : Classification des pérovskites, selon l'anion X.

I.2.1.1. Pérovskites oxyde

Les pérovskites oxyde ils comprennent les pérovskites intrinsèques et les pérovskites dopées [17] :

- **Pérovskites intrinsèques :**

Elles Représentent Les oxydes ternaires de type ABO_3 qui peuvent être classées en $A^{1+}B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$, $A^{3+}B^{3+}O_3$ et espèces déficientes en oxygène et en cations[17,18].

- **Pérovskites dopées :**

Ce sont des nouveaux composés de type complexe $(AB_xB_y)O_3$ où B'et B'' sont deux éléments différents dans différents états d'oxydation [30,32] et $x + y = 1$. Ces composés peuvent être divisés en quatre sous-groupes [17,20] : $A(B_xB_y)O_{3-z}$, $A(B_{0.5}B_{0.5})O_3$, $A(B_{0.33}B_{0.67})O_3$ et $A(B_{0.67}B_{0.33})O_3$.

I.2.1.2. Pérovskites aux halogénures

Les pérovskites aux halogénures constituent une grande partie de la famille des pérovskites et peuvent être divisées grossièrement en pérovskites aux halogénures alcalins et en pérovskites aux halogénures organométalliques.

- **Pérovskites aux halogénures alcalins :**

Les pérovskites aux halogénures alcalins ont été synthétisées pour la première fois en 1893 [13,34], mais elles n'ont été classées comme matériaux pérovskites qu'en 1958 par Christian Moller [2,21]. Cette famille de pérovskite se compose d'un cation de métal alcalin monovalent, d'un cation de métal divalent et d'un anion halogénure [22].

- **Pérovskites aux halogénures organométalliques :**

La synthèse de la pérovskite aux halogénures organométalliques a été rapportée pour la première fois par Weber en 1978, qui a synthétisé la pérovskite cubique $CH_3NH_3PbX_3$ en mélangeant le précurseur CH_3NH_3 aqueux, le Br_2 aqueux concentré et le $Pb(NO_3)_2$ sous agitation à $100^\circ C$ [3,23].

Les pérovskites aux halogénures organométalliques sont constituées d'un cation organique tel que des cations ammonium aliphatiques ou aromatiques, un cation métallique divalent et un anion halogénure [22].

I.2.1.3. Pérovskites hydrures

Y compris les pérovskites hydrures purs de type ABH_3 et les pérovskites borohydrures $AB(BH_4)_3$:

▪ Pérovskites hydrures purs

Les pérovskites hydrures purs ABH_3 peuvent se former suivant deux types de structures bien connus [24] :

- Les éléments A et B appartiennent respectivement au métal alcalin monovalent (comme Li, Na, K) et au métal alcalino-terreux divalent (comme Be, Mg, Ca).
- L'élément A appartient à un monovalent alcalin métal ou un divalent alcalin métal tandis que l'élément B est un métal de transition.

La structure cristalline idéale des hydrures de type pérovskite ABH_3 est une cellule unitaire cubique primitive dans laquelle A et B sont localisés aux coins et aux centres, respectivement, et les atomes d'hydrogène sont positionnés aux positions face-centrée de la cellule unitaire [24].

▪ Pérovskites borohydrures

La première pérovskite de type borohydrure métallique, $KMn(BH_4)_3$ a été découverte par P. Schouwink et al [25], lors de la décomposition thermique de $K_2Mn(BH_4)_4$.

Récemment, une série de nouveaux borohydrures métalliques de type pérovskite $AB(BH_4)_3$ a été synthétisée [26-27], et les conditions de leur formation ont été analysées [27].

I.2.1.4. Pérovskites hydroxydes

Ce sont des charpentes composées d'octaèdres reliés par des coins dans lesquels tous les atomes « O » forment des groupements « OH » et contrairement aux pérovskites, notons qu'il n'y a pas de cation « A ». Il existe deux stoechiométries générales [28] :

- $BB'(OH)_6$ (pour les pérovskites hydroxydes doubles e.i la burtite $CaSn(OH)_6$).
- $B(OH)_3$ où « $B = B'$ » (pour les pérovskites à hydroxyde simple e.i la bernalite $Fe(OH)_3$).

I.3. Ferromagnétisme demi-métallique

Dans les années 1980, l'exposition des propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés de Heusler a motivé l'étude de leur structure électronique, qui a conduit à des résultats inattendus. Selon la direction de spin, certains matériaux Heusler présentent des propriétés métalliques et isolantes en même temps, cette caractéristique appelée ferromagnétisme semi-métallique [29].

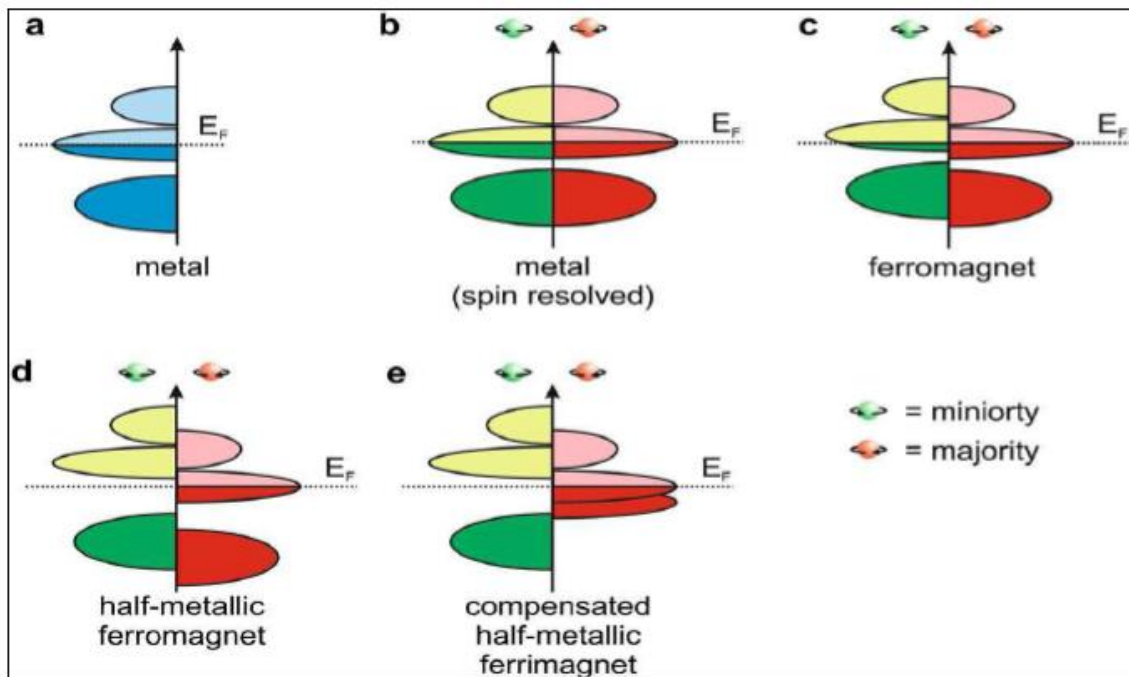


Figure I.2 : Illustration schématique de la densité des états pour : (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique demi-métallique, et (e) un ferrimagnétique demi-métallique [30].

De Groot et ses collègues ont développé un schéma qui classait trois types différents de ferromagnétisme demi-métallique [31]. La figure I.2. Montre une illustration schématique de la densité d'états (DOS) de :

- Un métal avec une densité finie d'états à l'énergie de Fermi.
- La représentation avec spin polarisé d'un métal : les deux canaux de spin sont identiques et également occupés.

(c). Montre la densité d'états d'un ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et minoritaires sont décalés les uns des autres, conduisant à une magnétisation nette mesurable.

(d). Un ferromagnétique semi-métallique (HMF) se comporte comme un métal pour un canal de spin et comme isolant pour l'autre canal de spin.

(e). Un ferrimagnétique semi-métallique complètement compensé.

I.4. Spintronique :

L'électronique consiste à utiliser des charges électriques pour capter, transmettre et exploiter de l'information. Dans les semi-conducteurs, ces charges sont les électrons et les trous. Or ils portent, en plus de leur charge et leur masse, un moment magnétique intrinsèque, « le spin ». Cette caractéristique n'est pas utilisée en microélectronique classique puisque les porteurs de charge ont un spin quelconque, ce qui donne une moyenne nulle sur les courants [1].

La spintronique, ou électronique de spin, est une discipline qui exploite le spin de l'électron (en plus de sa charge) pour transporter et manipuler l'information. Elle vise à créer des dispositifs plus rapides et moins énergivores. Les matériaux demi-métalliques ferromagnétiques sont les plus adaptés pour ces applications [32].

Références:

- [1] Thèse de Doctorat Intitulée « Etude théorique des matériaux destinés à l'énergie renouvelable. » Présentée par :BOURACHID Imad 2022/2023
- [2] Møller, C. K. Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbohalides. *Nature* 1958, 182, 1436–1436
- [3] D. Weber. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1978, vol. 33, no 12, p. 1443-1445.
- [4] D. Weber. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ ($x=0-3$), ein Sn(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnBr}_x\text{I}_{3-x}$ ($x=0-3$), a Sn(II)- System with Cubic Perovskite Structure. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* 1978, 33, 862–865.
- [5] D. B. Mitzi, *Synthesis, Structure, and Properties of Organic- Inorganic Perovskites and Related Materials*. Progress in Inorganic Chemistry; John Wiley and Sons, 1999; Vol. 48, 1–122.
- [6] D. B. Mitzi, *Organic–Inorganic Perovskites Containing Trivalent Metal Halide Layers: The Templating Influence of the Organic Cation Layer*. *Inorg. Chem.* 2000, 39, 6107–6113.
- [7] Konstantinos Chondroudis and David B. Mitzi. "Electroluminescence from an Organic-Inorganic Perovskite Incorporating a Quaterthiophene Dye within Lead Halide Perovskite Layers". *Chem. Mater.* (1999), 11, 3028-3030.
- [8] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, A. M. Guloy. "Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure". *Nature* (1994), 369, 467-469.
- [9] D. B. Mitzi, S. Wang, C. A Feild, C. A. Chess, A. M. Guloy, Conducting Layered Organic-inorganic Halides Containing $\langle 110 \rangle$ - Oriented Perovskite Sheets. *Science* 1995, 267, 1473.
- [10] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos. "Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors". *Science* (1999), 286, 5441, 945-947.
- [11] R. Aceves, V. Babin, M. Barboza Flores, P. Fabeni, A. Maaros, M. Nikl, K. Nitsch, G.P. Pazzi, R. Perez Salas, I. Sildos, N. Zazubovich, S. Zazubovich. "Spectroscopy of CsPbBr_3 quantum dots in $\text{CsBr} : \text{Pb}$ crystals". *Journal of Luminescence* (2001), 93, 1, 27-41.
- [12] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6050–6051.

- [13] Emma R. Dohner, Adam Jaffe, Liam R. Bradshaw, and Hemamala I. Karunadasa. "Intrinsic White-Light Emission from Layered Hybrid Perovskites". *J. Am. Chem. Soc.* (2014), 136, 13154-13157.
- [14] Abraham Clearfield. "The Synthesis and Crystal Structures of some Alkaline Earth Titanium and Zirconium Sulfides". *Acta Cryst.* (1963), 16, 134-142.
- [15] Yi-Yang Sun, Michael L. Agiorgousis, Peihong Zhang, and Shengbai Zhang. "Chalcogenide Perovskites for Photovoltaics". *Nano Lett.* (2015), 15, 1, 581-585.
- [16] Laura Schade, Adam D. Wright, Roger D. Johnson, Markus Dollmann, Bernard Wenger, Pabitra K. Nayak, Dharmalingam Prabhakaran, Laura M. Herz, Robin Nicholas, Henry J. Snaith, and Paolo G. Radaelli. "Structural and Optical Properties of Cs₂AgBiBr₆ Double Perovskite". *ACS Energy Lett.* (2019), 4, 299-305.
- [17] H.J. Muñoz, S.A. Korili, A. Gil. Progress and Recent Strategies in the Synthesis and Catalytic Applications of Perovskites Based on Lanthanum and Aluminum. *Materials* 2022, 15, 3288.
- [18] F.S. Galasso: Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds: international series of monographs in solid state physics. Elsevier, Amsterdam (2013) <https://doi.org/10.1016/C2013-0-02117-2>
- [19] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy. The perovskite structure—A review of its role in ceramic science and technology. *Mater. Res. Innov.* 2000, 4, 3–26.
- [20] G.T. Mola, S. Kumar, Perovskites based nano hetero junctions for photocatalytic pollutant removal. *Mater. Res. Found.* 100, 208–252 (2021)
- [21] C.L.C. Ellis, E. Smith, H. Javaid, G. Berns and D. Venkataraman. Ion migration in hybrid perovskites: Evolving understanding of a dynamic phenomenon. In : *Perovskite Photovoltaics*. Academic Press, 2018. p. 163-196.
- [22] S. González-Carrero, R.E. Galian and J. Pérez-Prieto. Organometal halide perovskites: bulk low-dimension materials and nanoparticles. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2015, vol. 32, no 7, p. 709-720.
- [23] J. Chen, S. Zhou, S. Jin, H. Li and T. Zhai. Crystal organometal halide perovskites with promising optoelectronic applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, vol. 4, no 1, p. 11-27
- [24] G. Surucu, A. Candan, A. Gencer and M. Isik. First-principle investigation for the hydrogen storage properties of NaXH₃ (X= Mn, Fe, Co) perovskite type hydrides. *international journal of hydrogen energy* 44.57 (2019): 30218-30225.

- [25] P. Schouwink et al. Bimetallic borohydrides in the system $M(\text{BH}_4)_2\text{-KBH}_4$ ($M=\text{Mg, Mn}$): on the structural diversity. *J. Phys. Chem. C* 116, 10829–10840 (2012).
- [26] P. Schouwink et al. Structure and properties of complex hydride perovskite materials. *Nature communications*, 2014, vol. 5, no 1, p. 1-10.
- [27] R.V Skoryunov et al. "Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in Bimetallic Perovskite-Type Borohydrides $\text{ACa}(\text{BH}_4)_3$ ($A= \text{K, Rb, or Cs}$)." *The Journal of Physical Chemistry C* 119.34 (2015): 19689-19696.
- [28] M.D. Welch and A.K. Kleppe. Polymorphism of the hydroxide perovskite $\text{Ga}(\text{OH})_3$ and possible proton-driven transformational behaviour. *Physics and Chemistry of Minerals* 43.7 (2016): 515-526.
- [29] F. Dahmane et al. First-principle study of the electronic, magnetic and structural characteristics of the $\text{Mn}_2\text{CoAs}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x= 0, 0.25, 0.50, 0.75$) Heusler alloys. *Chinese Journal of Physics*, 2018, vol. 56, no 4, p. 1764-1771.
- [30] T. Graf, C. Felser et S.S.P Parkin . Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*, 2011, vol. 39, no 1, p. 1-50.
- [31] G. Aulakh. Multifunctional structural and magnetic properties of Heusler compounds in relation to spintronic applications. *IJAR*, 2017, vol. 2, p. 98-102.
- [32] I. Žutić, J. Fabian & S. Das Sarma, "Spintronics: Fundamentals and applications", *Reviews of Modern Physics*, 2004.



CHAPITRE II :
La Théorie de la fonctionnelle de la
densité DFT

II.1. Introduction :

La physique des matériaux cristallins est concernée essentiellement à comprendre et à exploiter des différentes propriétés des systèmes des électrons et des noyaux atomiques en interaction. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul appropriés pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique [1].

Dans les années vingt, *Erwin Schrödinger* a révélé la formalisation mathématique pour le mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde, où cette équation est la clé de la physique quantique.

Les électrons et les noyaux forment un système à plusieurs corps très complexe, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile ou même impossible, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus facile à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations.

Différentes méthodes ont été proposées pour résoudre ce problème, dont la DFT a obtenu un grand succès et devenue la méthode la plus couramment utilisée.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functiona lTheory*, DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution de le problème à plusieurs corps, elle fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg et Kohn [2], Kohn et Sham[3,4].

L'objectif principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs.

La théorie de la fonctionnelle de la densité devient plus vite une des méthodes les plus largement utilisées dans les calculs ab-initio de la structure d'atomes, de molécules, de cristaux et de surfaces [5].

II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de N ions et n électrons, est contenue dans la fonction d'onde ψ du système ; elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, obtenue par la mécanique quantique dont la base est résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui s'écrit sous la forme:

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

H : L'opérateur Hamiltonien, représente les différentes contributions à l'énergie totale du système à étudier et s'obtient en remplaçant dans l'expression classique de l'énergie totale, les grandeurs physiques par leurs opérateurs associés en mécanique quantique.

ψ : Fonction propre du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et qui contient toute l'information du système.

E : Energie totale; elle s'obtient en appliquant l'hamiltonien H sur la fonction d'onde ψ .

Pour un système isolé à n électrons et N noyaux, l'Hamiltonien contient tous les termes d'énergie cinétique et potentielle possibles, il s'écrit comme suit [1] :

$$H_{\text{total}} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

Les termes apparaissant dans l'hamiltonien prennent les significations suivantes :

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} \text{ (L'opérateur énergie cinétique des électrons).}$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_j}{M_n} \text{ (L'opérateur énergie cinétique des noyaux).}$$

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ (L'opérateur d'énergie potentielle des électrons (interaction coulombienne répulsive électron-électron).)}$$

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \text{ (L'opérateur énergie potentielle des noyaux (interaction coulombienne répulsive noyau-noyau).)}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \text{ (L'opérateur énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux (interaction coulombienne attractive électron-noyau).)}$$

e : Le module de la charge de l'électron.

m_e : La masse de l'électron.

M_n : La masse de noyau.

\vec{r}_i et \vec{r}_j : définissent les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

$\vec{R}_i - \vec{R}_j$: définissent les positions des noyaux (i) et (j) respectivement.

Z_i et Z_j : sont les nombres atomiques des noyaux (i) et (j), respectivement.

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

Les solutions exactes de l'équation de Schrödinger ne peuvent être obtenues que dans le cas de systèmes à deux corps (atome d'hydrogène, oscillateur harmonique, ...). Pour un atome

poly électronique ou un système à plusieurs corps ,il n'y a pas de solution exacte et définie à l'équation de Schrödinger. On recourt donc à trois approximations pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes de particules en interaction.

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations réparties sur trois niveaux :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer.
- 2- L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Born et Oppenheimer [2] ont commencé par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Cette négligence est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies [6]. L'hamiltonien total (II.2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante [2] :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R})\psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II.4})$$

De ce fait, l'Hamiltonien se réduit à un Hamiltonien électronique :

- L'énergie cinétique du gaz d'électron T_e
- L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons V_{e-e}
- Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel externe V_{ext} Soit :

$$H_{\text{tot}} = T_e + V_{e-e} + V_{ext} \quad (\text{II.5})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.6})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.7})$$

L'équation obtenue (II.7) est plus simple que l'originale (II.2), mais elle reste toujours très difficile à résoudre en raison de la complexité des interactions électron-électron.

C'est pourquoi elle est souvent combinée avec l'approximation de Hartree [7].

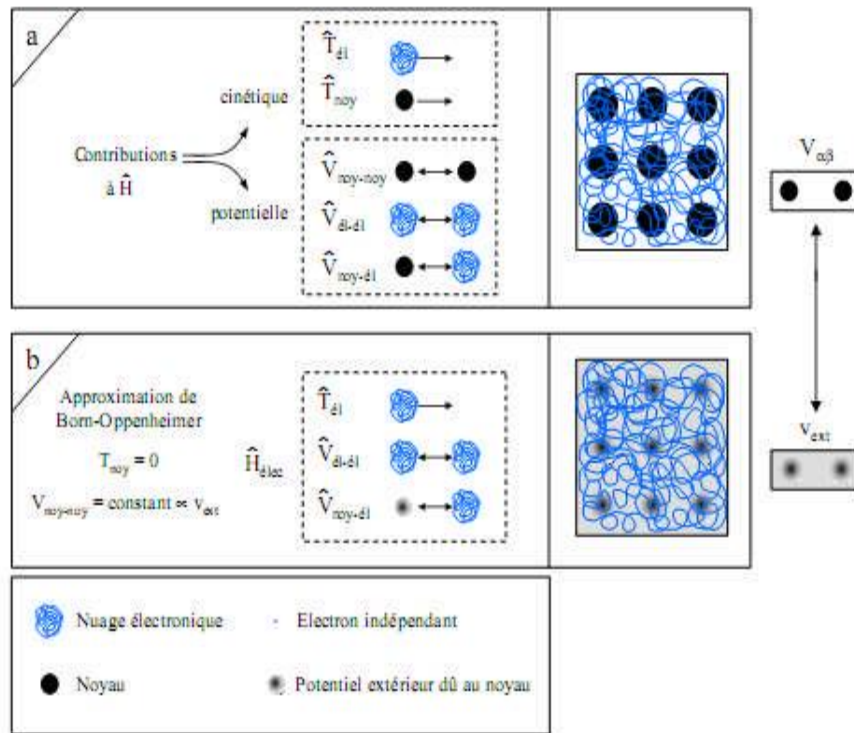


Figure [II.1] : Passage d'un problème (M noyaux $+ N$ électrons) à un problème à N électrons.

II.2.2. L'approximation de Hartree :

Douglas Hartree (1927) [8] a proposé une méthode pour calculer les fonctions d'onde et les énergies approximatives d'ions et d'atomes. L'idée de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres. L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit [9]:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N H_i \quad \text{(II.8)}$$

Où H_i est l'Hamiltonien mono-électronique.

Le produit de Hartree [9] présente la fonction d'onde électronique permet de résoudre ce Hamiltonien qui est constituée d'un produit mono-électronique [10].

$$\psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) \dots \varphi_N(x_N)| \quad \text{(II.9)}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse de l'électron libre ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand avantage de cette approche celui d'avoir proposer une solution auto-cohérente au problème du système électronique [10]. Elle a des conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- ✓ Elle est facile à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.

✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en considération [11].

Lors de l'échange de deux électrons, une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique[12], où cette dernière conséquence étant plus grave, cependant l'approximation de « Hartree- Fock » [13] prend en compte de principe d'exclusion de Pauli (la polarisation en spin) pour résoudre l'équation de Schrödinger.

II.2.3. L'approximation de Hartree-Fock :

Contrairement à l'approche précédente, dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930, on ne fait aucune approximation sur l'Hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater qui s'écrit : [14, 15].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.10})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est un facteur de normalisation [16].

Ce qui est la façon la plus simple de respecter le principe d'exclusion de Pauli. Les équations mono-électroniques de Fock s'écrivent :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \phi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

En simplifiant l'équation :

$$h_i \phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \phi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.12})$$

$$V_X(\vec{r}, \vec{r}') = - \sum_j \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.13})$$

$\hat{V}_i(\vec{r})$: est le potentiel de Hartree.

V_X : Dans l'équation est appelé le potentiel d'échange de Fock.

Physiquement, le potentiel V_X découle précisément du principe d'exclusion de Pauli, et empêche deux électrons d'occuper le même état quantique. Cet ensemble d'équations est auto-cohérent (via le terme de Hartree et le terme non local de Fock). L'évaluation du potentiel V_X implique une intégration sur la variable supplémentaire \vec{r}' . Ce qui complique énormément la solution pratique des équations de Hartree – Fock [17]. Le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal, cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [9]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree-Fock : c'est la corrélation électronique. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

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

L'équation de Schrödinger traité précédemment est écrite en fonction d'ondes car elle contient toutes les informations du système mais elle ne peut pas être directement mesurée à cause de nombre élevé des interactions. Pour résoudre ce problème, on passe de la fonctionnelle de la fonction d'onde à la fonctionnelle de la densité. Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas (1927), Fermi (1927, 1928) et Dirac sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [18]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [19].

II.3.1. L'approche de Thomas-Fermi :

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électrons en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créée par l'ensemble des noyaux fixes. L'énergie totale du système se constitue par :

- 1- L'énergie cinétique des électrons.
- 2- Leur interaction coulombienne.
- 3- Leur interaction avec les noyaux.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très draconienne et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit :

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \hbar^2 \rho^{\frac{3}{5}}}{10m} \quad (\text{II.15})$$

II.3.2. La densité électronique :

Les électrons peuvent être considérés comme des particules indiscernables et indissociables. En effet un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ρ . Ils doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique).

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive qui ne dépend que des coordonnées (x,y,z) de l'espace. Elle vaut zéro à l'infini, et elle égale à N lorsqu'elle intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.15})$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{II.16})$$

La densité électronique $\rho(r)$ semble contenir suffisamment d'information pour décrire le système, tandis que la fonction d'onde en contient beaucoup plus dont certaines sont inutiles pour comprendre la nature électronique du système.

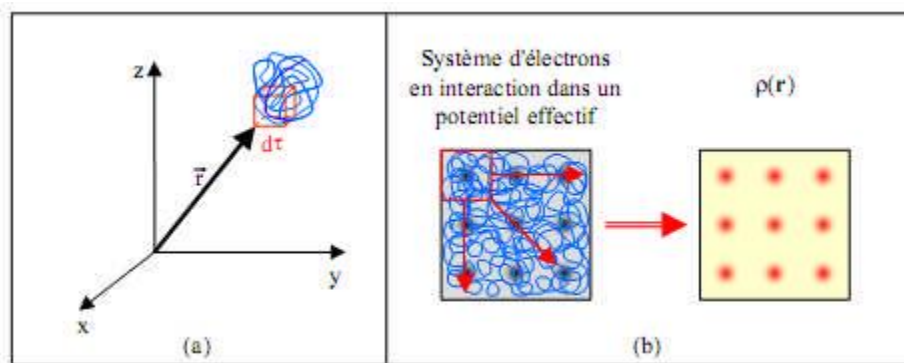


Figure [II.2] : Définition de la densité électronique (Représentation schématique).

II.3.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) :

Les fondements de la DFT ont été exprimés pour la première fois par **Hohenberg** et **Kohn** [20] en 1964, ces fondements se résument en deux théorèmes.

Premier théorème :

Les principes de base peuvent s'exprimer d'après **Hohenberg** et **Kohn** en considérant un système de Ne électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} . Le Hamiltonien du système est alors défini comme suit:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^{Ne} \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) \quad (\text{II.17})$$

\hat{T} : Le terme d'énergie cinétique des électrons.

\hat{V}_{ee} : Le terme d'interaction électrons-électrons.

Rappelons qu'un système électronique est décrit par l'Hamiltonien \widehat{H}_{el} où l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$. Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons N du système, nous pouvons déterminer de manière unique le Hamiltonien, en accédant facilement la détermination de l'énergie et de la fonction d'onde de l'état fondamental.

Il existe deux manières d'envisager un système atomique, soit à partir de son nuage électronique via la densité électronique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel externe. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, le résultat obtenu par **Hohenberg** et **Kohn** montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique, ce qui signifie que l'une semblant être l'image de l'autre.

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.18})$$

Une conséquence directe de ce théorème montre que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien. Ainsi, dans le cas où la densité électronique est connue, l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé et au moyen de cette dernière, où les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées.

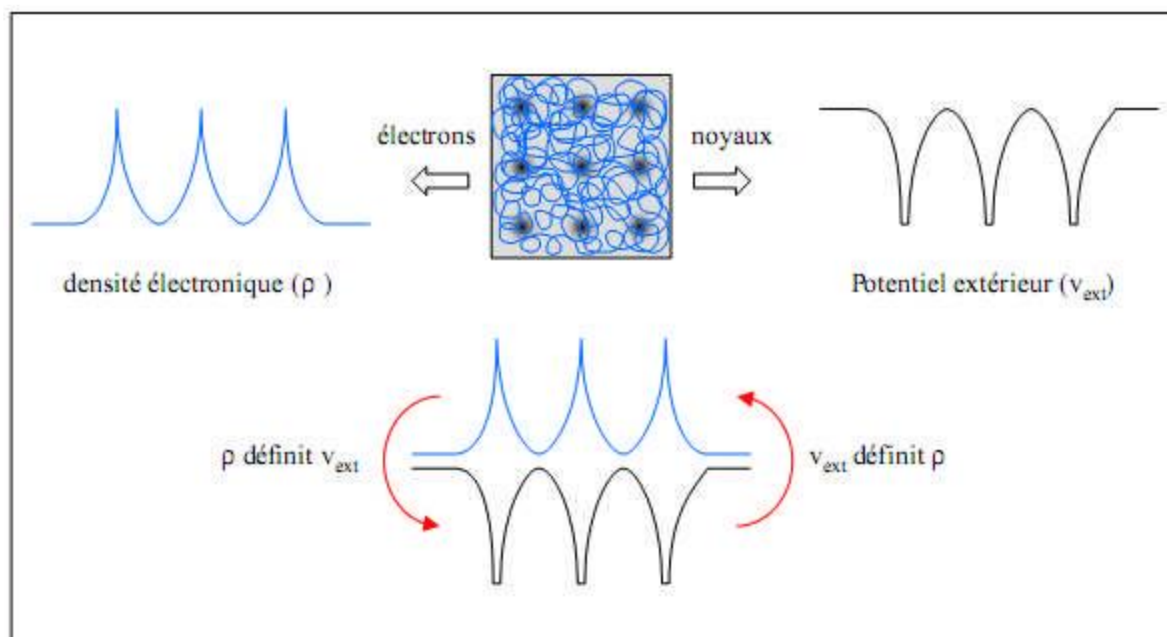


Figure [II.3] : Premier théorème de Kohn et Hohenberg.

La densité électronique et le potentiel extérieur sont étroitement liés, car ces deux quantités semblent comme le montre la **Figure [II.3]**, être l'une l'image de l'autre.

Deuxième théorème :

Le deuxième théorème de **Hohenberg et Khon**[20] est un principe variationnel similaire à celui proposé initialement dans l'approche **Hartree-Fock** pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\left. \frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} \right| = 0$) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left(\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} \right)_{\rho(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.19})$$

$\rho(\vec{r})$: La densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre N d'électrons et un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$; la fonctionnelle $E(\rho)$ atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique $\rho(r)$ devient la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.20})$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique est un avantage qui a permis à **Hohenberg** et **Khon** d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HX}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II.21})$$

Dans laquelle $V_{ext}\rho(\vec{r})$ représente l'action du potentiel externe agissant sur ces particules et $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de **Hohenberg** et **Khon**, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T + V_{ext} | \psi \rangle \quad (\text{II.22})$$

La connaissance de la fonctionnelle $F_{HX}[\rho(\vec{r})]$ permet de déterminer l'énergie total et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel.

II.3.4. Les équations de Khon et Sham :

C'est en 1967, **Walter Kohn** et **Lu Sham** [21] proposent de ramener le problème à un système d'équations mono-électroniques, qui peut être résolu de la même manière que la méthode **Hartree-Fock** . **Kohn** et **Sham** ont pensé qu'il était initialement possible d'avoir une expression aussi précise pour le terme de l'énergie cinétique, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif par un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\rho(\vec{r})$ celle du système d'électrons en interaction.

Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique de l'énergie de l'état fondamental pour un système constitué de fermions non interactifs placés sous l'action d'un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction

soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans le système fictif.

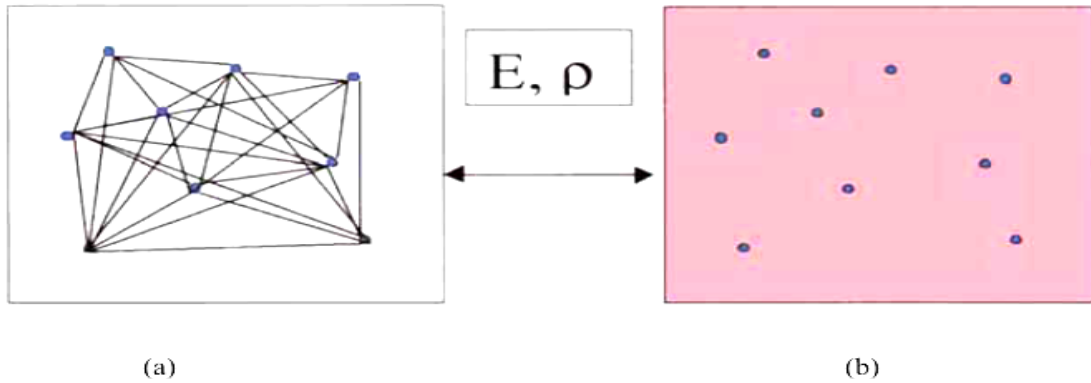


Figure [II.4] : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants caractérisé par les mêmes paramètres de l'énergie et de la densité électronique ceux du système réel.

Pour ce système fictif, les théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.23})$$

$T_0[\rho(\vec{r})]$: Le terme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: Le terme de Hartree.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter-électronique.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

Le terme de Hartree et le terme de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en considération dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de **Kohn** et **Shamest** donnée de la forme suivante:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, i = 1, \dots, N \quad (\text{II.24})$$

Où le potentiel effectif est estimé selon la formule suivante:

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \quad (\text{II.25})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.26})$$

Ainsi la densité électronique est définie par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.27})$$

Dans l'expression du Hamiltonien du *Kohn-Sham*, la seule inconnue est la valeur de V_{xc} $[\rho]$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus φ sera connue avec précision, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte, cela implique qu'il faut trouver une expression pour le terme d'échange et de corrélation qui se rapproche plus en plus de l'expression exacte.

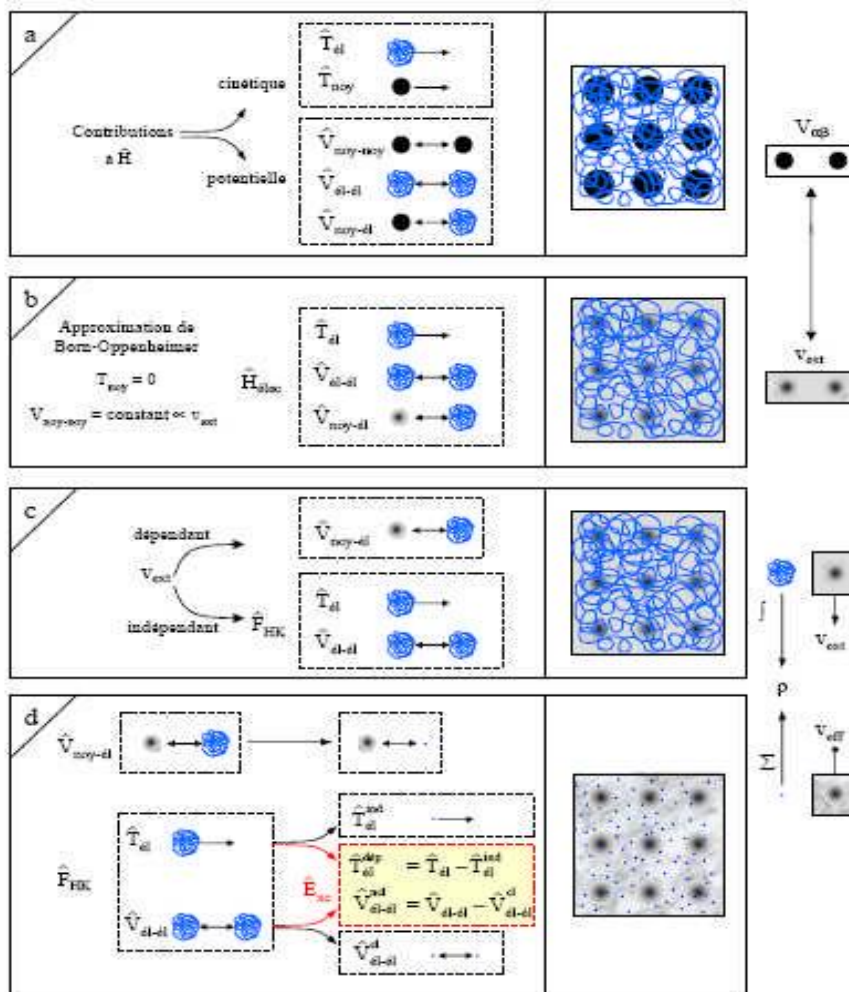


Figure [II.5] : Passage d'un problème de N électrons en interaction à un N électrons Indépendants.

II.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le formalisme développé par H-K-S est en principe précise à condition de connaître la forme exacte de l'énergie d'échange et corrélation, plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte.

Malheureusement celle-ci reste encore inconnue et tous les calculs DFT sont en pratique réalisés avec des approximations pour cette fonctionnelle, Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. En effet, deux types d'approximations existent : *l'approximation de la densité locale* (Local Density Approximation : LDA) et *l'approximation du gradient généralisé* (Generalized Gradient Approximation : GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui s'articulent sur une approche non locale.

II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'idée de l'approximation de la densité locale (LDA) [22-23], est de considérer la densité électronique d'un système hétérogène comme celle d'un gaz homogène localement, par suite l'énergie d'échange et de corrélation ne dépendent que de la densité électronique en un point r . On définit alors l'énergie d'échange-corrélation par :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.28})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène (uniforme), c'est une énergie qui peut être partitionnée en une partie d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et une partie de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ tel que:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II.29})$$

Plusieurs valeurs pour l'énergie d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ peuvent ainsi être utilisées. Par exemple, l'énergie d'échange formulée par Dirac [24,25]: est de la forme :

$$\varepsilon = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} d^3r \quad (\text{II.30})$$

La partie corrélation ne peut être exprimée de façon exacte. Par conséquent, de nombreuses approximations basées sur les calculs dits "de Monte Carlo" quantique sont utilisés : c'est en fait une paramétrisation de ces résultats via des règles de sommes et des comportements aux limites. On cite ici quelques formes de potentiel et l'énergie de corrélation :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr} \quad (\text{II.31})$$

Où $\varepsilon_c(r_s)$ l'énergie de corrélation et r_s un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité ρ .

$$\text{Avec : } r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$$

Forme de Hedin-Lundqvist :

$$\varepsilon_c(r_s)^{HL} = -c \frac{e^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II.32})$$

$$\text{Où } c = 0.045, x = r_s/21$$

II.4.2. L'introduction du spin dans l'approche LDA :

Une généralisation de la LDA pour les systèmes magnétiques, et où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et donc la LDA doit être alors étendue, aboutissant à l'approximation de la Densité Locale de Spin (**LSDA** : *Local Spin Density Approximation*).

Les spins sont introduits en considérant deux populations de spin: spin up $\rho_\uparrow(r)$ et spin down $\rho_\downarrow(r)$. Le terme ε_{xc} est maintenant fonction des deux spins $\varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)]$.

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] d^3r \quad (\text{II.33})$$

Cette approximation est raisonnable pour un système à densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, elle donne une description réaliste des propriétés de la structure atomique, élastique et vibrationnelle d'un grand nombre de systèmes. Cependant, elle ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes ; elle n'est pas fonctionnelle non plus pour les électrons fortement localisés (d et f). Outre le problème de la bande interdite, la LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [26]. Des améliorations sont introduites par rapport à la LDA où le gaz d'électrons est considéré sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale ; on prend en compte dans l'énergie E_{XC} le terme de premier ordre. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

II.4.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Une façon d'améliorer la LSDA est d'introduire une combinaison entre les termes locaux et le gradient $|\nabla\rho(r)|$ dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation d'où le nom d'approximation du gradient de la densité (GGA : *Generalized Gradient Approximation*). Ainsi la fonctionnelle $E_{XC}^{GGA}[\rho(r)]$ prend en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r) \cdot |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.34})$$

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

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \varepsilon_x^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] + \varepsilon_c^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (\text{II.35})$$

L'approximation GGA donne de meilleurs résultats par rapport à la LSDA pour les éclatements de bande dans les oxydes ou les fluorures des métaux de transition et ainsi que pour les énergies totales d'équilibres [27]. Les volumes d'équilibres et les modules d'incompressibilité des matériaux de transition sont plus en accord avec l'approximation GGA qu'en LSDA [28].

Mais elle ne décrit pas avec précision toutes les propriétés d'un matériau semi-conducteur à savoir ses propriétés électroniques.

II.4.4. Les fonctionnels hybrides :

Les fonctionnelles à base de LDA, GGA et GGA-PBE présentent quelques anomalies. Les électrons des états d et f ne peuvent pas être traités correctement car les corrélations électroniques et les effets relativistes sont insuffisants. Pour surmonter ces problèmes en 1993, Becke [29] suggère de prendre en considération une fraction d'échange exacte Hartree Fock dans l'expression de $E_{xc}[n]$. La contribution d'échange étant plus importante en valeur absolue que la partie corrélation, l'utilisation de l'expression d'échange exacte à la place d'une fonctionnelle approximative dépendant explicitement de la densité semble plus appropriée.

La justification théorique de ce point provient de la relation dite de connexion adiabatique : introduisant un paramètre $\lambda[0; 1]$ pour définir l'intensité de l'interaction entre les électrons, il est possible d'écrire l'énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 U_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (\text{II.36})$$

Où U_{ncl}^λ désigne l'ensemble des contributions non classiques à l'énergie totale.

A $\lambda = 0$ les électrons n'ont pas d'interactions, et seulement la partie échange, due à l'antisymétrie de la fonction d'onde, intervient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation. Sa valeur est calculée de manière exacte à partir du déterminant de Slater. Pour $\lambda =$

1, les électrons interagissent et la valeur de E_{xc} est inconnue. Les fonctionnelles LDA ou GGA sont cependant de bonnes approximations de sa valeur.

Les fonctionnels hybrides [30,31] sont des classes de fonctionnelles pour l'échange et la corrélation. Cependant, elles font intervenir une partie de l'échange exact de la théorie Hartree-Fock. Une fonctionnelle hybride est généralement construite comme une combinaison linéaire de la fonctionnelle d'échange exacte Hartree-Fock avec les fonctionnelles d'échange et corrélation LDA ou GGA. Les paramètres qui déterminent le poids de chaque fonctionnelle sont des paramètres empiriques adaptés aux propriétés thermodynamiques, mesurées expérimentalement ou calculées avec précision. Les deux fonctionnels hybrides les plus utilisées actuellement sont les fonctionnelles PBE0 [30] et HSE [32].

II.4.5. La fonctionnelle Hybride de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) :

Les nouveaux fonctionnels hybrides sont basés sur la fonctionnelle GGA-PBE. Le nouveau système hybride peut être exprimé en expression linéaire en utilisant un coefficient de mélange $a = 1/4$ obtenu à partir de la théorie de perturbation [33].

$$E_{xc}^{PBE0} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (\text{II.37})$$

Où E_{xc}^{PBE0} est le terme d'énergie d'échange et corrélation de PBE, E_x^{PBE} est la partie d'échange de PBE, E_c^{PBE} est la partie corrélation de PBE et E_x^{HF} est l'échange de Hartree-Fock (HF). Il est important de tenir compte de l'échange de la fonctionnelle PBE0, qui peut être écrit :

$$E_x^{PBE0} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE} \quad (\text{II.38})$$

De plus, chaque composante de fonctionnelle d'échange est divisée en courte portée (Short Range) et longue portée (Long Range).

$$E_x^{PBE0} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + aE_x^{HF,LR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) - aE_x^{PBE,LR}(\omega) \quad (\text{II.39})$$

En utilisant le paramètre de Hartree-Fock $\omega=0.15$ de PBE à longue portée et les contributions d'échange HF s'annulent mutuellement et nous obtenons une nouvelle fonctionnelle hybride connu comme Heyd, Scuseria et Ernzerhof (HSE) [34,35] et les nouvelles fonctionnelles hybrides peuvent être écrites :

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HS,SR}(\omega) + (1 - \alpha)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (\text{II.40})$$

Pour le fonctionnelle HSE06, les paramètres sont $\alpha = \frac{1}{4}$ et $\omega = 0.207\text{\AA}^{-1}$, ce dernier a été déterminé comme un compromis entre la vitesse et la précision d'un ensemble de molécules [32].

II.4.6. Résolution des équations de Kohn et Sham :

Les méthodes basées sur la DFT sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et surtout les orbitales de *Kohn* et *Sham*. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par:

$$\psi_i(r) = \sum C_{ji} \phi_i(r) \quad (\text{II.41})$$

Où $\phi_i(r)$: sont les fonctions de base.

C_{ji} : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première Zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution est réalisée d'une manière itérative à l'aide d'une boucle d'itérations auto cohérent (**Figure [II.6]**). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \xi_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.42})$$

Où H : représente la matrice hamiltonienne

S : La matrice de recouvrement.

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

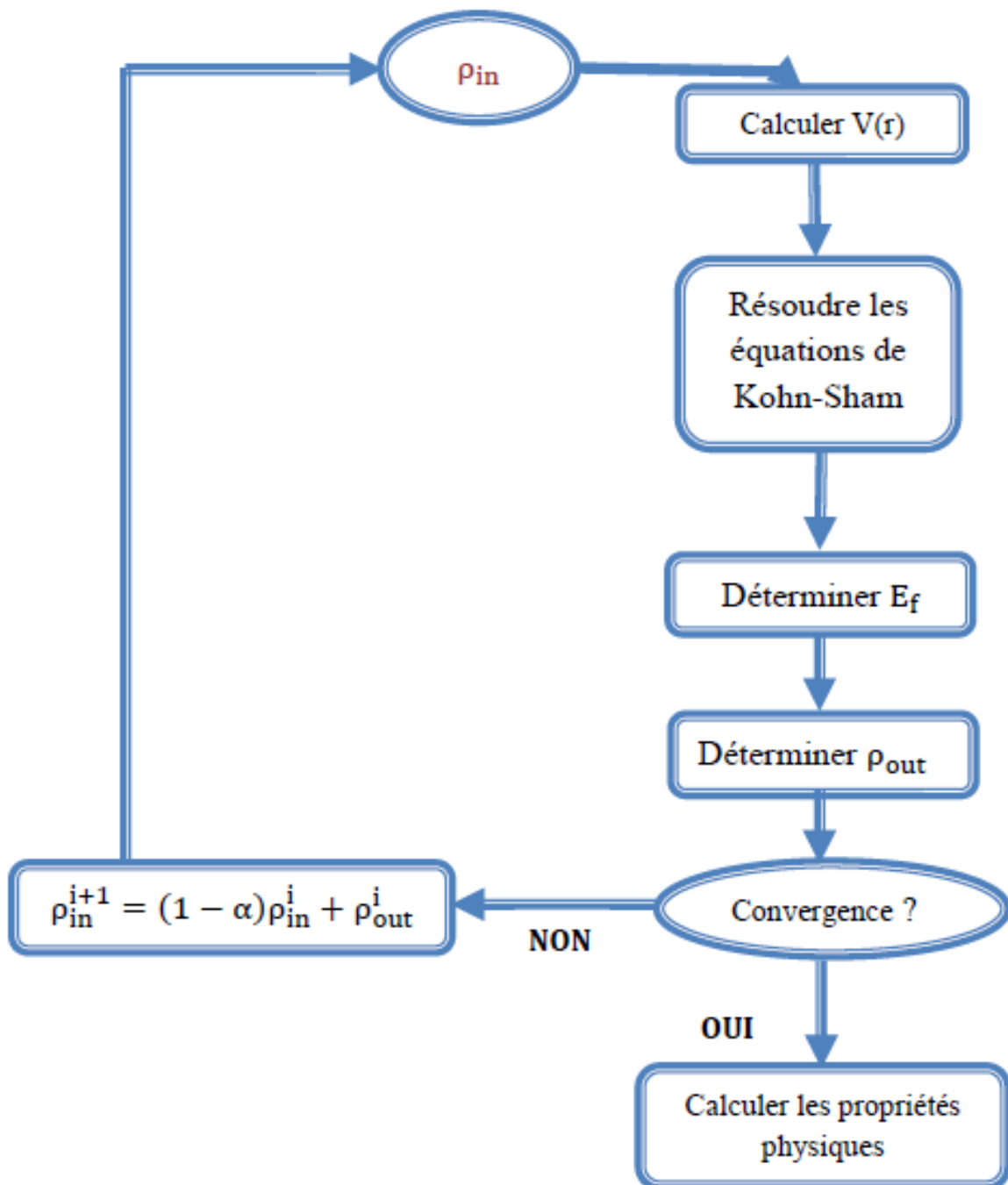
$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.43})$$

i : représente l' $i^{\text{ème}}$ itération.

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut continuer jusqu'à ce que la convergence soit atteinte [36]. (Tests de convergence sur l'énergie et/ou les charges). Lorsque la convergence est atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système. L'ensemble de cette procédure se fait

d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, ce cycle est résumé par les étapes suivantes (voir la **Figure [II.6]**).



Figure[II.6] :Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Références :

- [1]I. H. Calderon, ****Optical properties, and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors****, in *II-VI semiconductors materials and their Applications*, Taylor and Francis New York,113-170 (2002).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B (1964) 864.
- [3] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A (1965) 1133.
- [4] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [5]H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [6] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, 457, (1927).
- [7]O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 2041(1975).
- [8]C.J.Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models ", ed. John Wiley & Sons Ltd (2nd ed), pp. 1-596 (2004).
- [9]D.R.Hartree, *Proc. Cambridge Philos.Soc*, 24, pp. 89-110 (1928).
- [10]S.Matar, " Approches Monoélectronique ", Institut de chimie de matière condense du Bordeaux (14 sep 2004).
- [11]W. Pauli Jr., *Z. Phys.* 31, 765 (1925).
- [12]M.G.Silk, "Ultrasonic transducers for nondestructive testing ", ed. CRC Press (1st edition), pp. 1-176 (1984).
- [13]V.Fock, *Z. Phys*, 62, pp. 795-805 (1930).
- [14].Kiréev, P., *La physique des semi conducteurs*. 2e édition, édition Mir, 1975, Moscou.
- [15].Fock, V., *Näherungs method zurLösung des quanten mechanisch en Mehrkörper problems*. *Zeitschrift für Physik*, 1930.61(1-2): p. 126-148.
- [16]J.C. Slater, *Phys. Rev.* 34, 1293 (1929).
- [17]. Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. *Physical review*, 1937. 51(10): p. 846.
- [18] (a) parr . R . G. and yang. W. « *Density Functional theory* » ,Oxford University press,(1989)(b)bartolotti .L . J .and flurchick .,REV .comput. chem . ,7(1996),187.(c) Amant .St.,Rev.Comput. Chem. , 7 ,(1996) ,217(d)Ziegler . T .,Chem . Rev., 91, (1991) ,651 . (e) Baerends .E.J . et gritsenko .O. V ., J . Phys. , Chem.,101 , (1997) , 5383 .
- [19]Hohenberg .P .and Kohn . W .,phys . Rev .,136 , (1964), B846.
- [20]P.Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, pp. 864-871 (1964)
- [21]W.Kohn and L.J.Sham, *Phys. Rev.* B140, pp. 1133-1138 (1965).

- [22] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [23] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics
- [24] 38Richard L. Martin, op. cit. , p.479
- [25] L. Hedin and B. I. Lundqvist.J. Phys. C4, 2064 (1980).
- [26] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, “Generalized gradient approximations to density-functional theory : A comparative study for atoms and solids,” Physical Review B, vol. 53, no. 3, 1996.
- [27] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48, 4978(1993).
- [28]P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. Phys. Rev. B40,1997 (1989).
- [29]A.D. Becke. J. Chem. Phys, 98: 1372, (1993) 20.
- [30]C. Adamo, V. Barone, Toward Reliable Density Functional Methods Without Adjustable Parameters: The PBE0 Model, J. Chem. Phys. 110 (1999) 6158.
- [31]I. D. Prodan, G. E. Scuseria, R. L. Martin, Covalency in the Actinide Dioxides : Systematic Study of the Electronic Properties Using Screened Hybrid Density Functional Theory, Phys. Rev. B 76 (2007) 033101.
- [32]J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential, J. Chem. Phys. 118 (2003) 8207-8215.
- [33]"python.rice.edu/~guscus/preprints/J_Heyd_Thesis.pdf"
- [34]Aliaksandr , V. Krukau, Oleg A. Vydrov, Artur F. Izmaylov, and Gustavo E.Scuseria THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 125, 224106 (2006).
- [35]Toon-Suk kim , Yoon-Suk Kim, Kerstin Hummer, and Georg Kresse, Phys.Rev. B 80 (2009) 035203.
- [36] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).

CHAPITRE III :
La Méthode Des Ondes planes
Augmentées Linéarisées
(FP-LAPW)

III.1. Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calculs pour étudier les différentes propriétés physiques des matériaux solides. Ces méthodes sont classées en trois principales classes selon la nature des données utilisées (des résultats expérimentaux ou des données Fondamentales) :

- ✓ Les méthodes empiriques qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres caractéristiques des matériaux.
- ✓ Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- ✓ Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs ne nécessitent que les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger à l'exclusion de toute expérience.

Cette dernière classe inclut plusieurs méthodes de calculs qui peuvent être utilisées pour simuler les propriétés physiques et notamment la structure électronique des solides. Chacune de ces méthodes possède des avantages et des inconvénients, surtout sur le plan de la précision et les détails numériques (vitesse de calcul et mémoire de stockage d'informations) de fait qu'elles sont basées sur différentes approximations.

Parmi ces méthodes utilisées pour la plupart des systèmes complexes :

- ❖ La méthode des liaisons fortes (LCAO) : elle est basée sur la combinaison linéaire des orbitales atomiques. Elle est utilisable, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition. [1, 2]
- ❖ La méthode OPW mise en œuvre par Herring [3], qui est basée sur la séparation des potentiels du cœur ionique et du potentiel cristallin. Elle est basée sur le principe d'orthogonalisation tiré du théorème d'annulation de Phillips (1958) [4]. Elle est mieux adaptée aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

- ❖ La méthode des ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) qui repose sur un principe dans lequel le Potentiel est représenté dans une forme appelée «muffin-tin », et possédant une symétrie sphérique. Elle s'applique à une plus grande variété de matériaux. Les méthodes ayant émergées de l'approche (APW) sont : la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) et La méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO). Dans le premier cas, la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées , tandis que dans le deuxième cas la base est constituée uniquement de fonctions radiales (fonctions de Hankel).

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) a été développée par **Andersen [5]**, elle s'agit d'une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par **Slater [6,7]**.

Dans cette approximation, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une première région correspond à une région sphérique proche du noyau des atomes appelée sphère MT« muffin-tin » et une deuxième région est située entre ces sphères dite interstitielle.

Dans la méthode LAPW, le potentiel doit être continu à la surface de la sphère MT, pour cette raison le potentiel atomique doit s'écrire sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) \\ \sum_K V_K(r)e^{iKr} \end{cases} \quad \text{(III.1)}$$

Cette continuité caractérise la qualité du potentiel total dans cette méthode « full-potential LAPW ».

III.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) :

III.2.1. Historique de la Méthode des Ondes Planes Augmentés (APW) :

Au cours de la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, **Slater** a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel

constant est une onde plane, alors que pour un potentiel sphérique cette solution est une fonction radiale.

En 1937, *Slater* a révélé la nouvelle méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) dans son article [8, 9] dans laquelle, il a supposé qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux que dans un atome isolé.

Absolument, ils varient fortement sous le format semi-sphériques, les électrons qui sont loin du noyau sont considérés comme étant libres, par conséquent leur comportement est représenté par des ondes planes. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin » [10].

Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

III.2.2. Principe de la Méthode des Ondes Planes Augmentés (APW) :

L'idée de cette approximation est que la cellule unitaire se divise en deux régions :

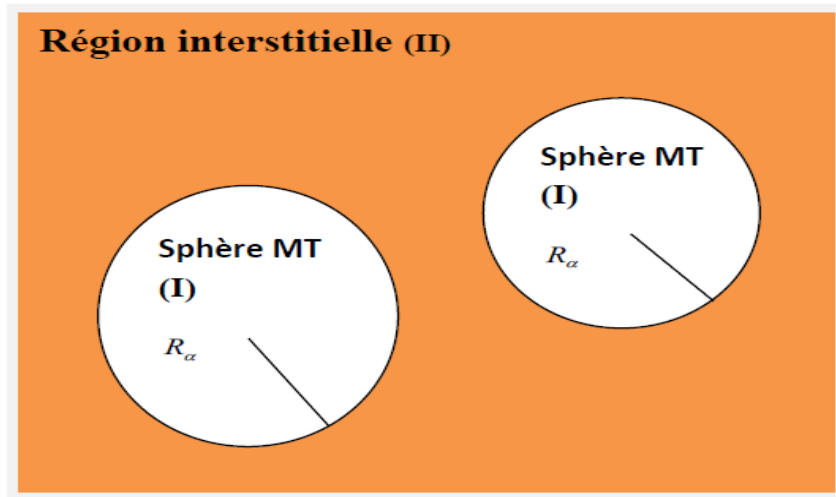


Figure [III.1] : Partition de la cellule unitaire en sphère atomique (I) et en région interstitielle (II).

- ✓ La première région représente les sphères appelées les sphères « Muffin-tin » [9] qui ne se chevauchent pas .ces sphères sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α (les sites atomiques) dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont utilisées.
- ✓ La seconde région représente la région interstitielle couvrant tous l'espace restant non occupé par les sphères où le potentiel est lisse et continue qui se varie très lentement.

Dans laquelle, deux catégories de bases appropriées sont utilisées :

- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
- Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes φ_I et φ_S qui sont écrites sous la forme suivante:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \varphi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

$\varphi(\vec{r})$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^\alpha(r, E_l)$: La fonction radiale.

$Y_{lm}(r)$: L'harmonique sphérique.

C_G, A_{lm} : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

\vec{k} : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZB).

\vec{G} : Le vecteur de réseau réciproque.

\vec{r} : Les positions à l'intérieur des sphères α et β .

R_α et R_β : Les sphères Muffin tin α et β .

La fonction $U_l^\alpha(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger utile dans la partie radiale, cette fonction s'écrit sous la forme suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \text{ (III.3)}$$

$V(r)$: La composante sphérique du potentiel Muffin-Tin.

E_l : L'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies dans l'équation (III.3) sont orthogonales à chaque état propre du cœur, cette orthogonalité sera disparaître à la limite de sphère [11] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \text{ (III.4)}$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 , respectivement. Le recouvrement est construit par l'intégration par partie de l'équation (III.4).

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- ✓ Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- ✓ Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très efficace pour les matériaux à structure cubiques à faces centrées, et devient de moins en moins satisfaisante lorsque la symétrie d'un matériau diminue.

III.3.Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) :

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour étudier les propriétés physiques pour les matériaux cristallins, cette méthode correspond à une amélioration de la méthode APW en utilisant une description du potentiel de type Muffin-Tin développée par *Andersen* [12, 13], *Koelling* et *Arbman*[12, 14] et basée sous l'encadrement de l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères « Muffin-tin » sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)y_{lm}$ et de leurs dérivées

$\dot{U}_l(r)y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = 0 \text{ (III.5)}$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent la continuité avec les ondes planes à la limite de la sphère MT. Donc, les fonctions d'onde augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [15] :

La forme des fonctions de base est :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \text{ (III.6)}$$

E_l : L'énergie de linéarisation.

B_{lm} : Les coefficients qui correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Ces coefficients sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère «MT». Dans la méthode LAPW, on utilise seulement des ondes planes dans la région interstitielle comme dans le cas de la méthode APW, mais à l'intérieur de la région des sphères « Muffin-tin », les fonctions LAPW sont mieux adaptées par rapport à celles de la méthode APW.

Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante (voire équation (II .48)). La fonction $U_l(r)$ se base sur la série de Taylor [15], où on peut développer la fonction $U_l(r)$ en fonction de sa dérivée ($\dot{U}_l(r)$) et en fonction de l'énergie E_l :

$$U_1(r, E) = U_1(r, E_1) + (E - E_0)U_1(\dot{r}, E_0) + O((E - E_1)^2) \text{ (III.7)}$$

$$\dot{U}_1(r, E_0) = \frac{\partial U_1(r)}{\partial E} \text{ (III.8)}$$

$O((E - E_1)^2)$: représente l'erreur énergétique quadratique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent de précision par rapport à la méthode APW qui reproduit des fonctions d'onde très correctes, alors dans la méthode

LAPW on introduit une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_1)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_1)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie et avec une seule valeur de E_l . Lorsque cette obtention devient compliquée, on peut généralement diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui correspond à une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera forcément différente de zéro.

III.3.1. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation, tandis que dans l'APW, il faut calculer l'énergie pour chaque bande.
- L'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non-découpage des ondes planes et les orbitales locales. Donc, on évite le problème d'asymptote (à la limite de la sphère).
- Les fonctions de base de la méthode LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle, tandis que dans la méthode APW, le paramètre d'énergie doit être fixe au lieu d'être un variable.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit ainsi la convergence est rapidement atteinte.

III.3.2. Méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales est basée sur la modification des orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre énergétique. **Singh [16]** a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales

correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

C_{lm} : représentent des coefficients de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un 'l' et un 'm' donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes équivalents et inéquivalents sont pris en compte). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées pour traiter les états de semi-cœur afin d'améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction.

Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation qui est basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originale à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III.3.3. Méthode APW+lo :

Le problème rencontré dans la méthode APW était que l'ensemble des fonctions de base étant dépendant en énergie. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, où les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes les deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [17] ont apporté une amélioration en implémentant une base qui combine les avantages des deux méthodes APW et LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo », comme était dans la méthode LAPW+LO ; la Méthode (APW+lo) correspond à une base indépendante de l'énergie ainsi qu'elle ne nécessite qu'une seule énergie de coupure des ondes planes, très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cas de la méthode APW.

Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée afin de conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Du fait qu'une base d'énergies est fixée, cette méthode ne peut pas donner une

description satisfaisante des fonctions propres, donc des orbitales locales sont également ajoutées pour assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

On peut définir une base « APW+lo » par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

➤ Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

➤ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents ainsi que pour des valeurs différentes du nombre l . Généralement, on peut décrire les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des éléments de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère par la base APW+lo et le reste par la base LAPW [18].

III.3.4. Principe de la méthode FP-LAPW :

La FP-LAPW combine le choix de groupe de base de LAPW avec le traitement complet du potentiel et de la densité de charge [19].

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge, il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères Muffin-Tin, c'est' Le potentiel n'est pas forcément sphérique dans les sphères, en revanche il devient constant entre elles [15, 20].

Au lieu de cela, Le potentiel et la densité de charge sont développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, ainsi en des séries de

Fourier dans les régions interstitielles, cela implique l'originalité du nom potentiel total « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui peut se développer sous la forme suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \\ \sum_K V_K(r) e^{iKr} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \\ \sum_K \rho_K(r) e^{iKr} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

La FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage à fournir une description complète du potentiel ainsi celle des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être très élevée.

III.4. Code de calcul WIEN2k :

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [21,22]. Ce code est un programme informatique élaboré par **Blaha**, **Schwarz** et leurs collaborateurs [23](l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne). Le programme a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [24,25], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [26], les oxydes non ferromagnétiques [27] et même les molécules [28].

Le package Wien2K est écrit en langage FORTRAN, il fonctionne sous le système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs sous programmes indépendants qui sont liés par C-SHELSCRIPT. Ces programmes effectuent des calculs de structure électronique dans les matériaux cristallins en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être étudiées à l'aide de ce code, parmi lesquelles :

- ❖ Les bandes d'énergie, la densité d'état et l'énergie de Fermi.
- ❖ La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X.
- ❖ L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et les optimisations de structure.
- ❖ La polarisation des spins (structure ferromagnétique, antiferromagnétique ou autre) et le couplage spin-orbite.
- ❖ Les spectres d'émissions et d'absorption aux rayons X.
- ❖ Les propriétés optiques.

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants représentés sur la **Figure [III.2]** et qui sont liés par C. Shell Script :

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN: Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et

répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0: Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2: Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE: Calcule les états du cœur et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcul la densité d'états totale et partielle.

SPAGHETTI : calcul la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcul les propriétés optiques.

XSPEC : calcul les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

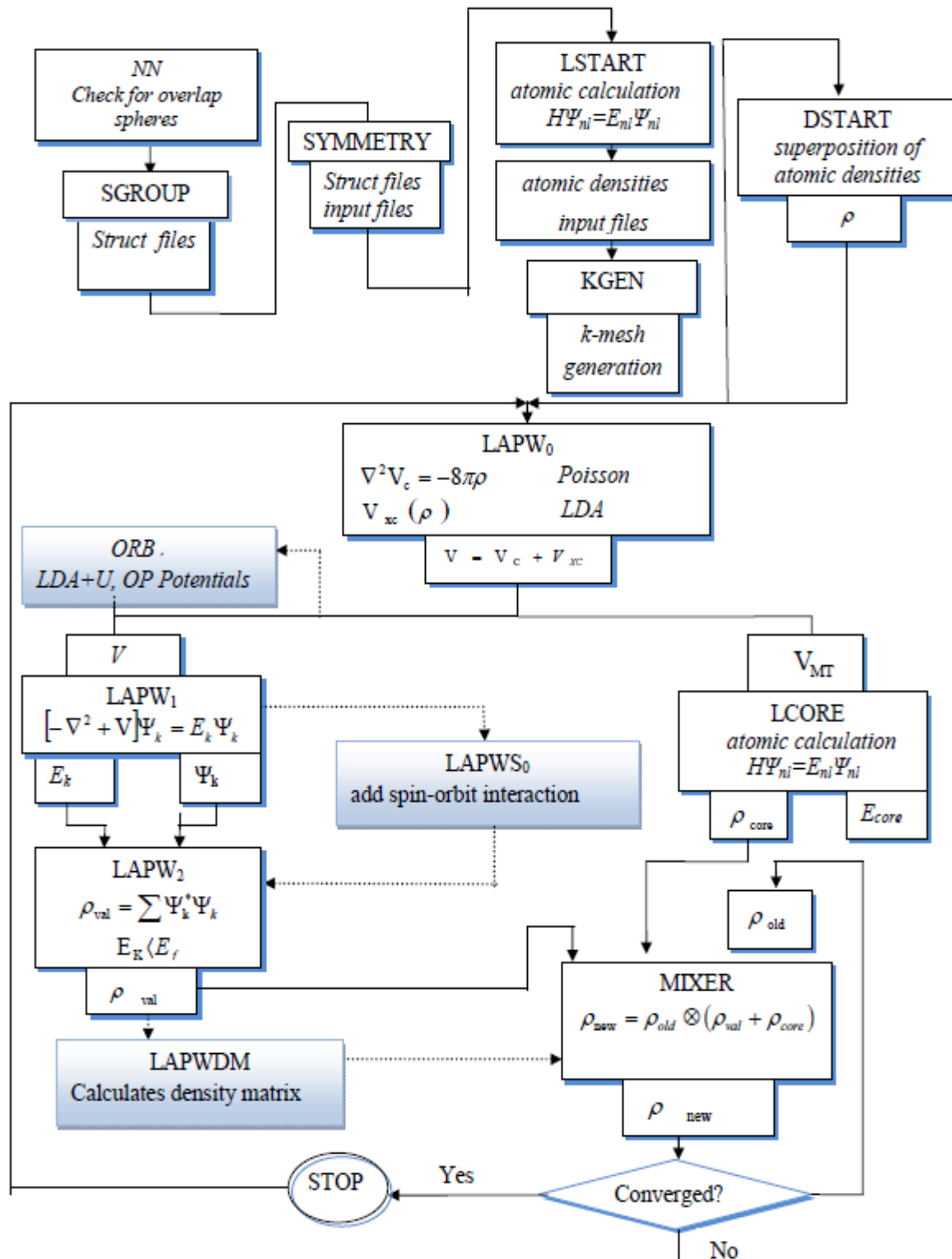


Figure [III.2]: l'organigramme des programmes dans WIEN2K [29].

Références :

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [2] J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 7, 1169(1940).
- [4] J.C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. Lett. 116, 287(1959).
- [5] K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids, 54, pp. 357-364 (1993).
- [6] A.Y. Liu, R.M. Wentz covitch, and M.L. Cohen, Phys. Rev, B39, pp. 1760-1765 (1989).
- [7] R. Wentz covitch, K.J. Chang and M.L. Cohen, Phys. Rev, B34, pp. 1071-1079 (1986).
- [8] V.I. Anisimov, J. Zaanen and O.K. Andersen, Phys. Rev, B44, pp. 943-954 (1991).
- [9] J.C. Slater, Phys. Rev, 51, pp. 846-851(1937).
- [10] A.P. Sutton, "Electronic Structure of Materials ", ed. Clarendon Press, Oxford University, pp. 1-276 (1992).
- [11] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys.F: Met. Phys, 5, pp. 2041-2054 (1975).
- [12] S. Blugel and G. Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented PlaneWave Method", ed. Institute for Solid State Research, IFF (Germany), pp. 1-45 (2006).
- [13] D.J. Singh, Phys. Rev, B44, pp. 7451-7554 (1991).
- [14] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys.F: Met. Phys, 5, pp. 2041-2054 (1975).
- [15] S. Blugel and G. Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented PlaneWave Method", ed. Institute for Solid State Research, IFF (Germany), pp. 1-45 (2006).
- [16] D. Singh, Phys. Rev, B43, pp. 6388-6392 (1991).
- [17] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Communn, 114, pp. 15-20 (2000).
- [18] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev, B64, pp. 195134 (1-9) (2001).
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, 136, pp. 864-871 (1964).
- [20] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett, 212, pp. 662-665 (1979).
- [21] P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorantin. and S. BTrickey, Comput. Phys. Commun. 59(1990) 399.
- [22] P. Blaha, K. Schwartz, G. Madsen, Kvasnicka and J. Luits, Wien2k, Vienna University of Technology, 2000.

- [23] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna (1993) .
- [24] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [25] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [26] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [27] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [28] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2K, An augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität, Wien Austria, (2001).



***Chapitre IV Résultats Et
Discussions***

Chapitre IV Résultats Et Discussions

IV.1 Introduction :

Théoriquement. Ce travail étudie la capacité des pérovskites hydrures à base de manganèse (XMnH_3 ($X = \text{K}, \text{Li}$)) à stocker l'hydrogène, car il s'agit d'un des problèmes actuels liés à l'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie en remplacement des combustibles fossiles.

De plus, certaines propriétés physiques de ces matériaux sont également étudiées dans cette étude. Il est donc nécessaire d'effectuer des calculs de principes fondamentaux pour comprendre les propriétés souhaitées [1].

IV.2 Détails de calcul :

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW). Cette méthode est très utilisée pour simuler les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux [2,3]..

La méthode FP-LAPW est introduite dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle fut développée par Hohenberg, Kohn et Sham entre les années 1964 et 1965. Cette méthode présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être prédictive sur l'ensemble des matériaux et d'être utilisable sur des systèmes de très grandes tailles. La structure de bandes d'énergie et la densité d'états électronique de XMnH_3 ($X= \text{K}, \text{Li}$) sont ainsi déterminées numériquement, en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) . Ces deux approches théoriques ont porté la solution qui permet aux méthodes quantiques du premier-principe, de se développer et d'arriver à un niveau très développé, en calculant l'énergie totale, la structure de bandes d'énergie et la densité d'états (DOS) et toutes les propriétés physiques possibles avec une précision très satisfaisante. Nous utilisons le code WIEN2K dont lequel la méthode FP-LAPW est implémentée. Ainsi, le nombre d'utilisateurs de ce code à l'échelle mondiale ne cesse d'augmenter grâce à aux différentes approximations a simulation numérique proposée est basée sur les méthodes abinitio à quantiques qui sont introduite au fur et à mesure dans le code [4].

IV.3 Structure cristalline

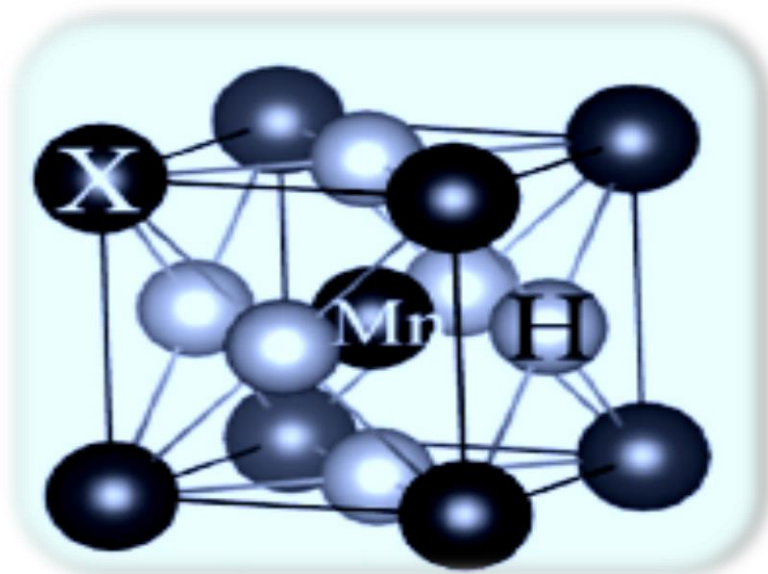


Fig. IV.1. La Maille unitaire de XMnH_3 ($X = \text{K, Li}$).

VI.4 Les Propriétés Structurales :

Pour l'étude des propriétés structurales à l'équilibre, il est nécessaire dans un premier temps d'effectuer un calcul auto cohérent de l'énergie totale (calcul self consistent) et ceci pour plusieurs valeurs du paramètre de maille (valeurs voisines de la valeur expérimentale).

Nous avons étudié les propriétés structurales de spin polarisé et non spin polarisé. Les pérovskites à base d'hydruure de manganèse XMnH_3 ($X = \text{K, Li}$) adoptent une structure cubique dans la cellule élémentaire comportant cinq (5) atomes de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ($N^\circ 221$) et décrite par $a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, où X est situé au $(0\ 0\ 0)$, Mn $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, et l'hydrogène H à $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, et $(0\ 0\ \frac{1}{2})$, et dans les phases paramagnétiques (calcul non spin-polarisé (NSP)) et ferromagnétiques (calcul spin-polarisé (SP)). [1] Les sphères RMT pour les atomes K, Li, Mn et H sont disposées comme 2.5, 2.5, 2.14 et 1.15 a.u.,

Dans le Tableau IV.1, nous reportons les valeurs des calculs non spin-polarisé et spin-polarisé en utilisant GGA-PBEsol des paramètres de réseau d'équilibre (a (Å)), module de compressibilité B (GPa), sa dérivée (B') et l'énergie E_0 pour les

deux matériaux XMnH₃ (X= K, Li), comparées à d'autres résultats théoriques.

Alors les propriétés structurales à état d'équilibre du deux composé ont été effectués à partir d'un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour différents volumes au voisinage du paramètre expérimental a de la maille élémentaire, puis on a ajusté les résultats obtenus et les courbes de minimisation de l'énergie totale $E=f(V)$. (Voir la figure IV.2, la figure IV.3) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [6]:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B' P}{B} \right)^{-1/B'} \quad (\text{IV-1})$$

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-2})$$

La dérivé du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV-3})$$

Avec V_0 : le volume d'équilibre à l'état fondamental.

Les configurations électroniques utilisées pour les états de valence sont :

- K (Potassium) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
- Li (Lithium) : $1s^2 2s^1$
- Mn (Manganèse) : $4s^2 3d^5$
- H (Hydrogène) : $1s^1$

Comme étant des états de valence

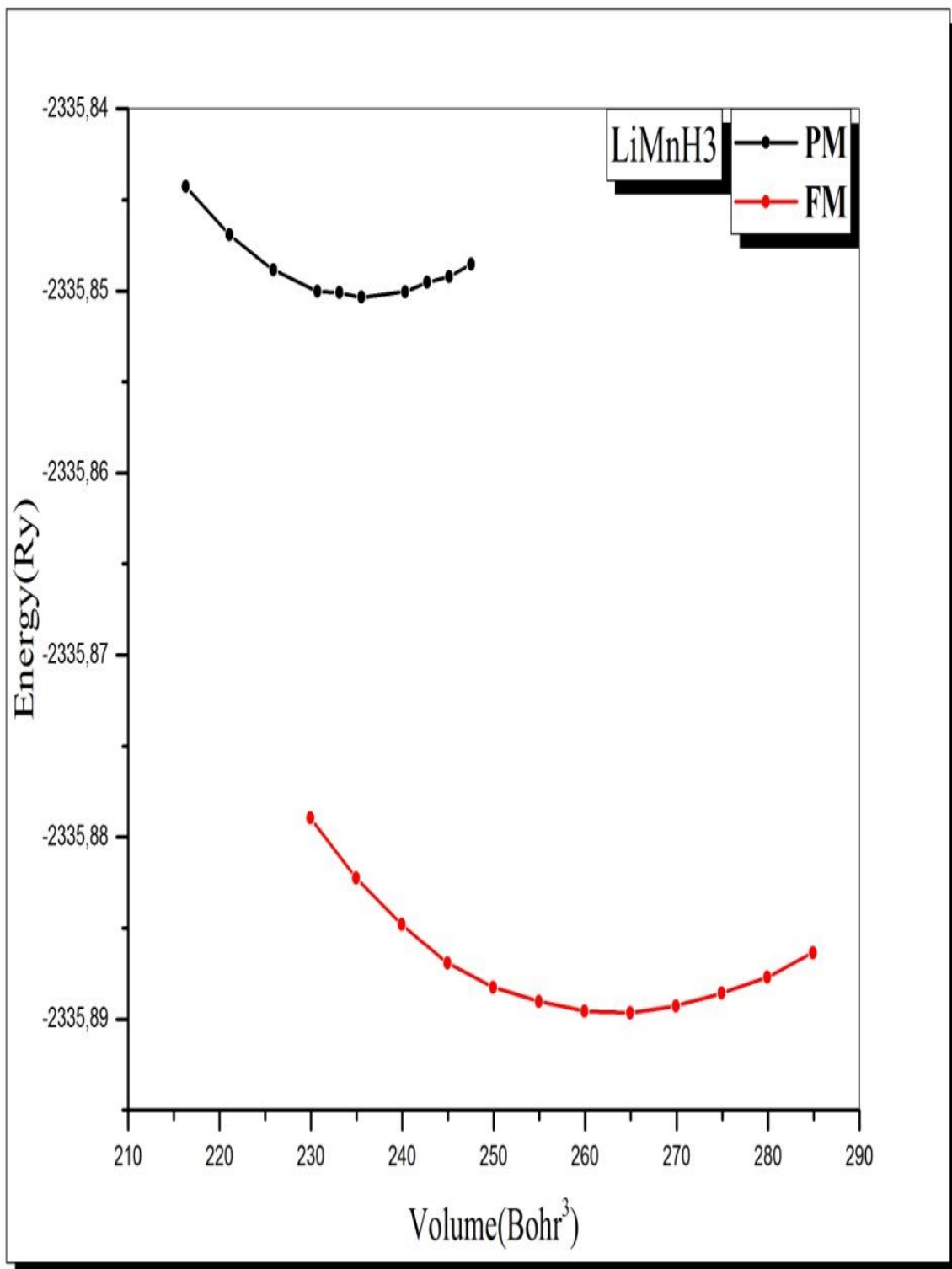


Fig. IV.2. Calculs de l'énergie totale en fonction du volume pour les états (PM), (FM) pour la structure LiMnH3

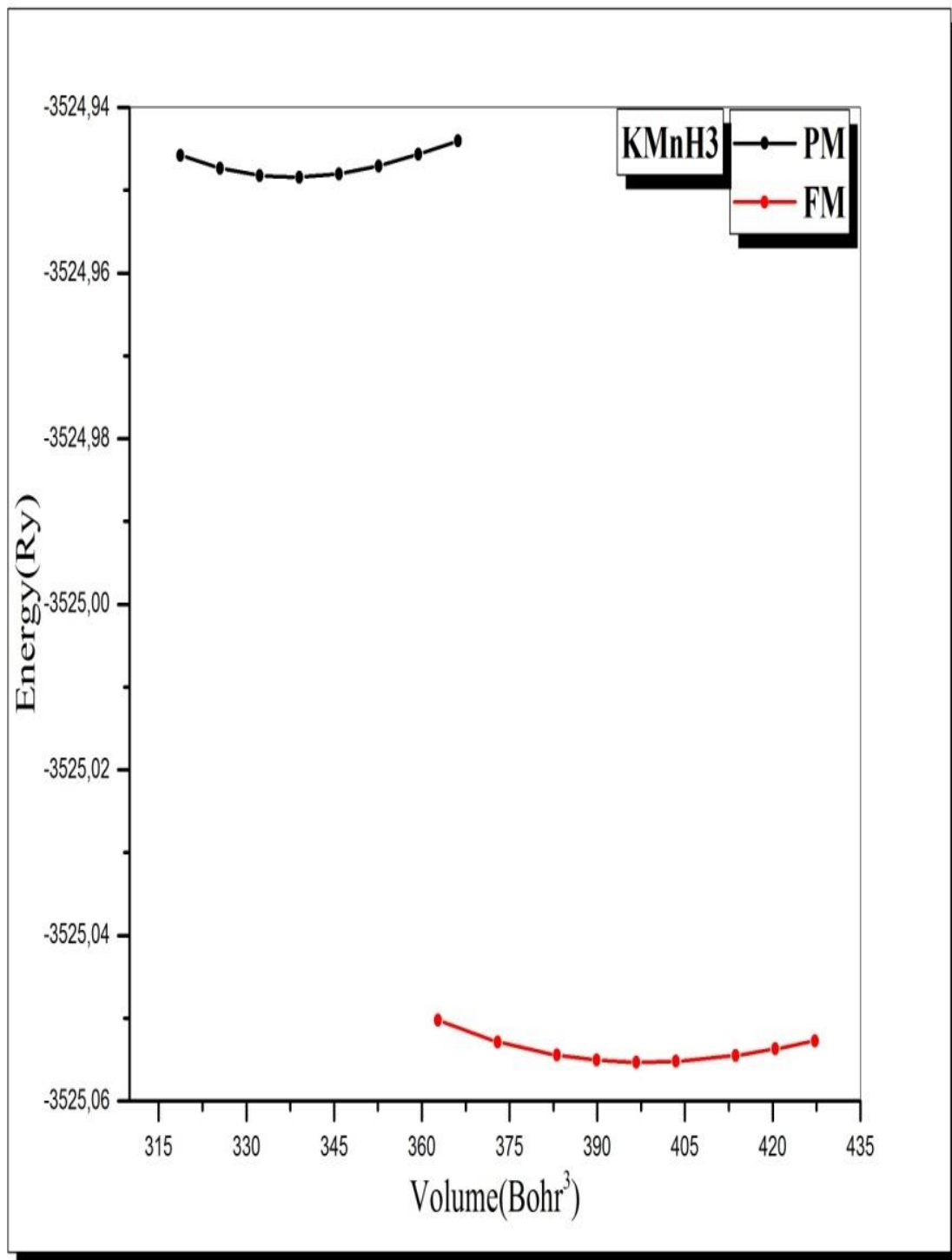


Fig. IV.2. Calculs de l'énergie totale en fonction du volume pour les états (PM), (FM) pour la structure KMnH₃

A partir les calculs des propriétés structurales et les figures (IV.1 , IV.2) Pour les composés XMnH₃ (X= K, Li) on a trouvé que sa phase ferromagnétique (FM) est énergétiquement favorable et stable par rapport à la phase paramagnétique (PM) pour cette structure.

composé		a (Å)		B(GPa)	B'	E0(Ry)	V0(Bohr ³)
		Notre calcul	Autres calculs				
KMnH ₃	FM	3.89	3.69[1]	40.4339	4.546	-3525.055299	397.99
	PM	3.68		66.1336	4.0515	-3524.948510	339.05
LiMnH ₃	FM	3.38	3.29[1]	59.8617	4.5151	-2335.889638	262.83
	PM	3.26		96.1834	3.8978	-2335.850297	235.76

Tableau IV.1 : Le Paramètre du réseau a (Å), module de compression B (GPa), la première dérivée du module de compressibilité B' , l'énergie E₀ et le volume V₀ pour les composés XMnH₃ (X= K, Li).

Remarque :

LiMnH₃ : Paramètre de maille = 3.38 Å (plus compact, rayon ionique de Li⁺ < K⁺). et le Module de compressibilité (B) :50–60 GPa → Matériaux rigides, adaptés au stockage sous pression.

IV.5 Les Propriétés électroniques :

Pour savoir le comportement électronique et comprendre mieux les caractères demi-métalliques des composés proposés, les structures de bande ainsi que la densité d'états des les composés XMnH₃ (X= K, Li). sont calculées et illustrées dans les figures (IV.6, IV.7 , IV.8 , IV.9 , IV.10 , IV.11) respectivement.

IV.5.1 Structure de bande :

Dans un cristal, la structure de bandes électroniques résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Cette structure se compose d'une bande de valence, formée par les orbitales liantes et d'une bande de conduction, formée par les orbitales anti-liantes. Ces deux bandes sont séparées par un intervalle d'énergie interdite appelé "gap" (E_g), qui représente la différence d'énergie absolue entre le niveau maximum de la bande de valence et le niveau minimum de la bande de conduction. Cette séparation entre la bande de valence et la bande de conduction est cruciale pour comprendre les propriétés électriques et conductrices des matériaux cristallins.

En ce qui concerne les matériaux demi-métal qui constituent une nouvelle classe des matériaux, nous trouvons qu'ils montrent un caractère métallique pour une direction de spin (Figure IV.4) [7].

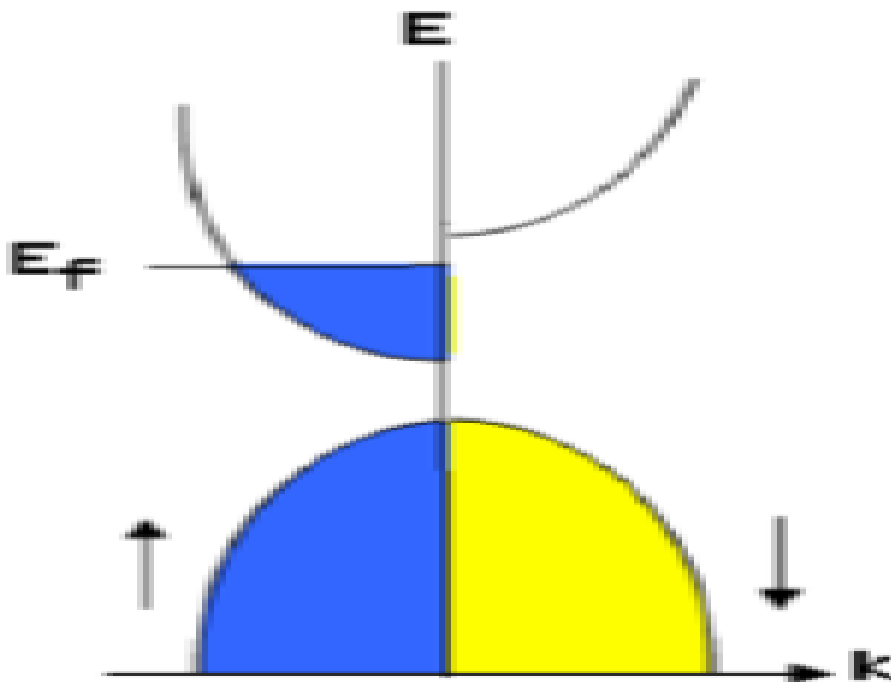


Fig. IV.4. Diagrammes de bandes d'énergie pour un demi-métallique [8].

La structure de bande nous permet d'avoir une visibilité de l'occupation énergétique des électrons dans un cristal et de ce fait délimiter avec une grande précision les bandes d'énergie permises et par conséquent de déterminer la nature du matériau étudié. Les figures 3 représentent les structures de bande le long de la direction de haute symétrie principale dans la première zone de Brillouin Pour une structure cubique simple les points de haute symétrie sont [9] : $\{\Gamma, R, M, X\}$ positionnés en : $\Gamma (0\ 0\ 0)$, $R (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, $M (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ et $X (\frac{1}{2}\ 0\ 0)$. (Figure IV.5) des composés KMnH_3 et LiMnH_3 respectivement.

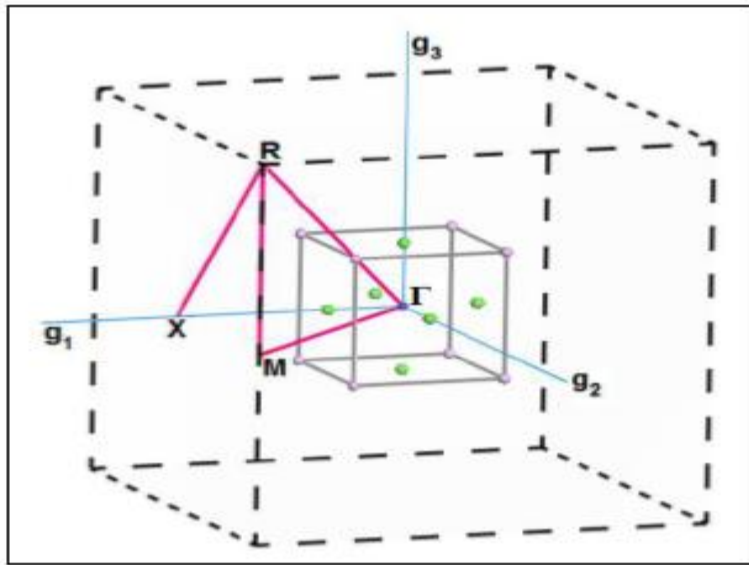


Fig. IV.5. Première zone de Brillouin pour une structure cubique simple ($Pm\bar{3}m$) [7].

L'analyse des propriétés électroniques des composés LiMnH_3 et KMnH_3 révèle des informations importantes sur leur structure électronique, leur magnétisme et leur comportement métallique ou semi-conducteur.

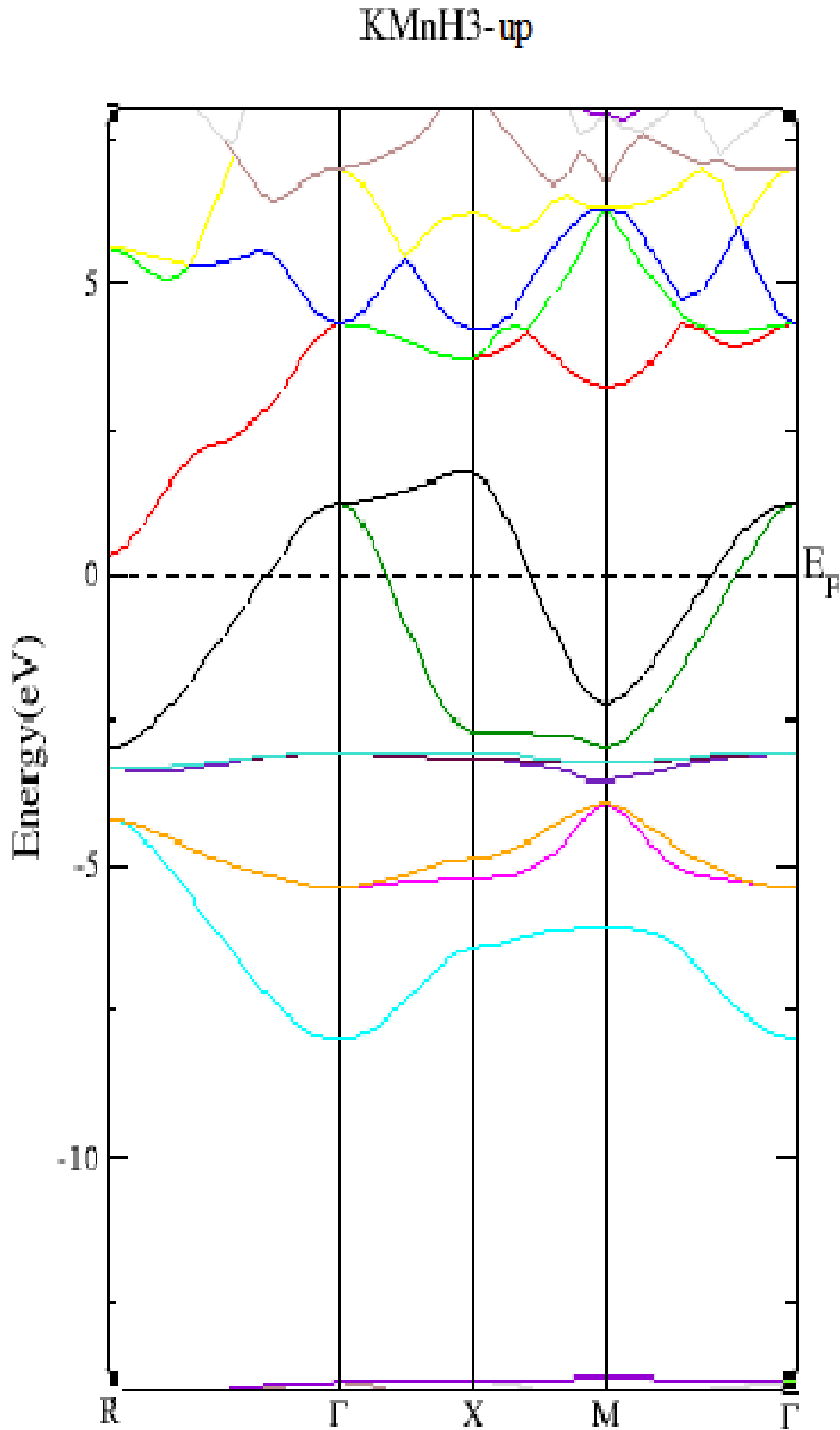


Fig. IV.6. Structures de bande de spin up de pérovskite cubique KMnH3 en utilisant l'approximation GGA-PBE.

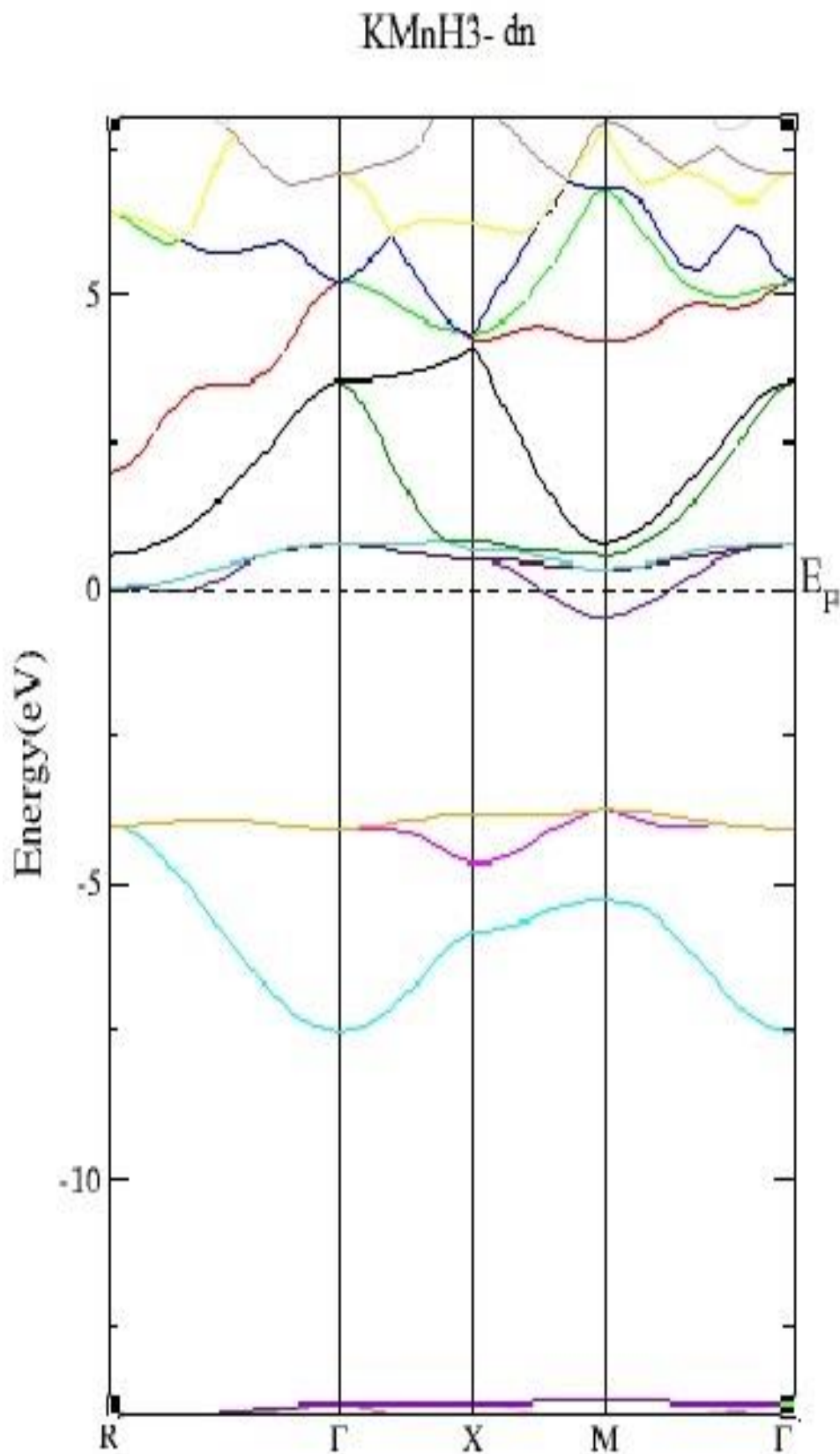


Fig. IV.7. Structures de bande de spin dn de pérovskite cubique KMnH3 en utilisant l'approximation GGA-PBE.

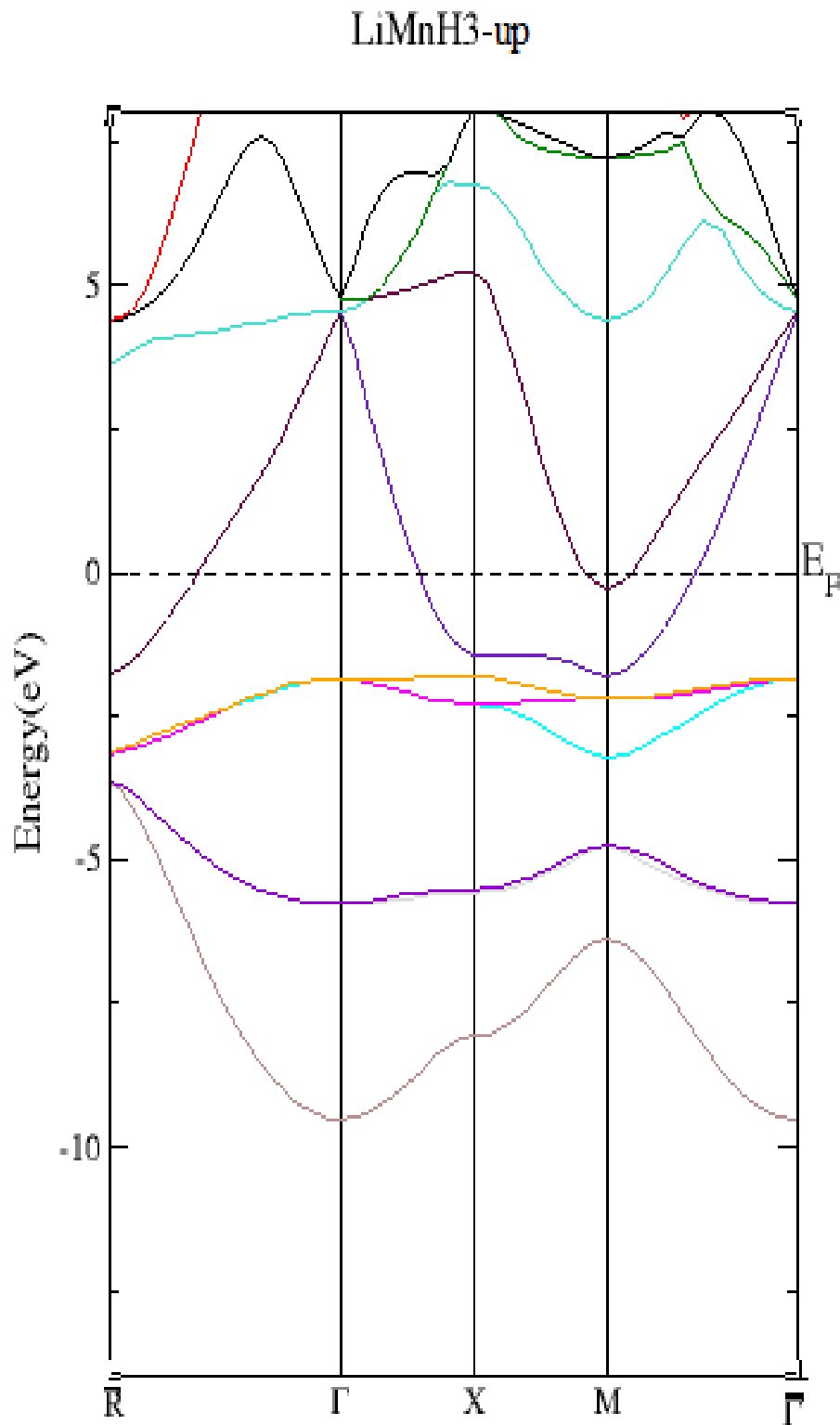


Fig. IV.8. Structures de bande de spin up de pérovskite cubique LiMnH3 en utilisant l'approximation GGA-PBE.

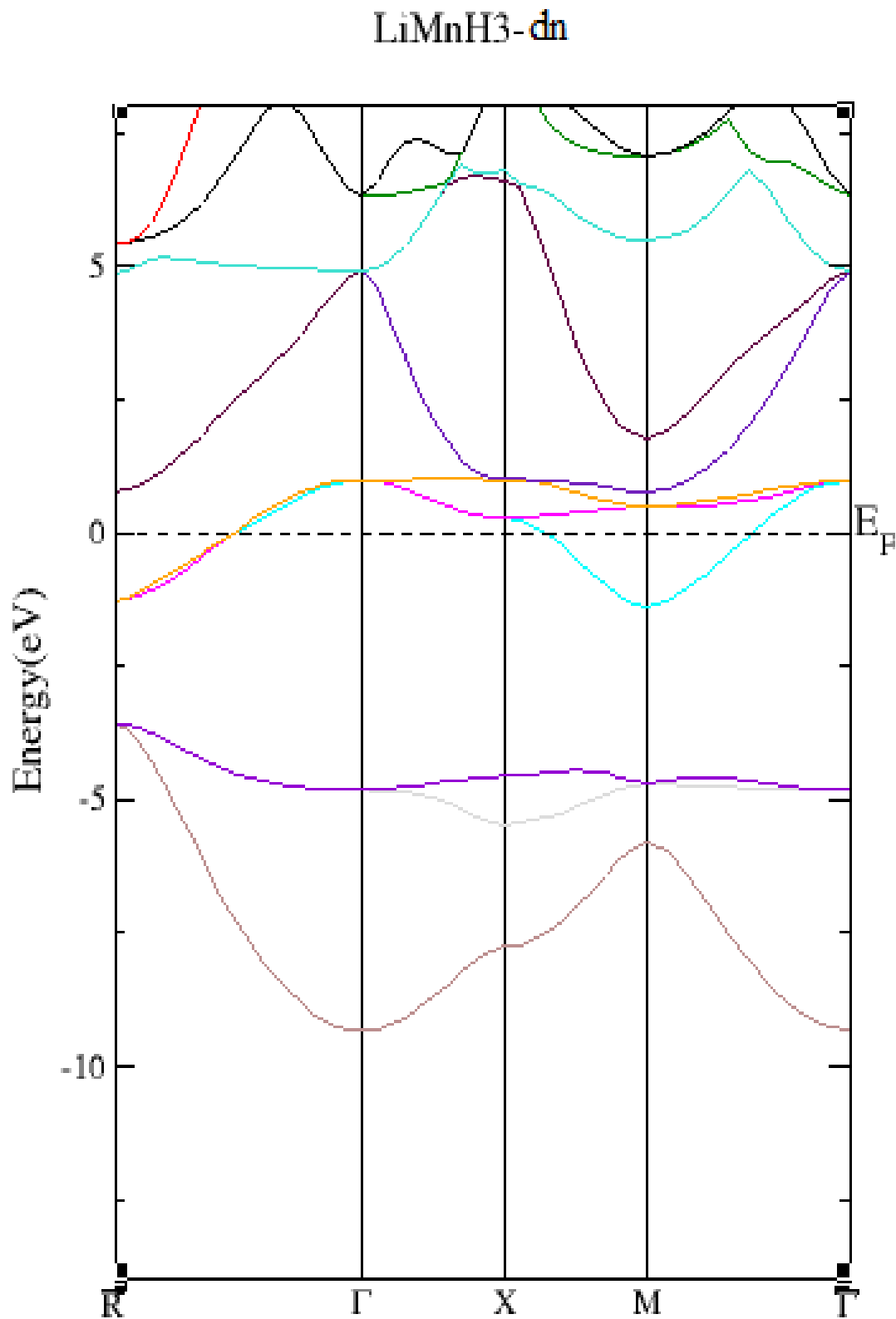


Fig. IV.9. Structures de bande de spin dn de pérovskite cubique LiMnH₃ en utilisant l'approximation GGA-PBE.

Les structures de bandes des composés KMnH_3 et LiMnH_3 relativement pour les deux types de spins (up et down) sont illustrées dans les Figures (IV.6, IV.7, IV.8, IV.9). Les figures montrent une ressemblance topologique, mais avec des différences significatives dans la dispersion d'énergie entre les spins. Pour les électrons de spin up, il y a un fort chevauchement au niveau de l'énergie de Fermi (EF), ce qui suggère un comportement métallique. Cela signifie que les électrons de spin up peuvent se déplacer librement dans le matériau, Contribuant à la conductivité électrique. En revanche, pour les électrons de spin down, on observe un léger chevauchement suivi d'un gap d'énergie. Cela indique que la structure de bande pour les spins down présente un caractère semi-conducteur. Le comportement semi-conducteur de ce composé sera peut-être confirmé avec une fonctionnelle d'échange et corrélation plus avancées tels que la GGA+U ou les fonctionnelles hybrides. Ce comportement suggère que les électrons de spin down ne peuvent pas se déplacer aussi facilement, ce qui pourrait limiter la conductivité pour ce spin. Cette asymétrie entre les spins up et down confirme que les deux composés sont des matériaux demi-métalliques , c'est-à-dire qu'ils présentent un comportement métallique pour un spin et semi-conducteur pour l'autre.

IV.5.2 Densité d'états:

La densité d'états électroniques (DOS) est une quantité fondamentale en physique de la matière condensée. Elle représente la répartition des niveaux d'énergie disponibles pour les électrons dans un matériau solide, elle est essentielle pour comprendre les propriétés électroniques et de transport d'un matériau[10].

Afin d'avoir plus d'informations sur la structure électronique de nos matériaux nous avons aussi calculer les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS). Les résultats obtenus sont représentés dans les figures (IV.10 , IV.11) pour les composés KMnH_3 et LiMnH_3 , respectivement L'énergie du niveau de Fermi (EF) est indiquée par une ligne verticale discontinue située à 0.0 eV.

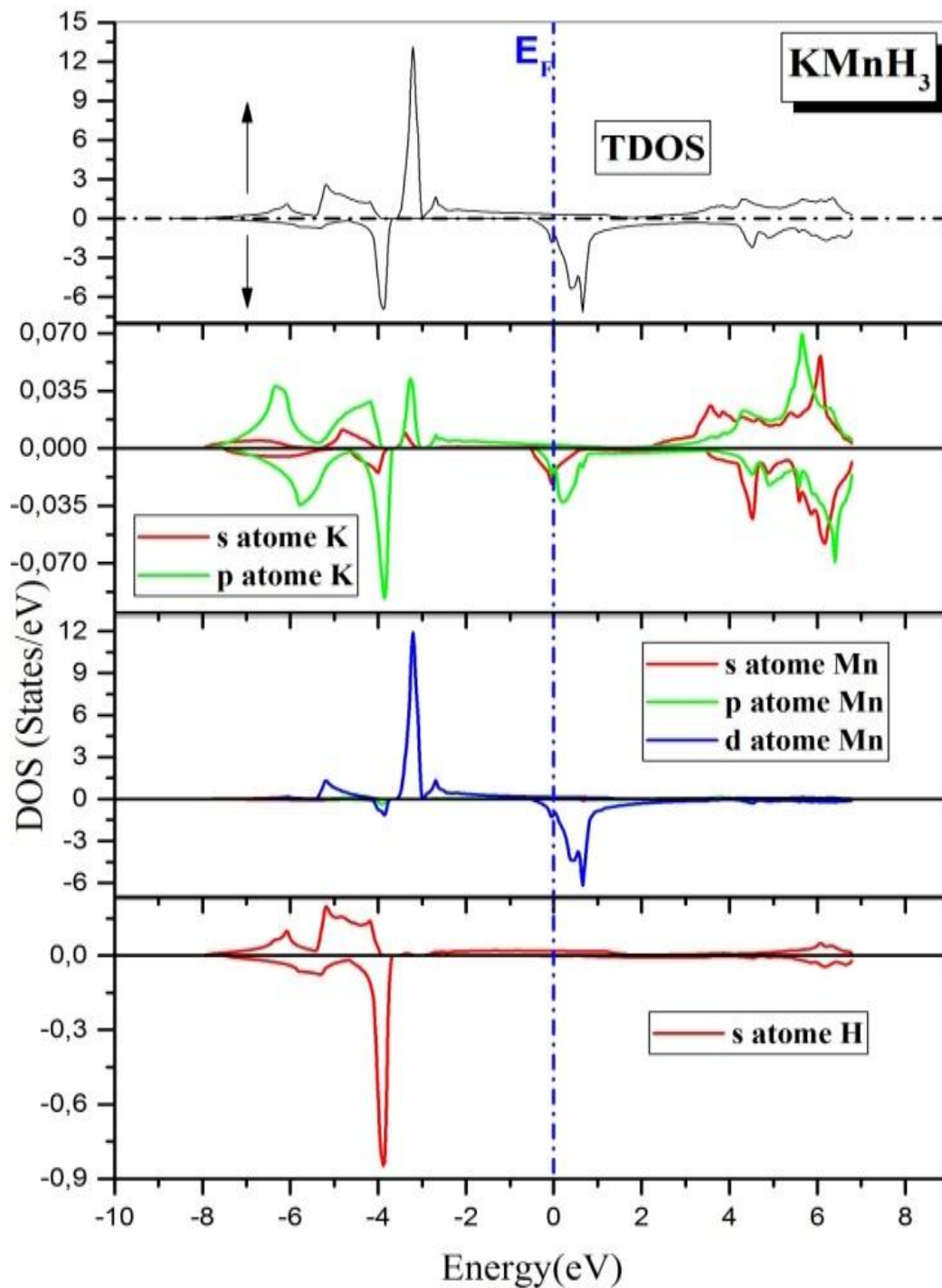


Fig. IV.10. les densités d'état totales et partielles (TDOS,PDOS) du composé KMnH_3 en utilisant l'approximation GGA-PBE.

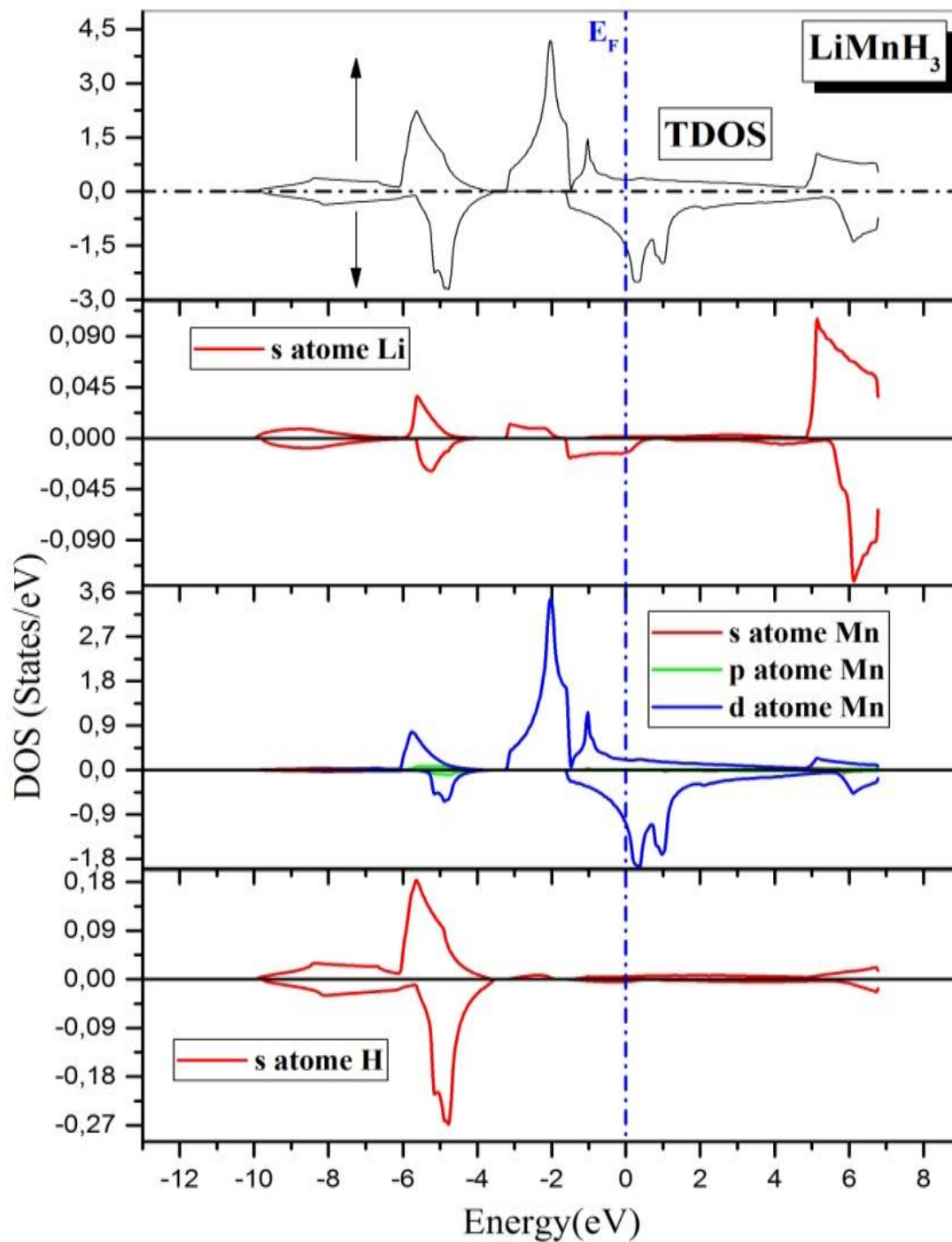


Fig. IV.11. les densités d'état totales et partielles (TDOS,PDOS) du composé LiMnH_3 en utilisant l'approximation GGA-PBE.

La non-symétrie entre les densités d'états pour les spins up et down confirme que les deux matériaux ont une magnétisation non nulle, ce qui est cohérent avec leur comportement magnétique. La distribution près du niveau EF détermine les propriétés électroniques, nous concentrons donc notre attention sur le DOS dans l'intervalle d'énergie entre -6 et 6 eV. Pour LiMnH₃, les états *s* des atomes de Li et H dominent, ainsi que les états *d* de l'atome de Mn. Cela suggère que les électrons des orbitales *d* du manganèse jouent un rôle clé dans les propriétés électroniques et magnétiques du matériau. Pour KMnH₃, on observe une dominance des états *s* et *p* de l'atome de K, des états *s* de l'atome de H, et des états *d* de l'atome de Mn. De plus, il y a une hybridation de type *sp* dans les régions inférieures de la bande de valence et supérieures de la bande de conduction. L'hybridation *sp* observée dans KMnH₃ entre les orbitales des atomes de K et H peut jouer un rôle important dans la stabilisation de la structure électronique et dans les propriétés de conduction. Cette hybridation peut également influencer la manière dont les électrons interagissent avec le champ magnétique, affectant ainsi les propriétés magnétiques du matériau. Pour LiMnH₃, l'hybridation est moins prononcée, mais les états *d* du manganèse dominent, ce qui suggère que les interactions électroniques sont principalement gouvernées par les électrons de la couche *d* du manganèse.

- **Mécanisme d'adsorption :**

- Liaisons **Mn-H** fortes (hybridation **d-sp**) → Stockage chimique.
- Densité d'états (DOS) montre des états liés à H près de Fermi.

IV.6 Les Propriétés Magnétiques :

Les propriétés magnétiques sont essentielles pour comprendre la réponse d'un matériau à un champ magnétique externe, ainsi que pour caractériser la nature magnétique de ses éléments constitutifs. Ces propriétés incluent des informations sur la force du champ magnétique interne du matériau, sa susceptibilité magnétique, sa capacité à s'aimanter (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme, etc.), et d'autres comportements magnétiques spécifiques [10].

Composés	Moment Magnétique Total μ^{Total} (μ_B/Cell)	$\mu^{\text{interstitial}}$ (μ_B/Cell)	Moment Local sur Mn μ^{atomic} (μ_B/Cell)	$T_c(^{\circ}\text{K})$	Spin Polarization (%)
KMnH3	4.0	0,2	3.8	325	100%
LiMnH3	4,0	0,1	3.9	295	100%

Tableau (IV.2): les moments magnétique total, interstitiel et local, le calcule des spin-polarisation (P) et la température de Curie (TC).

Les valeurs calculées μ_{calc} des moments magnétiques totales sont tous des entiers, ce qui est typique pour les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques avec une largeur de gap d'énergie dans états minoritaires au niveau de Fermi (E_F). Selon la règle Slater Pauling [11, 12], le moment magnétique adopte la valeur $4 \mu_B$ pour les deux composés KMnH3 et LiMnH3. il est évident que les propriétés magnétiques sont principalement déterminées par le Mn atomes, qui contribuent avec un moment magnétique plus élevés, d'environ $3.8 \mu_B$ et $3.9 \mu_B$ pour KMnH3 et LiMnH3 respectivement. il émerge de l'hybridation entre les métaux de transition et est provoquée par le chevauchement des fonctions l'onde des électrons comme il à été indiqué par Kandpal et al [13].

❖ l'hybridation Mn-H.

- KMnH_3 : Hybridation plus forte (taille de $\text{K}^+ > \text{Li}^+$) \rightarrow réduction à $\sim 3.8 \mu_B$.
- LiMnH_3 : Hybridation plus faible $\rightarrow \sim 3.9 \mu_B$.

Finalement, Nous rapportons sur le calcul de la spin-polarisation (P) et la température de Curie (T_C). Pour l'électron, la polarisation de spin (P) au niveau de Fermi (E_F) d'un matériau est définie par :

$$P = \frac{\rho \uparrow (E_F) - \rho \downarrow (E_F)}{\rho \uparrow (E_F) + \rho \downarrow (E_F)} \quad (\text{IV. 4})$$

Où $\rho \uparrow (E_F)$ et $\rho \downarrow (E_F)$ sont les densités d'états dépendant du spin au niveau de Fermi E_F . Le $\uparrow \downarrow$ est attribué pour les états majoritaires (up) et les états minoritaires (down) respectivement. On remarque à partir des résultats de la polarisation de spin électronique au niveau E_F , que la polarisation de spin de nos composés est de 100% est obtenue lorsque les interactions de Coulomb sont considérées.

Les températures de Curie (T_C) pour nos composés ont été estimées selon le modèle présenté par Kandpal et X. Dai [13] en appliquant la relation linéaire :

$$T_C = 23 + 181\mu^{\text{Total}} \quad (\text{IV. 5}) \quad (\mu^{\text{Total}} : \text{moment magnétique totale}).$$

Les valeurs trouvées sont $325 \text{ }^\circ\text{K}$ et $295 \text{ }^\circ\text{K}$ pour KMnH_3 et LiMnH_3 respectivement.

Matériaux demi-métalliques à $T_C >$ température ambiante \rightarrow candidats pour la spintronique

Référence

- [1] Muhammad Usman , Douxing Pan a,, M. Kashif Masood , Congfa Zhang 390 (2024) 115600 <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2024.115600>
- [2] P. Hohenberg and W . Kohn. Phys. Rev. vol 136 : B, 864, (1964).
- [3] W. Kohn and L.J. Sham. Phys. Rev. vol 140 : A, 1133, (1964).
- [4] Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master Simulation des propriétés physiques des alliages binaires semi conducteurs introduits dans les applications technologiques Présentée par : CHEIKH Imad Eddine BAYA Abderrahmane 2022
- [5] Memoire de master 'A first principales study of the half metallic behavior at hight temperature on oxide-perovskite BaMnO3 compound '2021 présenté par BELGHORZI Zohra
- [6] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 30, pp. 244-247, September 15, 1944 1944.
- [7] Thèse de Doctorat Intitulée « Etude théorique des matériaux destinés à l'énergie renouvelable. » Présentée par :BOURACHID Imad 2022/2023
- [8] X.L. Wang. Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors. Physical review letters, 2008, vol. 100, no 15, p. 156404.
- [9] W. Setyawan, S. Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. Computational materials science, 2010, vol. 49, no 2, p. 299-312.
- [10] Thèse Doctorat The effect of Mn and Co doping on the physical properties of chalcogenides compounds présenté par NAKOL Zakia
- [11]A.R. Williams, V.I. Moruzzi, A.P. Malozemoff, K. Terakura, IEEE Trans. Magn. 19 (1983) 1983.
- [12] I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [13]H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D 40 (2007) 1507–1523.



***Chapitre V Conclusion
Générale***

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude détaillée des propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des hydrures de type pérovskite à base de manganèse XMnH_3

($X = \text{K}, \text{Li}$), et leur capacité à stocker l'hydrogène par calculs ab initio, avec la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k au sein du potentiel d'échange-corrélation GGA-PBE. Les principales conclusions de nos résultats sont les suivantes :

Les propriétés structurales sont étudiées Les constantes de réseau à l'équilibre calculées $a(\text{Å})$, le module de Compressibilités $B(\text{GPa})$ et ses dérivées de pression B' , sont en bon accord et très proches des valeurs théoriques. Les paramètres du réseau sont trouvés 3.89 Å et $3,38 \text{ Å}$ pour KMnH_3 et LiMnH_3 , respectivement.

En résumé, Les deux matériaux avoir une nature Demi-métallique telle qu'évaluée à l'aide de la structure de bande. les composés LiMnH_3 et KMnH_3 présentent des propriétés électroniques et magnétiques intéressantes, avec une forte polarisation de spin et un comportement presque demi métallique. Ces caractéristiques en font des candidats prometteurs pour des applications dans le domaine de la spintronique et des matériaux magnétiques et les deux matériaux pérovskites présentent une bonne capacité de stockage d'hydrogène et mettent une lumière pour des technologies vertes, Ces matériaux encore inédits expérimentalement, offrent des perspectives innovantes pour les énergies propres. Cependant, des études supplémentaires avec des fonctionnelles d'échange et de corrélation plus avancées (comme GGA+U ou des fonctionnelles hybrides) pourraient être nécessaires pour confirmer et affiner ces résultats.