

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

**DFT Investigation Of physical properties Of
ABH₃ (A = K, Li, Rb ; B = Ca, Sr) perovskite
hybrids materials**

Soutenu le : 25/06/2025

Présenté Par: Mr TAHROUR Abderrahime

Devant le jury compose de :

MOHAMEDI Mohamed Walid	M C A	UAT.B.B(AinTemouchent)	Président
BENZAIDI Ikram	M C B	UAT.B.B(AinTemouchent)	Examinatrice
ELAHMAR Mohamed Hichem	M C A	UAT.B.B(AinTemouchent)	Encadrant

Année universitaire 2024/2025

Remerciements

Au terme de cette belle aventure universitaire, je souhaite prendre un moment pour remercier sincèrement toutes les personnes qui ont compté durant ces années et qui ont contribué, d'une manière ou d'une autre, à ce parcours.

Avant tout, je tiens à remercier **ELAHMAR Mohamed Hichem** pour son écoute, ses conseils avisés, sa patience et sa bienveillance. Son accompagnement m'a permis d'avancer sereinement dans la réalisation de ce mémoire et de grandir intellectuellement.

Merci également à l'ensemble des enseignants du physique pour la qualité des cours, les échanges stimulants et leur engagement. Ces deux années ont été riches en apprentissages et en découvertes, tant académiques qu'humaines.

Je ne peux pas passer sous silence les amitiés formées au fil des jours : à mes camarades de promo, merci pour les discussions, les coups de stress partagés, les rires et le soutien. Vous avez rendu ce parcours plus humain et plus léger, même dans les moments les plus intenses.

À ma famille, un merci immense. Merci d'avoir toujours cru en moi, même quand moi je doutais. Merci pour votre amour, votre présence silencieuse mais rassurante, vos encouragements inlassables. Vous êtes ma force.

Enfin, à mes amis les plus proches : vous savez qui vous êtes. Merci d'avoir été là, sans jugement, toujours avec le bon mot ou le bon silence au bon moment.

J'adresse mes sincères remerciements à **Dr. MEHAMEDI WALID**, Qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, et **Dr. BENZAIDI IKRAM** d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.

Ce mémoire marque la fin d'une étape, mais surtout le début de nouvelles aventures. Merci à toutes et à tous d'avoir été là à mes côtés.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à toutes celles et ceux qui ont cru en moi, même lorsque moi-même j'en doutais.

À ma famille, mon port d'attache, merci pour votre amour sans condition, vos encouragements silencieux et votre patience infinie.

À ma sœur, pour ma lumière dans les moments sombres

À mes professeurs, merci pour votre écoute, vos encouragements et pour m'avoir poussée à donner le meilleur de moi-même.

À mon autre famille, celle que la vie m'a offerte, merci pour votre présence sincère, vos gestes simples et votre soutien discret.

Ce mémoire est aussi le vôtre. Merci d'avoir été là, à chaque étape.

Rahime

Table des matières

Chapitre I : Introduction Générale

Introduction Générale :.....	11
------------------------------	----

Chapitre II : Les Définitions Des Semi-conducteurs Et Les Pérovskites

Introduction :	18
Les Semi-conducteurs :.....	18
I.1. Types des semi conducteurs :	19
I.1.a Semi-conducteur intrinsèque :.....	19
I.1.b Semi-conducteurs extrinsèque :.....	19
I.2 La structure de bande :.....	20
I.2.1 Gap direct et Gap indirect :	21
I.3 Densité d'états (DOS) :.....	21
Pérovskites :	22
Les applications pérovskite :.....	23
Les hydrures de pérovskite :.....	24
Pérovskites Hybrides Organiques-Inorganiques ABH ₃ :.....	24
II.3.1 Caractéristiques des hydrures de pérovskite KCaH ₃ et LiCaH ₃ :.....	24
II.3.2 Propriétés et Applications	25
Conclusion :.....	25
Référence	26

Chapitre III: La Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) & La Méthode FP-LAPW La Théorie de la Fonctionnelle de la densité(DFT)

III.1 Introduction :.....	28
III.2 Equation de Schrödinger :	28
III.3 Approximation de Born-Oppenheimer :	30
III.4 Approximations de Hartree et Hartree-Fock :.....	31
III.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) :	31
III.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn:	32

III.5.2 Les équations de Kohn-Sham:.....	34
III.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation :.....	36
III.6 Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :.....	37
III.6.1 Approximation de la densité locale (LDA) :.....	37
III.6.2 Introduction du spin (LSDA) :.....	39
III.6.3 La méthode du gradient généralisé (GGA) :.....	39
III.7 Résolution des équations de Kohn-Sham:.....	40
La Méthode FP-LAPW	
IV.1. Introduction	43
IV.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées	44
IV.2.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	44
IV.2.b. Principe de la méthode LAPW :.....	46
IV.2.c. Les rôles des énergies de linéarisation E_I :.....	48
IV.2.d. Développement en orbitales locales	48
IV.3. La méthode LAPW+LO :.....	49
IV.4. La méthode APW+LO	49
IV.5. Le concept de la méthode FP-LAPW	50
IV.6. Le code WIEN2K.....	51
IV.6.1. L'initialisation.....	51
IV.6.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	51
IV.6.3. La détermination des propriétés	52
Reference:	54

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.1 Introduction :	56
IV.2 Détails de calcul :	56
IV.3 Structure cristalline :	57
IV.4 Les Propriétés Structurales :.....	57
IV.5 Les Propriétés électroniques :	62
IV.5.1 Structure de bande :.....	62
IV.5.2 Densité d'états :.....	66
IV.6 des Propriétés Mécaniques :	69

Référence : 73

Chapitre V : conclusion

Conclusion : 76

Liste des figures

Chapitre II : Les Définitions Des Semi-conducteurs Et Les Pérovskites

Figure I.1: Structure en bandes d'énergie des matériaux (Isolants, Semi conducteurs et Métaux.)	19
Figure I.2: Dopage de type N et de type P.....	20
Figure1.3: les différents cas du matériau (métal,isolant,semi-conducteur)	20
FigureI.4: Structure de bande d'énergie du:(A) gap indirect et (B) gap direct.....	21
FigureI.5 : Structure pérovskite ABX3	23

Chapitre III: La Théorie de la Fonctionnelle de la densité(DFT)&LaMéthode FP-LAPW

Figure III.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham	36
Figure III.2 : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité	41
Fig. III.3 : Potentiel «Muffin-Tin»	44
Fig. III.4 : L'organigramme du code Wien2k	52

Chapitre V : Résultats et Discussion

Fig. IV.1: La Maille unitaire de ABH3 (A = K, Li; B= Ca)	57
Fig. IV.2: Calculs de l'énergie totale en fonction du volume pour les structures LiCaH3	59
Fig. IV.3: Calculs de l'énergie totale en fonction du volume pour les structures KCaH3.....	60
Fig.IV.4: Diagrammesde bandes d'énergie pour un semi-conducteur	62
Fig. IV.5: Première zone de Brillouin pour une structure cubique simple ($Pm\bar{3}m$)	63
Fig. IV.6: Structures de bande de pérovskite cubique KCaH3 en utilisant l'approximation GGA-PBE.....	64
Fig. IV.7: Structures de bande de pérovskite cubique LiCaH3 en utilisant l'approximation GGA-PBE.....	65
Fig. IV.8: les densités d'état totales et partielles (TDOS,PDOS) du composé KCaH3en utilisant l'approximation GGA- PBE	67
Fig. IV.9: les densités d'état totales et partielles (TDOS,PDOS) du composé LiCaH3 en utilisant l'approximation GGA-PBE.....	68

Liste des tableaux

Chapitre II : Les Définitions Des Semi-conducteurs Et Les Pérovskites

Tableau1: Les applications des pérovskites.....23

Chapitre V : Résultats et Discussion

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 ABH_3 ($A = K, Li$; $B = Ca$).....61

Tableau(IV.2):Les valeurs des constantes élastiques C_{ij} (GPa) et des modules élastiques des poly-cristallins (module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), rapport de poisson ν et coefficient d'anisotrope) pour les composés ABH_3 ($A = K, Li$; $B = Ca$).....71

في هذه الدراسة، أجرينا تحقيقًا شاملاً باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لدراسة الخصائص البنوية والإلكترونية والميكانيكية لمركبات الهيدريد ذات البنية البروفيسكايتية ذات الصيغة العامة ABH_3 ، حيث $A = Li, K$ ، و $B = Ca$. أظهرت الحسابات أن هذه المركبات تعتمد بنية بروفيسكايت مستقرة ذات تناظر مكعبي. كما كشفت دراسة تركيب النطاق الإلكتروني عن سلوك شبه موصل، مع فجوات طاقة غير مباشرة تتراوح بين 1 و 2 إلكترون فولت، وذلك حسب نوع الكاتيون القلوي المستخدم. وتشير هذه النتائج إلى إمكانية استخدام هذه المركبات في تطبيقات الإلكترونيات البصرية وتخزين الطاقة. بالإضافة إلى ذلك، أكدت الثوابت المرنة المحسوبة الاستقرار الميكانيكي للمركبات وقدمت مؤشرات حول طبيعتها الهشة أو المطيلة. توضح هذه النتائج أن مركبات ABH_3 (حيث $A = K, Li$ ، و $B = Ca$) تُعد مرشحة واعدة لتطوير مواد شبه موصلة جديدة قائمة على الهيدروجين.

Abstract

In this study, we conducted a comprehensive investigation based on density functional theory (DFT) to explore the structural, electronic, and mechanical properties of hybrid perovskite compounds with the formula ABH_3 , where $A = K, Li$, and $B = Ca$. The optimized crystal structures show that these compounds adopt a stable perovskite phase with cubic symmetry. Electronic band structure analysis reveals a semiconducting behavior, with an indirect band gap in the range of 1 to 2 eV depending on the nature of the alkali cation. This behavior suggests a strong potential for applications in optoelectronics and energy storage. The calculated elastic constants confirm the mechanical stability of these materials and allow determining their ductile or brittle behavior. These results show that ABH_3 compounds ($A = K, Li$; $B = Ca$) are promising candidates for the development of new hydrogen-based semiconductor materials.

Résumé

Dans cette étude, nous avons mené une investigation approfondie basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour explorer les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés pérovskites hydrides de formule ABH_3 , où $A = K, Li$ et $B = Ca$. Les structures cristallines optimisées montrent que ces composés adoptent une phase pérovskite stable de symétrie cubique. L'analyse de la structure de bande électronique révèle un comportement semi-conducteur, avec un gap indirect situé dans la plage de 1 à 2 eV selon la nature du cation alcalin. Ce comportement suggère un fort potentiel pour des applications en optoélectronique et en stockage d'énergie. Les constantes élastiques calculées confirment la stabilité mécanique de ces matériaux et permettent de déterminer leur comportement ductile ou fragile. Ces résultats montrent que les composés ABH_3 ($A = K, Li$; $B = Ca$) sont des candidats prometteurs pour le développement de nouveaux matériaux semi-conducteurs à base d'hydrogène.

Mots-clés

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pérovskite hydride, semi-conducteur, propriétés électroniques, stabilité mécanique, stockage d'énergie, matériaux à base d'hydrogène.

Chapitre I: Introduction Générale

Introduction Générale

Il existe trois états différents de stockage de l'hydrogène : gazeux, liquide et solide [4,5]. Il existe deux méthodes de stockage de l'hydrogène à l'état solide, appelées adsorption physique et adsorption chimique de l'hydrogène [6-8]. L'absorption chimique diffère de l'absorption physique et nécessite une liaison chimique entre l'hydrogène et la substance. En revanche, l'adsorption physique ne nécessite qu'une liaison entre la surface du matériau et l'hydrogène [9-11]. 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 [12-14].

Les matériaux perovskites de formule générique ABX_3 ont attiré les scientifiques des matériaux. À l'exception de X, qui peut être du groupe des halogénures, les éléments A et B de la formule ABX_3 sont généralement des métaux alcalins ou alcalino-terreux. Si X appartient au groupe des halogénures (F, Cl, Br, I), le matériau est connu sous le nom de perovskite halogénure. Outre les perovskites halogénures, il existe également des matériaux oxyde, nitrure et perovskite hydrure, où X est respectivement l'oxygène, l'azote ou l'hydrogène [15–18]

Les hydrures de type pérovskite sont considérés comme des solutions prometteuses pour la recherche de substances permettant de stocker l'hydrogène à l'état solide [1, 2]. Parmi elles, les oxydes et les hydrures se distinguent comme des phases potentiellement utiles pour le stockage de l'hydrogène [3]. Deux groupes distincts de substances, tels que l' ABH_3 , peuvent être distingués : les éléments du groupe 1 peuvent être utilisés comme éléments A dans la famille principale, tandis que les éléments du groupe 2 peuvent être utilisés comme éléments B.

En raison de leurs propriétés spécifiques, qui les rendent appropriés à la fois pour la préservation et la récupération de l'hydrogène (H_2), les matériaux à base de pérovskite suscitent un intérêt croissant en tant qu'alternatives viables pour les applications de stockage de l'hydrogène (H_2) [19,20]. Les pérovskites présentent un réseau 3D d'octaèdres BX_6 à coins partagés entourant le cation A.

Afin de maximiser l'absorption de l'hydrogène, cette structure permet d'ajuster la forme et la taille des pores, tout en offrant une large surface d'adsorption de l'hydrogène [21].

Ces matériaux sont intéressants pour les applications de stockage de l'hydrogène en raison de leurs diverses caractéristiques physico-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 [22]. Les pérovskites suscitent récemment un vif intérêt en raison de leurs applications potentielles pour le stockage de l'hydrogène. Des molécules invitées plus grosses, telles que H₂, peuvent être incluses dans le réseau cristallin des pérovskites en raison de leur grande structure cristalline.

Organisation de mémoire

Notre travail que nous présentons dans cette mémoire, sont structurées 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 différents semi-conducteurs .
- 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 élastiques, des nos composés.
- Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus par les calculs avec le code Wien2k [23], basés sur l'approximation GGA-PBEsol . D'où la première étape on étudiera les propriétés structurales par l'optimisation structurelle, puis évaluer la stabilité de ces composés ABH₃ (A = K, Li ; B = Ca,) 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.

Reference;

- [1] Benlamari S, Bendjeddou H, Boulechfar R, Korba SA, Meradji H, Ahmed R, Ghemid S, Khenata R, Omran SB. Structural, electronic, elastic, and thermal properties of CaNiH_3 perovskite obtained from first-principles calculations. *Chin Phys B* 2018;27(3):037104.
- [2] Yalcin BG, Salman kurt B, Duman S. Investigation of structural, mechanical, electronic, optical, and dynamical properties of cubic BaLiF_3 , BaLiH_3 , and SrLiH_3 . *Mater Res Express* 2016;3(3):036301.
- [3] Bouhadda Y, Boudouma Y, Fennineche NE, Bentabet A. Ab initio calculations study of the electronic, optical and thermodynamic properties of NaMgH_3 , for hydrogen storage. *J Phys Chem Solid* 2010;71(9):1264–8.
- [4] Z. Chen, Z. Ma, J. Zheng, X. Li, E. Akiba, H.-W. Li, Perspectives and challenges of hydrogen storage in solid-state hydrides, *Chin. J. Chem. Eng.* 29 (2021) 1–12, <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.024>.
- [5] K. Ikeda, Y. Kogure, Y. Nakamori, S. Orimo, Formation region and hydrogen storage abilities of perovskite-type hydrides, *Prog. Solid State Chem.* 35 (2007) 329–337, <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2007.01.005>.
- [6] W. Khan, M.K. Masood, The investigation of rubidium-based hydrides for hydrogen storage application: density functional theory study, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 173 (2024) 108149, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108149>.
- [7] M.K. Masood, W. Khan, K. Chaoui, Z. Ashraf, S. Bibi, A. Kanwal, A.A. Alothman, J. Rehman, Theoretical investigation of XSnH_3 (X: Rb, Cs, and Fr) perovskite hydrides for hydrogen storage application, *Int. J. Hydrogen Energy* 63 (2024) 1248–1257, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.229>.
- [8] M.K. Masood, W. Khan, S. Bibi, A. Kanwal, S. Bibi, G. Noor, A.A. Alothman, J. Rehman, S.A. Shafiee, Physical properties of the XScH_3 (X: Ca, and Mg) perovskite hydrides and their hydrogen storage applications, *J. Phys. Chem. Solid.* (2024) 112098, <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2024.112098>.
- [9] S.F.A. Shah, G. Murtaza, K. Ismail, H.H. Raza, I.J. Khan, First principles investigation of transition metal hydrides LiXH_3 (X = Ti, Mn, and Cu) for hydrogen storage, *J. Comput. Electron.* 22 (2023) 921–929, <https://doi.org/10.1007/s10825-023-02065-1>.
- [10] S. Hayat, R.M.A. Khalil, M.I. Hussain, A.M. Rana, F. Hussain, First-principles investigations of the structural, optoelectronic, magnetic and thermodynamic properties

of hydride perovskites XCuH_3 ($X = \text{Co, Ni, Zn}$) for hydrogen storage applications, *Optik* 228 (2021) 166187, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166187>.

[11] 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>.

[12] 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>.

[13] 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>.

[14] 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>.

[15] 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>.

[16] 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>.

[17] 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>.

[18] 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>

[19] Edwards PP, Kuznetsov VL, David WI, Brandon NP. Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future. *Energy Pol* 2008;36(12):4356–62.

[20] Walker G. Multicomponent hydrogen storage systems. In: *Solid-state hydrogen storage*. Woodhead Publishing; 2008. p. 478–99.

[21] Wu H, Zhou W, Udovic TJ, Rush JJ, Yildirim T. Crystal chemistry of perovskite-type hydride NaMgH₃: implications for hydrogen storage. *Chem Mater* 2008;20(6): 2335–42.

[22] Liu C, Chen D, Ashok J, Hongmanorom P, Wang W, Li T, Wang Z, Kawi S. Chemical looping steam reforming of bio-oil for hydrogen-rich syngas production: effect of doping on LaNi_{0.8}Fe_{0.2}O₃ perovskite. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45(41): 21123–37.

[23] Blaha, P.; Schwarz, K.; Tran, F.; Laskowski, R.; Madsen, G.K.H.; Marks, L.D. WIEN2k: An APW+lo Program for Calculating the Properties of Solids. *J. Chem. Phys.*, 2020, 152, 074101.

Chapitre II : Les Définitions Des Semi-conducteurs Et Les Pérovskites

Introduction :

Les pérovskites sont une classe de matériaux semi-conducteurs, souvent de formule ABX_3 , qui présentent des propriétés uniques pour diverses applications optoélectroniques, comme les cellules solaires et les LEDs. Les pérovskites hybrides, ou pérovskites hydrides, sont une sous-classe spécifique où le groupe B est un atome de métal et le groupe X est un halogénure, et où une partie du groupe A est remplacée par une molécule organique

I. Les Semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides présentant une conductivité électrique intermédiaire entre celles des métaux et des isolants [1]. La conductivité électrique des semi-conducteurs σ à la température ambiante est comprise entre celle des métaux et celle des isolants $10^{-9} < \sigma < 10^3 (\Omega^{-1} \text{m}^{-1})$. Elle peut varier sur plusieurs ordres de grandeurs sous l'effet de la température, de l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage) [2].

Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap (Figure I.1). En effet, les isolants possèdent un gap large ($> 2 \text{ eV}$) qui ne permet pas le passage des électrons.

Les semi conducteurs ont un gap faible qui permet un saut de la BV à la BC par simple excitation thermique des électrons, tandis que les métaux n'ont pas gap et les deux bandes peuvent être partiellement remplis [3].

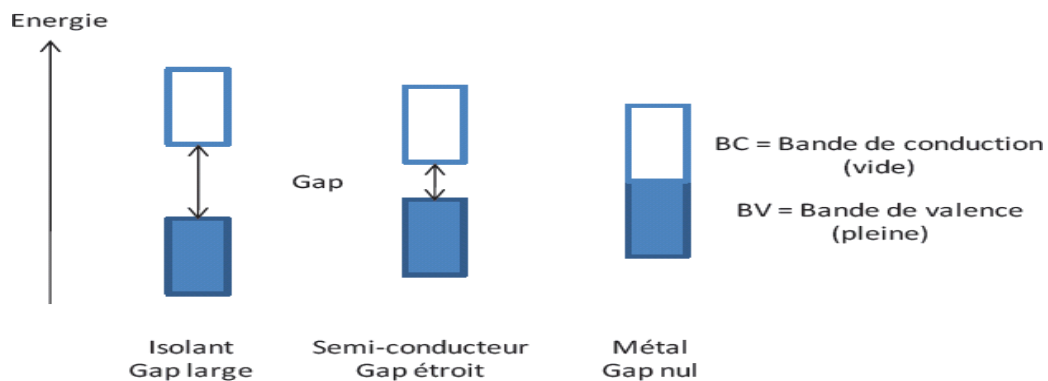


Figure I.1: Structure en bandes d'énergie des matériaux (Isolants, Semi conducteurs et Métaux.)

I.1. Types des semi conducteurs :

I.1.a Semi-conducteur intrinsèque :

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur pur, c'est-à-dire sans défaut ni chimique ni structural, qui serait susceptible de modifier les densités de porteurs de charge.

Dans le cas non dégénéré, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite. A la température absolue $T = 0$ K, la bande de valence est saturée et la bande de conduction est vide: il n'y a pas de porteurs de charge. Lorsque la température augmente, des électrons sont excités dans la bande de conduction et constituent la population d'électrons. Ils laissent dans la bande de valence des états inoccupés qui constituent la population de trous.

Par définition, le semi-conducteur intrinsèque est tel que chaque électron dans la bande de conduction provient de la bande de valence où un trou lui correspond. Cette situation conduit à une condition de neutralité électrique pour le semi-conducteur intrinsèque, écrite pour les nombres volumiques de porteurs de charge: $n=p=n_i$

- Où n_i est la densité de porteurs intrinsèques [4].

I.1.b Semi-conducteurs extrinsèques :

La conductivité des semi-conducteurs peut être accrue d'une autre façon, en ajoutant certaines impuretés dans le cristal. On appelle ce procédé dopage et les semi-conducteurs ainsi dopés sont qualifiés de semi-conducteurs extrinsèques.

La technique du dopage augmente, selon la nature des atomes introduits, la densité des porteurs de charge à l'intérieur du matériau semi-conducteur. Si elle augmente la densité d'électrons, il s'agit d'un dopage de type N. Si elle augmente celle des trous, il s'agit d'un dopage de type P [5].

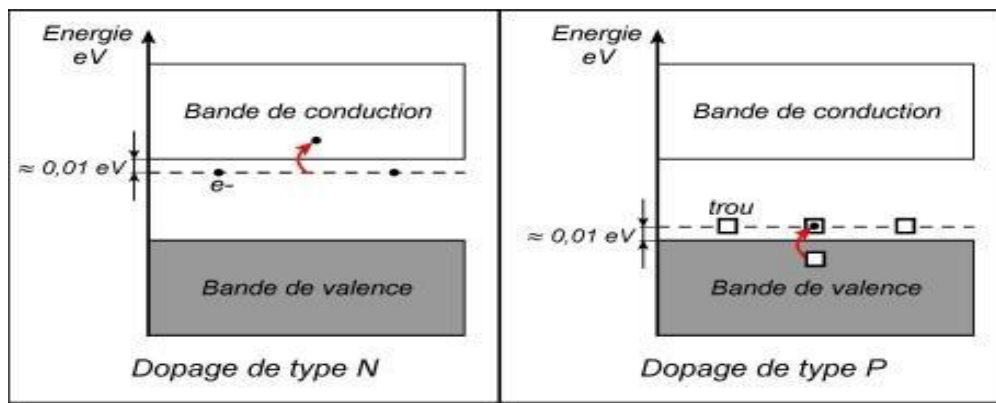


Figure I.2: Dopage de type N et de type P.

I.2 La structure de bande :

Les bandes d'énergie donnent les états énergétiques possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. L'atome comporte plusieurs niveaux d'énergie séparés, l'électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux [7]. Les électrons dans un matériau sont localisés dans des bandes d'énergie séparées par des domaines d'énergie ne contenant plus d'orbitale ondulatoire d'électrons appelés bandes interdites. La plus haute bande permise occupée et remplie est la bande de valence, celle la plus basse permise et vide est la bande de conduction [6].

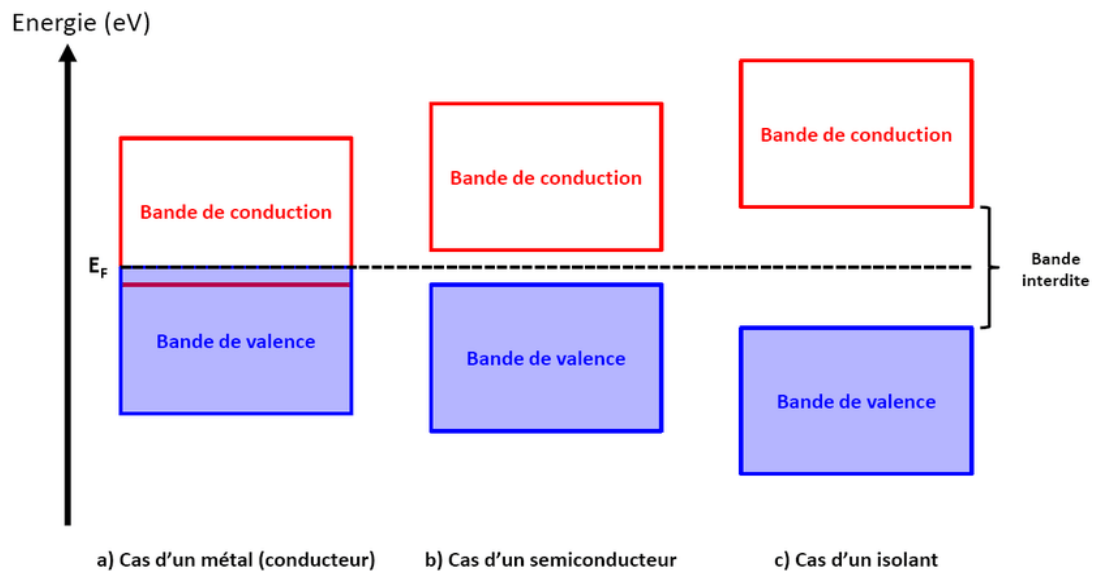


Figure 1.3: les différents cas du matériau (métal, isolant, semi-conducteur).

I.2.1 Gap direct et Gap indirect :

Le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence.

Si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de \vec{K} On dit que le Semi-conducteur a un gap direct. Tandis que, si ce maximum et ce minimum correspondent différentes valeurs de \vec{K} le semi-conducteur a un gap indirect [8].

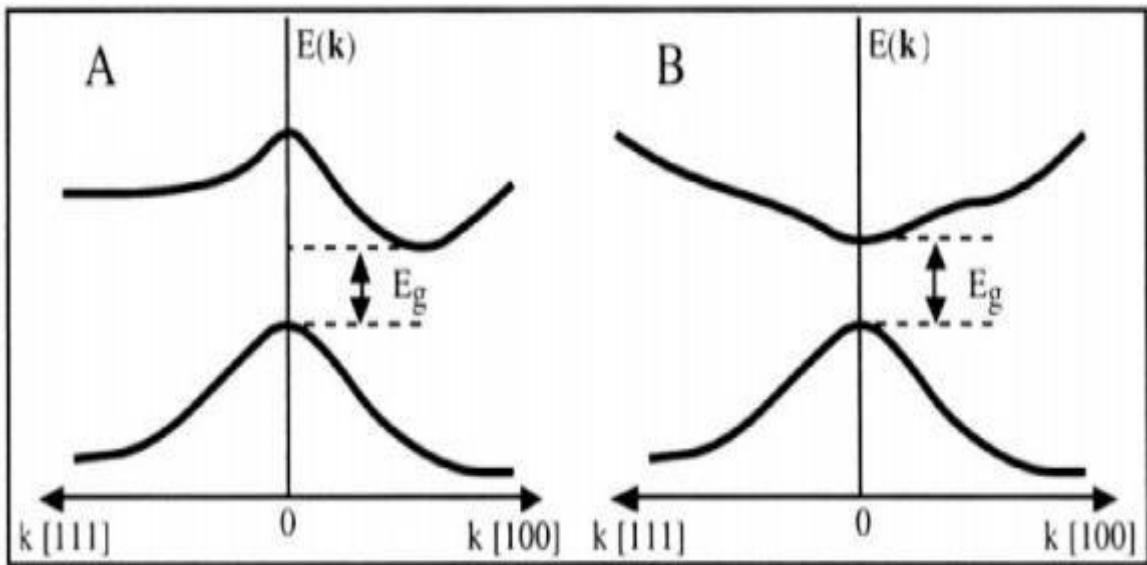


Figure1.4:Structure de bande d'énergie du:(A) gap indirect et (B) gap direct [13].

I.3 Densité d'états (DOS) :

En physique des solides, la densité d'états d'un système décrit le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée.

Pour les énergies dans l'intervalle $\varepsilon + d\varepsilon$, la densité d'états est définie de telle sorte que (ε) est le nombre d'états d'énergie dans la plage donnée par unité de volume, est comprise entre $[\varepsilon, +d\varepsilon]$. En prenant en compte le facteur de dégénérescence de spin 2 et en normalisant par le volume Ω du solide, la

densité d'états (DOS) est donnée par l'expression suivante :

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{\Omega} \sum_{k, s, k \in [s, s+ds]} 2 = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{s, k \in [s, s+ds]} dk \quad (1.1)$$

Dans le cristal, nous pouvons exprimer la densité d'états par une relation explicite entre la densité d'états et la structure de bande (k) qui peut être donnée par la formule suivante [9]:

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\Omega} \sum_i 2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i, k) = \sum_i 2 \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i, k) \quad (1.2)$$

II. Pérovskites :

La pérovskite idéale ABX_3 est décrite dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ [6]. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation B se trouve dans un environnement octaédrique. Les octaèdres sont reliés entre eux par des sommets, le cation A se trouvant au centre de polyèdres de 12 atomes X et reliés entre eux par des faces carrées, où la valence des cations A est comprise entre +1 et +3, et la valence des cations B entre +3 et +6 [10]. Dans le cas de la symétrie cubique,

les cations A sont situés aux sommets du cube, les cations B au milieu du cube et les atomes X au centre des faces. Par conséquent, la structure pérovskite est ainsi constituée d'un réseau d'octaèdres BX_6 reliés entre eux par les sommets et entourés par les cations A [10].

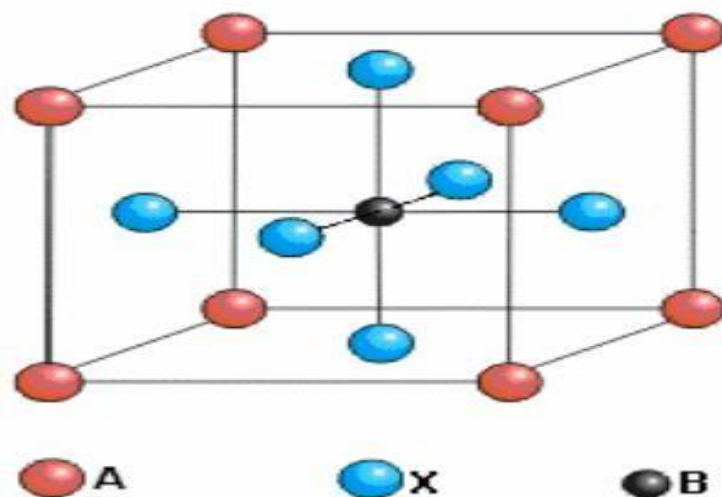


Figure 1.5 : Structure pérovskite ABX_3 [6].

Les pérovskites sont formées d'un élément appartenant aux métaux transitoires représenté sur la figure I.5 (sphères grises) entouré de six atomes X (sphères rouges) [10]. Au centre se trouve un métal alcalino monovalent (sphère violette) [10].

II.1 Les applications pérovskite :

La pérovskite joue un rôle important dans la technologie industrielle [11]. Ils sont utilisés dans les cellules solaires et, en se basant uniquement sur leurs propriétés ferroélectriques, diélectriques, pyroélectriques ou piézoélectriques, les composés pérovskites ont été intégrés dans de nombreuses applications (tableau (I)) [11].

Propriétés	Applications
Diélectrique	Condensateur, capteur, dispositif de stockage d'énergie, mémoire
Pyroélectriques	Détecteur pyroélectrique , générateur d'énergie
Électro-optiques	Mémoires holographiques, dispositif de guide d'onde, Modulateur optique, micro miroir dé formable (MOEMS)
Ferro électriques	DRAMs ,Fe RAM, dispositive accordable

Tableau 1: Les applications des pérovskites[11].

II.2 Les hydrures de pérovskite :

La synthèse de ces hydrures pérovskites nécessite des conditions de haute pression et température, généralement obtenues par hydrogénation directe de

précurseurs métalliques ou d'hydrures. La stabilité de ces composés est un défi majeur, car ils sont sensibles à l'humidité et à l'air. Des études de stabilité mécanique et dynamique ont montré que ces matériaux sont stables dans des conditions appropriées.

Les hydrures de pérovskite KCaH_3 et LiCaH_3 sont des matériaux prometteurs pour le stockage de l'hydrogène en raison de leur capacité à stocker une grande quantité d'hydrogène en poids. Ils sont mécaniquement stables et ductiles, avec des bandes électroniques indiquant qu'ils sont non métalliques [12].

II.3 Pérovskites Hybrides Organiques-Inorganiques ABH_3 :

Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques de type ABH_3 sont des matériaux composites où des cations organiques occupent le site A, des cations métalliques occupent le site B, et des anions hydrure (H^-) occupent le site X dans une structure cristalline de type pérovskite. Ces matériaux présentent des propriétés uniques dues à la combinaison de la flexibilité organique et de la rigidité inorganique.

II.3.1 Caractéristiques des hydrures de pérovskite KCaH_3 et LiCaH_3 :

- ❖ Structure: Ils ont une structure pérovskite (ABX_3) où A est un métal alcalin (K ou Li), B est un métal alcalino-terreux (Ca), et X est l'hydrogène.
- ❖ Capacité de stockage d'hydrogène: Ils ont une grande capacité gravimétrique pour le stockage d'hydrogène.
- ❖ Stabilité mécanique: Ils sont mécaniquement stables et ductiles.
- ❖ Propriétés électroniques: Ils ont des bandes interdites indirectes, indiquant qu'ils sont des isolants.
- ❖ Potentiel d'utilisation: Ils sont envisagés pour l'utilisation dans les systèmes d'énergie renouvelable et le stockage d'hydrogène

II.3.2 Propriétés et Applications

a. Propriétés Structurales et Électroniques :

- ❖ **Structure cristalline** : Les pérovskites ABX_3 adoptent une structure cristalline de type pérovskite, où les octaèdres métalliques $[\text{BX}_3]$ sont reliés par leurs coins, formant un réseau tridimensionnel.

- ❖ **Conductivité ionique** : La présence d'anions hydrure permet la conduction ionique, ce qui est intéressant pour des applications dans les batteries et les super condensateurs.
- ❖ **Stabilité thermique** : Ces matériaux montrent une stabilité thermique améliorée par rapport à leurs homologues organiques purs, ce qui les rend adaptés à des applications dans des environnements à haute température.

b. Applications Potentielles

- ❖ **Stockage d'énergie** : En raison de leur conductivité ionique, les pérovskites ABX_3 peuvent être utilisées dans des dispositifs de stockage d'énergie, tels que les batteries et les super condensateurs.
- ❖ **Catalyse** : Les sites métalliques dans la structure peuvent servir de centres catalytiques pour diverses réactions chimiques, y compris la réduction de l'eau et la production d'hydrogène.
- ❖ **Dispositifs optoélectroniques** : La flexibilité des cations organiques permet d'ajuster les propriétés optiques, rendant ces matériaux prometteurs pour des applications dans les dispositifs optoélectroniques.

Conclusion :

En résumé, un semi-conducteur est un matériau qui a une conductivité électrique intermédiaire entre un conducteur et un isolant, permettant la manipulation de son comportement électrique par des stimuli externes. Les pérovskites, en particulier les pérovskites hydrure ABX_3 , sont des matériaux à base de pérovskite présentant une structure cubique avec des ions métalliques au centre d'un cube, qui peuvent être utilisés comme semi-conducteurs dans divers domaines, comme les cellules solaires.

Référence:

- [1] LÉVY, Francis. Physique et technologie des semi-conducteurs. PPUR presses polytechniques, 1995.
- [2] DESMARAIS, D. Semi conducteurs et diodes. Bulletin de L'Union des Physiciens, 1986, vol. 683, p. 735-750.
- [3] ZOHRA, ZEGGAI Fatima .Synthèse et caractérisation de nano composites par polymérisation de l' amino benzyl amine et l'aniline dopées par la maghnite échangée. 2016. Thèse de doctorat. Université Mustapha Stambouli de Mascara.
- [4] LÉVY, Francis. Physique et technologie des semi conducteurs. PPUR presses polytechniques, 1995.
- [5] DESMARAIS, D. Semi conducteurs et diodes. Bulletin de L'Union des Physiciens, 1986, vol. 683, p. 735-750.
- [6] S. Bouras ,thèse de Doctorat ,Université ferhat abbas ,setif (2015).
- [7] M. Houari , thèse de Doctorat, Université abdelhamid ibn badis, Mostaganem (2019).
- [8] L. Amroune, Mémoire de master ,Université Mohamed Boudiaf , M'sila (2016)
- [9] S.Sâad Essaoud , thèse de Doctorat, L'école normale supérieure de Kouba, alger (2020).
- [10] Mlle HEBBOUR, Nadjat. Etude abinitio des propriétés physiques des pérovskites à haute permittivité diélectrique. Mémoire de magistère. 31-05-2010. Université des
- [11] BOUDEA, Wissam. Les propriétés structurales et électroniques du chlorure pérovskite Cs Cd Cl 3. 2020. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf- M'Sila.
- [12] [https://www.researchgate.net/publication/354644848_Mechanical_and_electronic_properties_of_perovskite_hydrides_LiCaH₃_and_NaCaH₃_for_hydrogen_storage_applications#:~:text=Both%20perovskite%20hydrides%20are%20found,eV%20and%202.23%20eV%20respectively.](https://www.researchgate.net/publication/354644848_Mechanical_and_electronic_properties_of_perovskite_hydrides_LiCaH_3_and_NaCaH_3_for_hydrogen_storage_applications#:~:text=Both%20perovskite%20hydrides%20are%20found,eV%20and%202.23%20eV%20respectively.)

Chapitre III

La Théorie de la Fonctionnelle de la densité & La Méthode FP-LAPW

➤ **La Théorie de la Fonctionnelle de la densité(DFT)**

III.1 Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) [1] le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises.

Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ont joué un rôle important dans la physique de la matière condensée.

III.2 Equation de Schrödinger :

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:

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

Où : E : est l'énergie totale du système, Ψ sa fonction d'onde et \hat{H} est l'opérateur hamiltonien

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [2].

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

Avec :

❖ L'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e :

$$\hat{T}_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right)$$

❖ L'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_n :

$$\hat{T}_n = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 \right)$$

❖ L'énergie potentiel de répulsion entre les électrons \hat{V}_{e-e} :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

❖ L'énergie potentiel d'interaction entre les noyaux \hat{V}_{n-n} :

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|}$$

❖ L'énergie potentiel d'attraction noyaux – électrons \hat{V}_{e-n} :

$$\hat{V}_{e-n} = \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|}$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} H\Psi = & - \sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) - \sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i,j} \left(\frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \left(\frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} \right) \end{aligned} \quad (\text{III. 3})$$

La solution de l'équation (3) conduit à la résolution d'un problème à N corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

III.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Suivant Born et Oppenheimer [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle 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 T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total [4] peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante [4] :

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{e-n} \quad (\text{III. 4})$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{III. 5})$$

Avec Ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

E_{total} : L'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{\text{total}} = E_e + E_{\text{noy}} \quad (\text{III. 6})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (III-5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

III.4 Approximations de Hartree et Hartree-Fock :

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de Schrödinger est proposée par Hartree Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée

$$\Psi = \Psi_1(\vec{r}_1) + \Psi_1(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \Psi_1(\vec{r}_N) \quad (\text{III. 7})$$

L'approximation Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes[2] :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spin orbital mono électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde [3].

$$\Psi^{\text{HF}}(\vec{X}_1; \vec{X}_2; \dots; \vec{X}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{III. 8})$$

où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ Est la constante de normalisation.

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides.

III.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) :

Résoudre l'équation de Schrödinger avec **N** électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**)

offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique ρ et l'énergie totale du système exactement.

La méthode est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [5,6] à la fin des années 30. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel \mathbb{R}^3 .

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ étant la probabilité de présence un électron dans un volume unitaire en \mathbf{r} . Cette quantité est définie de la façon suivante [7] :

$$\rho(\vec{r}_1) = N \iint \dots \iint \Psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{III. 9})$$

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III. 10})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontré par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998).

III.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn:

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [9]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1:

Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond} .

$$E[\rho(\vec{r})] = E[\rho_{\text{fond}}] = F_{\text{Hx}}[\rho_{\text{fond}}] + \int V_{e-n}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{III. 11})$$

Avec :

$$F_{\text{Hx}}[\rho_{\text{fond}}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{III. 12})$$

Ou : $F_{\text{Hx}}[\rho_{\text{fond}}]$ LA fonction de Honeberg et Khon

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème2 :

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(r)$.

$$E(\rho_{\text{fond}}) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{III. 13})$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{\text{test}} | H | \Psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E_{\text{fond}} = \langle \Psi_{\text{fond}} | H | \Psi_{\text{fond}} \rangle \quad (\text{III. 14})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(r)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{\text{Hx}}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant.

III.5.2 Les équations de Kohn-Sham:

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [10] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental ρ_{fond} . L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham(K.S) $V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})]$:

$$V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III. 15})$$

Avec $V_{\text{Hartree}}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définit par :

$$V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{III. 16})$$

Et $V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III. 17})$$

Dans cette expression (III.17) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{\text{xc}}[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - T_{\text{fond}}[\rho] \quad (\text{III. 18})$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique T_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$E \begin{cases} H\Psi_j = E\Psi_j \\ T_{\text{fond}} = \int d^3r_2 \cdots d^3r_N |\Psi_{\text{fond}}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \end{cases} \quad (\text{III. 19})$$

Par le problème plus simple :

$$E' \begin{cases} H_{\text{KS}}\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j \leftrightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (\text{III. 20})$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

- On a résoudre une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à N_e états φ_j .
- On donne l'expression de la densité électronique en fonction des N_e fonctions d'onde φ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure III-1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

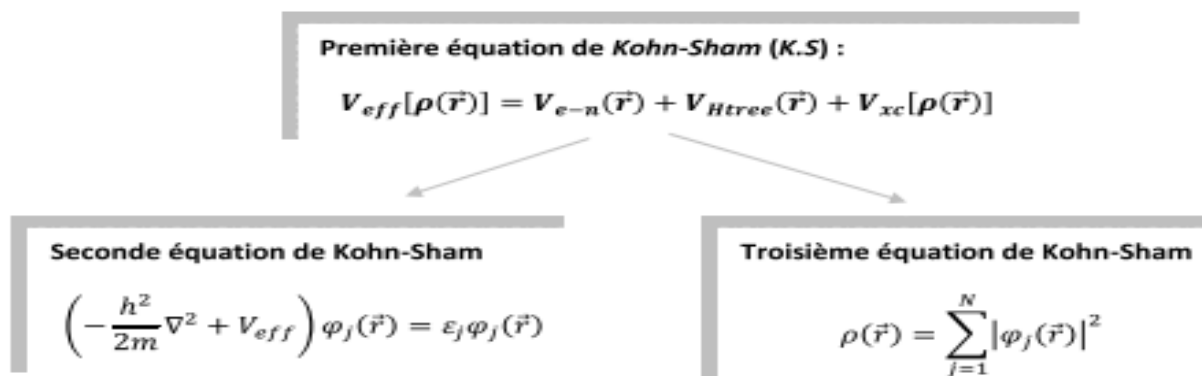


Figure III.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham

III.5.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

III.6 Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} ont été développées [8], parmi lesquelles on cite les suivantes :

III.6.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Dans la LDA, la plus simple des approximations, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho_e]$ s'écrit [9] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{III. 21})$$

Où ε_{xc} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité q et Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (III-21) devient :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad (\text{III. 22})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{III. 23})$$

La fonction $\varepsilon(\rho_e)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{III. 24})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [10]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{4} \rho(\mathbf{r}) \right)^2 \quad (\text{III. 25})$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [11]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de $s_c(q)$ dont parmi les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [12].

En utilisant la LDA équation (III-22) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(r) \epsilon_{xc}(\rho) dr$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [13,14], ainsi que ceux de Moruzzi et al. (1978) [13].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [14] où il proposa la méthode V_{X_α} comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{e-n}(r) + V_{\text{Hartree}}(r) + V_{X_\alpha}^{\text{LDA}}(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{III. 26})$$

Avec le potentiel local V_{X_α}

$$V_{X_\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{III. 27})$$

Dans l'équation (III-28), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [15]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha = 2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}(r) = -\frac{9}{8} \alpha \left[\frac{3}{4} \right]^{1/3} \int \rho(r)^{1/3} dr \quad (\text{III. 28})$$

III.6.2 Introduction du spin (LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et ϵ_{xc} sont alors décrits par ces deux fonctions.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [16,17]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)]\rho(r)dr \quad (III. 29)$$

Où $\epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

II.6.3 La méthode du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient [18,19] va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de r qu'à travers la densité $\rho(r)$. Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers $\rho(r)$ que son gradient $\nabla\rho(r)$. Ainsi on écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \quad (III. 30)$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type **GGA** permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [20,21]. Les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA [22].

III.7 Résolution des équations de Kohn-Sham:

La résolution des équations de Kohn et Sham (III-20) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{III. 31})$$

Où les $\phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} 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 se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (III-2). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H_{ei}S)C_i = 0$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{III. 32})$$

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

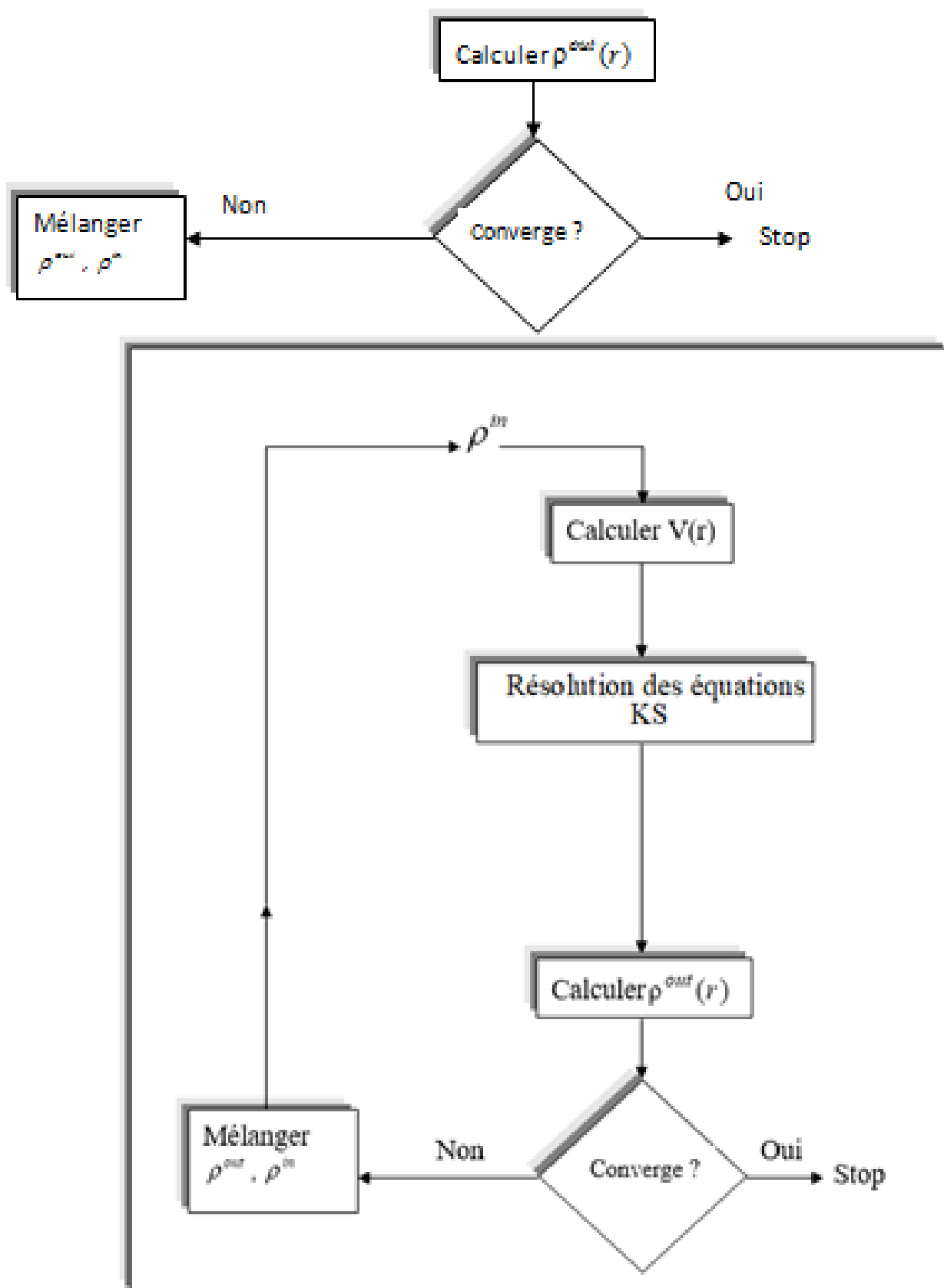


Figure (III.2) : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité .

➤ La Méthode FP-LAPW

IV.1. Introduction

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

- Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires.
- Les méthodes *ab-initio* (ou du premier-principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principes, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO)[23,24], utilisable, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.

- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [24], [25] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « *s-p* » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [26] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [27,28] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [29] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

IV.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [30,32]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

IV.2.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater [33,34] a développé une nouvelle méthode APW dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions [35] :

- La première région appelée également la région Muffin-Tin (MT) est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est-à-dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) de rayon $R\alpha$, le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger ».

La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (figure III-3).

La convergence dans cette méthode est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{mt} * K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP= Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul. Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2K, développé par BLAHA et SCHWARZ [36] depuis 1990 à l'institut de chimie des Matériaux de Vienne.

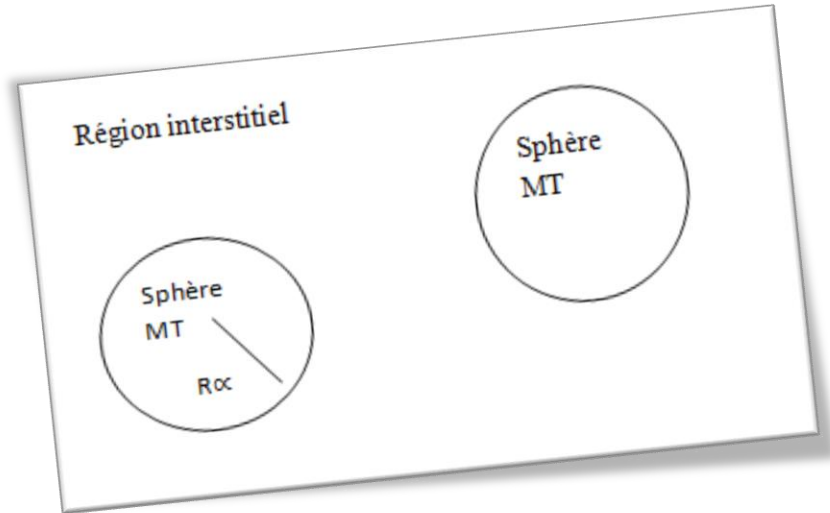


Fig. III.3 : Potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'ondes $\phi(r)$ est de la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.33}$$

- R_α Représente le rayon de la sphère MT.
- r représente les positions à l'intérieur des sphères α et β .
- Ω est le volume de la maille unitaire,
- C_G et A_{lm} sont des coefficients du développement
- Y_{lm} G est le vecteur de l'espace réciproque.
- K est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ).

$U_l(r)$ Est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donné par :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad \text{III.34}$$

E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est le composant sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par l'équation (III.34) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{III.35}$$

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

Slater [37,38] a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions constantes de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Par contre les fonctions radiales, sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique avec les valeurs propres. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique a faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau. Le problème présenté dans la relation III.35 repose sur la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère n'est pas assuré. Ou bien, il est indispensable d'imposer cette difficulté dans la méthode, en définissant les coefficients A_{lm} . En fonction des coefficients C_G des ondes planes existant dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont donnés par la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad \text{III.36}$$

J_l est la fonction de Bessel donné par : $j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{l+\frac{1}{2}}(x)$.

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées à la fonction $U_1(R_\alpha)$ qui apparait au dénominateur de l'équation (III.36). Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_1(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [39] et par Andersen [40]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_1(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

IV.2.b. Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_1(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_1 Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_1 sont définies comme dans la méthode APW (III.35) et la fonction $\dot{U} Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{III.37}$$

Dans les cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_1(r)$ et $\dot{U}_1(r)$ assurent, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les

fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{III.38}$$

Où :

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad \text{III.39}$$

Où :

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent de précision, par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui représente une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. *Takeda et Kubler* [41] ont proposé

une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre

E_i de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{l_1} proche de E_{l_2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [42] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

IV.2.c. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

IV.2.d. Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [29]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [31,32] et les

métaux de transition [42, 43]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

IV.3. La méthode LAPW+LO :

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [42] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_1(r,E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_1(r,E_{1,l}) + C_{lm}U_1(r,E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad \text{III.40}$$

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

IV.4. La méthode APW+LO

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

Récemment, une approche alternative est proposée par *Sjösted* et *al* [44] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées.

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{III.41}$$

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{III.42}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+LO peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+ lo et le reste avec une base LAPW [45].

IV.5. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [46] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{III.43}$$

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{III.44}$$

IV.6. Le code WIEN2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [47]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [48], qui a été par la suite amélioré pour

donner le WIEN2K [49]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure III.4. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

IV.6.1. L'initialisation

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

nn : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

lstart: il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

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

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

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

IV.6.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

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

lapw0 : il génère le potentiel pour le calcul de la densité.

lapw1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

lapw2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

lcore : il calcule les états et les densités de cœur.

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

IV.6.3. La détermination des propriétés

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

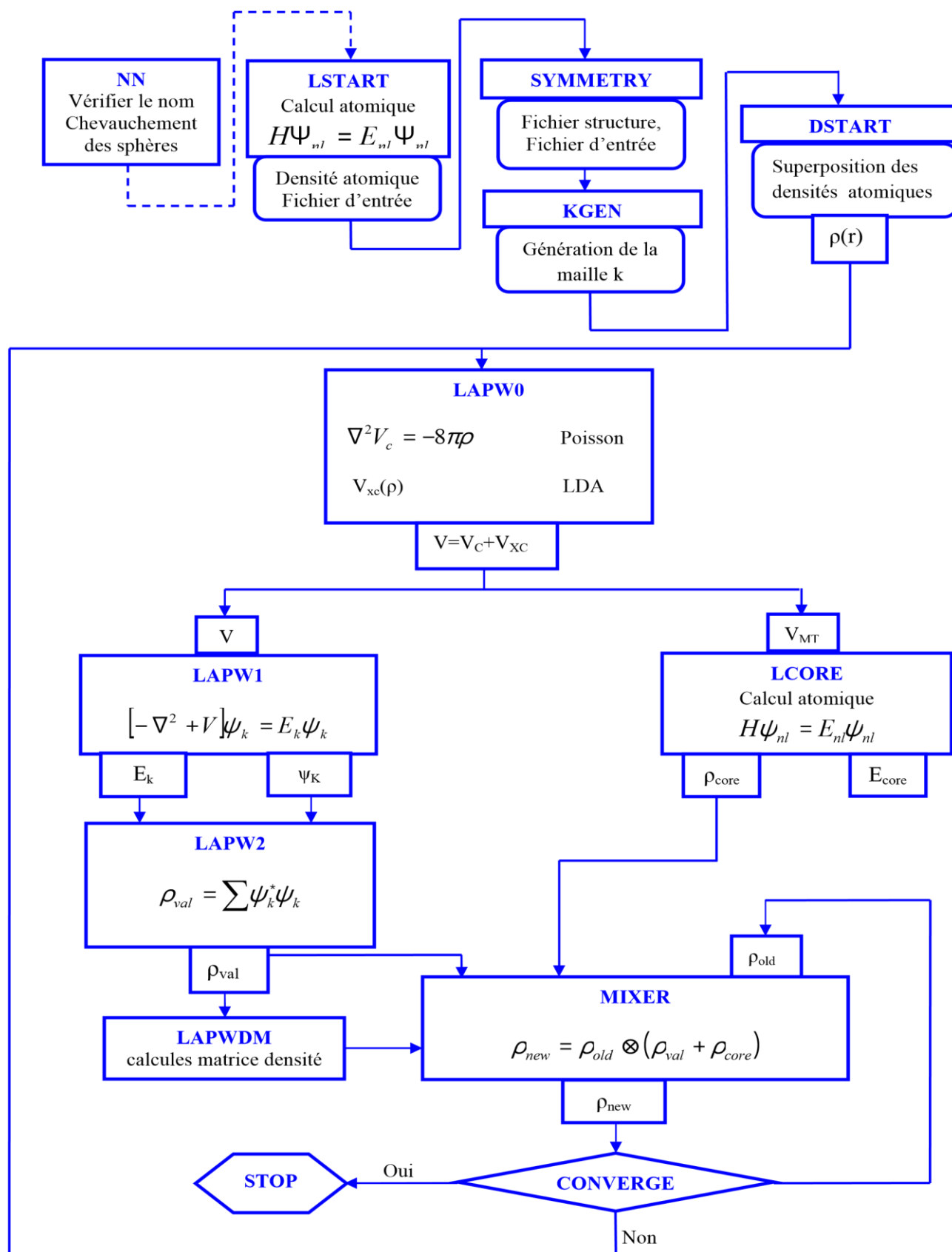


Fig. III.4 : L'organigramme du code Wien2k.

Reference:

- [1] P.A.M.Dirac,Proc.Roy.Soc (London) 123, (1929) 714
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926) ; E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, (1926) 361.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, (1927) 457.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 136, (1964) B864 .
- [5] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev., A1133 (1965)140.
- [6] C.Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [7] L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev. 145, (1966) 561 .
- [8] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, (1927) 542.
- [9] D. M. Ceperley and B.J.Alder, Phys.Rev.Lett. 45, (1980) 566.
- [10] L .Heldin and B .I .Lundqvist J .Phys. C: Solid state Phys. 4, (1971) 2064.
- [11] A. Zunger and A. J. Freeman Phys. Rev. B 16, (1977) 2901.
- [12] A.Zunger and A. J.Freeman, Phys.Rev. B 15, (1977) 4716.
- [13] V .L .Moruzzi, J .F .Janak, and A.R .Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon, NewYork (1978).
- [14] J .C .Slater, Phys. Rev. 81, (1951) 385.
- [15] K .Schwarz,Phys. Rev. B 5, (1972) 2466 .
- [16] P.M.Marcus, Int. J. Quant. Chem. Symp.1, (1967) 567.
- [17] N. Elyashar and D.D. koelling, Phys. Rev. B13, (1976) 5362.
- [18] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett55, (1985) 1665.
- [19] J. P. Perdew, PhysicaB 172, (1991) 1.
- [20] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, (1992) 6671.
- [21] J.P. P Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C.Fiolhais, Phys. Rev. B 48, (1993) 4978.
- [22] P.Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. Phys. Rev. B40, (1989) 1997.
- [23] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [24] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [25] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [26] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [27] J. Korringa, Physica 13, 392 (1947).
- [28] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [29] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [30] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [31] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [32] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [33] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett50, 697 (1983).
- [34] O.K. Andersen , Phys. Rev. B12, 3060-3083(1975).
- [35] J.C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [36] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, (1979) 662-665.
- [37] W.C. Topp and J.j. Hopfield , Phys. Rev. B7, 1295 (1974).
- [38] T.STARKLPFF AND j. D. Joannopoulos, Phys.REV. B 16, 5212 (1977).
- [39] D. D. Koelling and G.O. Arbman , J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [40] O.K. Andersen ? Phys. Rev. B12,3060-3083 (1975).

- [41] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [42] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [43] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992).
- [44] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [45] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, 195134 (2001).
- [46] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [47] P. Blaha and K. Schwarz, "Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN, and TiO derived from energy band calculations," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 23, pp. 1535-1552, 1983.
- [48] A. WIEN, "Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz."
- [49] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties: Vienna University of Technology, Austria, 2012.*

Chapitre IV: Résultats et Discussions

➤ Résultats et Discussion

IV.1 Introduction :

Nous présentons les différentes propriétés structurales, électroniques et mécaniques de Les pérovskites à base d'hydruure de Carbone ABH₃ (A = K, Li ;B=Ca) ont une phase cristalline cubique avec le groupe d'espace Pm3m (N°221), où les atomes H₂ sont positionnés au milieu du bord, les atomes de Carbone sont présents au centre du corps et, dans le coin, les positions contiennent des atomes A. calculées par la méthode FP-LAPW mise en œuvre dans Wien2k a été utilisée pour évaluer les propriétés structurales des composés ainsi que les approches GGA et GGA-PBEsol [1]

IV.2 Détails de calcul :

Les calculs de premiers principes sont réalisés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW [2] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k [3]. Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions : les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (sphères Muffin-tin) de rayon RMT et la région interstitielle située entre les sphères. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [4]. Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof)[5].

Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans les interstices, elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont pris en compte dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite «tous électron» et à «potentiel complet», et c'est pour cette raison que cette approche est l'une des méthodes les plus exactes disponibles actuellement [6].

IV.3 Structure cristalline

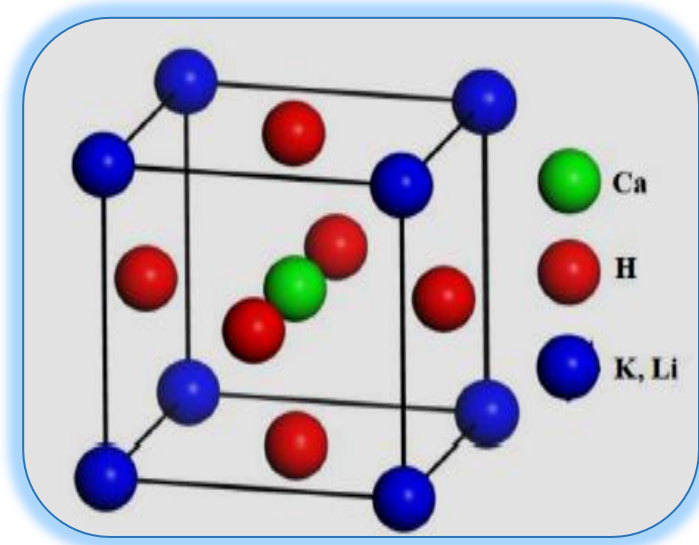


Fig. IV.1. La Maille unitaire de ABH₃ (A = K, Li; B= Ca).

Les matériaux pérovskites de formule générique ABH₃ (A = K, Li; B= Ca) adoptent une structure cubique dans la cellule élémentaire comportant cinq (5) atomes de groupe d'espace Pm3m(N°221) et décrite par $a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. où K, Li sont situés aux $(0\ 0\ 0)$, Ca $(1/2\ 1/2\ 1/2)$, et l'hydrogène H à $(0\ 1/2\ 1/2)$, $(1/2\ 1/2\ 0)$, et $(0\ 0\ 1/2)$

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).

Après le test de convergence, les paramètres d'entrée pour les calculs auto-cohérents, notamment $RMT \times K_{Max}$, G_{max} et l'énergie de coupure, (l'énergie qui sépare les états de valence et ceux du cœur) sont définis sur 5, 12 Ry^{1/2} et -6 Ry, respectivement. Les sphères RMT pour les atomes K, Li, Ca et H sont disposées comme 2.5, 2.5, 2.49 et 1.34 a.u, respectivement [7], La valeur de l'échantillonnage de la première zone irréductible de Brillouin est 3000 k points et a été prise égale à -6 Ry.

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) : $1s^2 2s^1$
- Ca (Calcium) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
- H (Hydrogène) : $1s^1$

Comme étant des états de valence

Cette méthode consiste à calculer l'énergie totale en fonction du paramètre du volume de la cellule unitaire pour chaque composé $E=f(V)$.

Puis à partir de l'ajustement des variations $E=f(V)$ (voir les figure IV.2, figure IV.3), en suit on détermine ces paramètres structurelles tels que : le paramètre de réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B' (voir le Tableau 1). Pour l'ajustement des variations $E=f(V)$,Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation de Murnaghan [8]qui est donnée par l'expression suivante :

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

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.

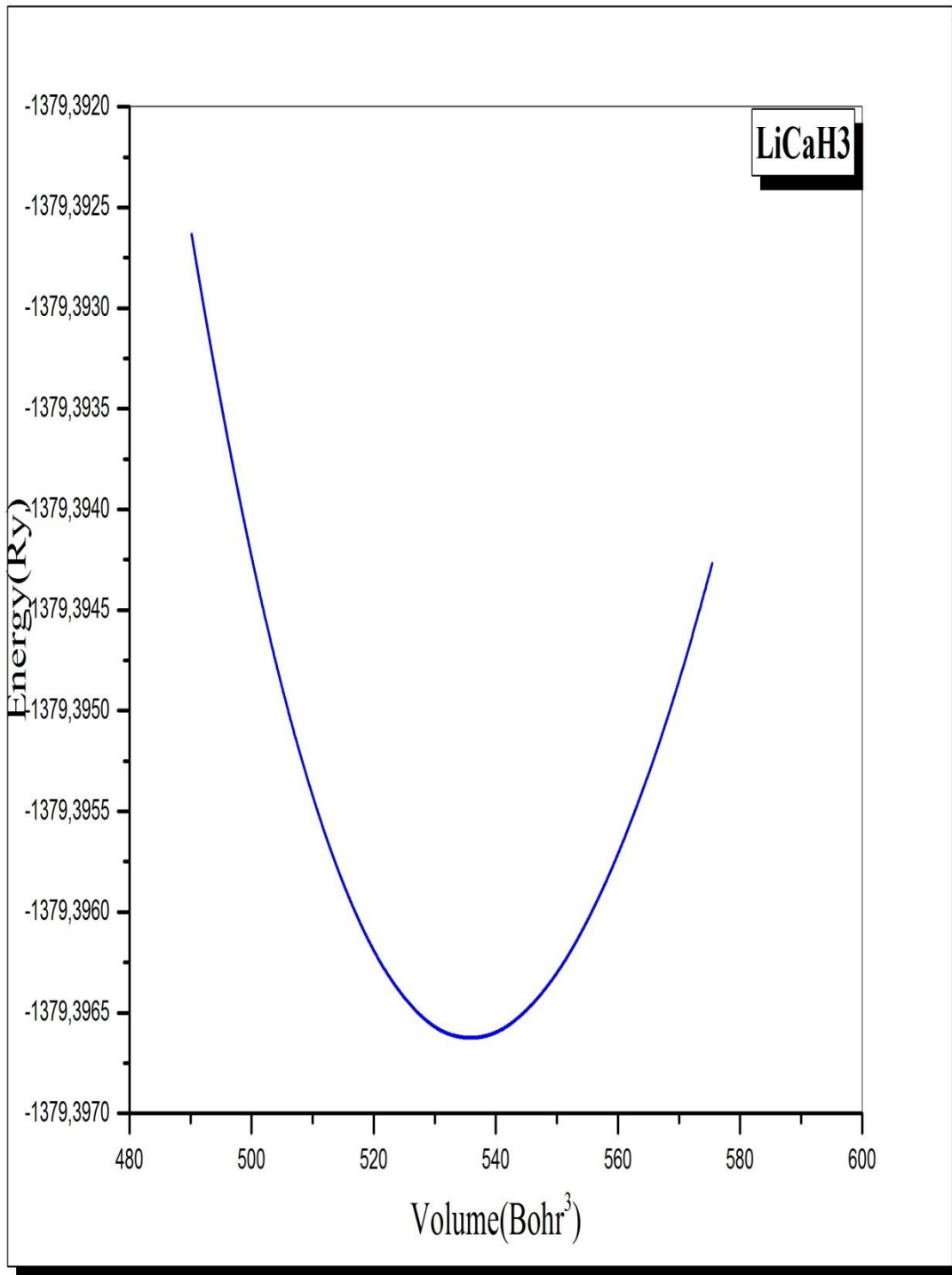


Fig. IV.2. Calculs de l'énergie totale en fonction du volume pour les structures LiCaH3

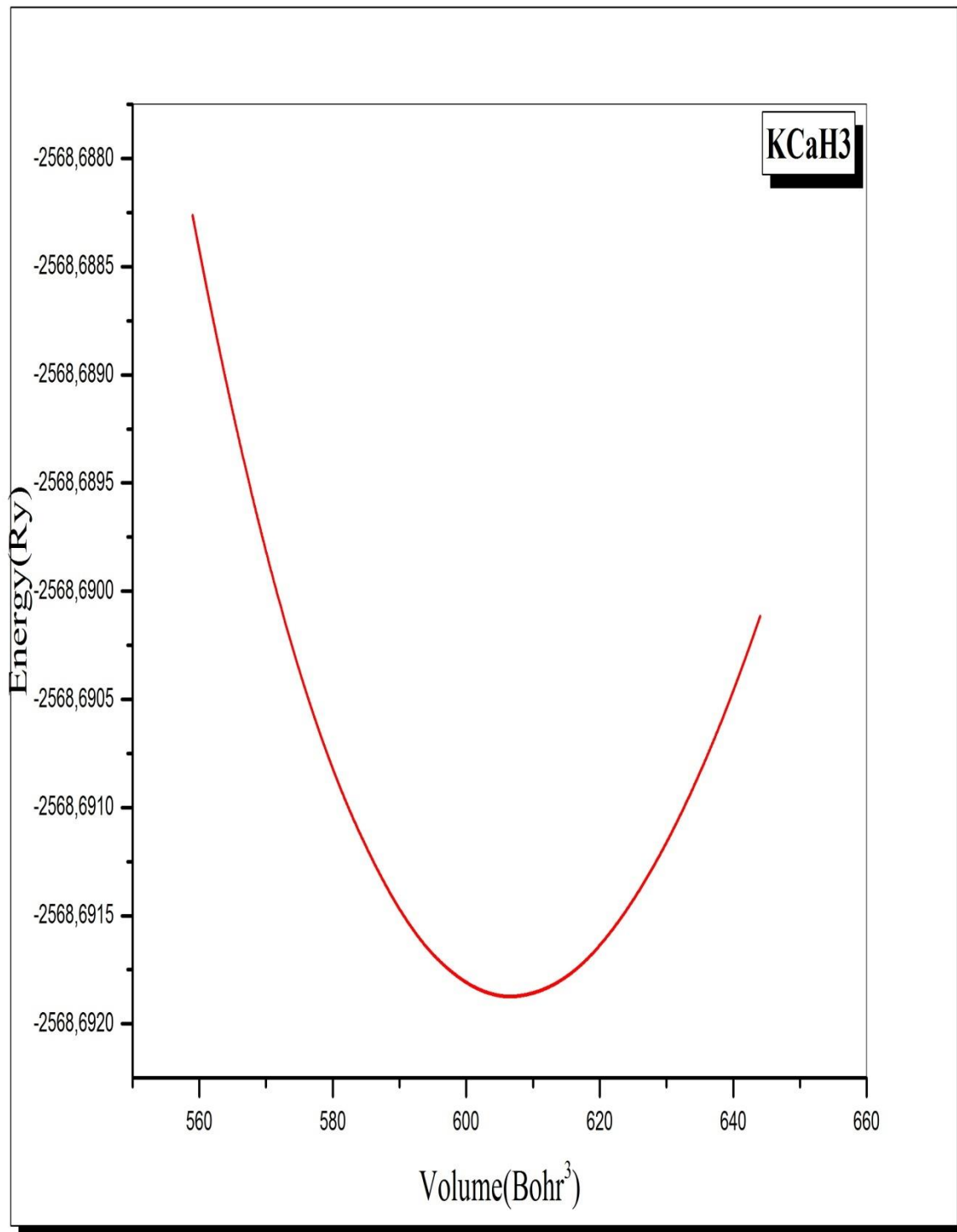


Fig. IV.3. Calculs de l'énergie totale en fonction du volume pour les structures KCaH3

Les courbes de variations de l'énergie totale en fonction de volume $E=f(V)$ de nos matériaux pérovskites d'hydride ABH_3 ($A = K, Li$; $B= Ca$) sont illustrées dans les **Figures (IV.1 et IV.2)**.

Les propriétés structurales pérovskites d'hydride ABH_3 ($A = K, Li$; $B= Ca$) obtenus à l'aide de l'approximation GGA-PBEsol sont présentées dans le Tableau IV.1 et comparés avec d'autres résultats théoriques. Nos résultats sont en bon accord qu'avec les autres résultats théoriques.

composés	a (Å)		B(GPa)	B'	E0 (Ry)	V0(Bohr ³)
	Notre calcul	Autres calculs				
KCaH3	4.479	4.482[31] 3.924 32]	24.753	4.0733	-2568.691874	606.601
LiCaH3	4.298	4.29[22]	26.4159	3.5363	-1379.396628	535.842

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 ABH_3 ($A = K, Li$; $B= Ca$).

Interprétation :

- Une maille plus petite ($LiCaH_3$) suggère une compacité accrue.
- Un B élevé indique une bonne résistance mécanique.
- La courbure autour du minimum renseigne sur la compressibilité (plus la courbe est "étroite", plus le matériau est rigide).

Applications

- **Stockage d'hydrogène :**
 - Un a élevé (ex: $KCaH_3$) peut favoriser la diffusion de H_2 .
 - Un B élevé (ex: $LiCaH_3$) assure une stabilité mécanique sous pression.

- **Conception de matériaux** : Optimiser a et B pour équilibrer densité de stockage et résistance

IV.5 Les Propriétés électroniques :

Afin de déterminer les propriétés électroniques de nos matériaux, nous avons essentiellement besoin des informations sur leurs structures des bandes (SB) et leurs densités des états (DOS).

IV.5.1 Structure de bande :

Dans la théorie quantique des bandes à l'état solide, les matériaux dans la nature sont généralement classés en fonction des structures de bande électronique en : Métaux, isolants, semi-conducteurs, semi-métaux et demi-métaux.

pour les semi-conducteurs (Figure IV.4); le gap est défini comme la différence d'énergie absolue entre le maximum de la bande de valence en un point précisé et le minimum de la bande de conduction au même point de haute symétrie ou un autre. [13].

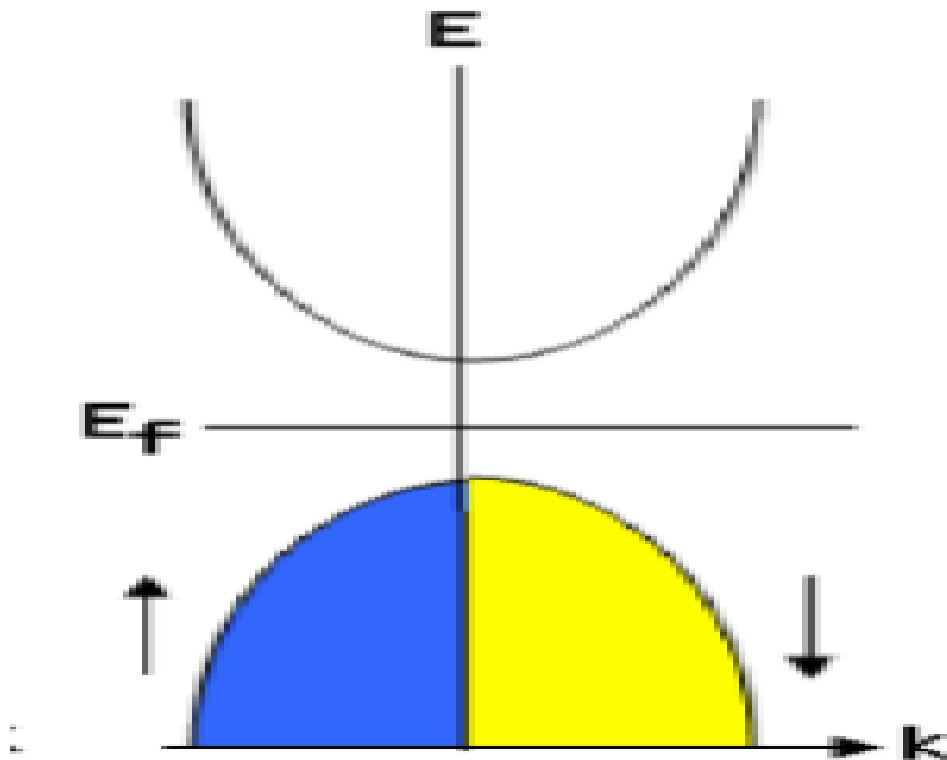


Fig. IV.4. Diagrammes de bandes d'énergie pour un semi-conducteur [9].

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde K . Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées [10].

La première zone de BRILLOUIN est le volume minimal du réseau réciproque, défini par la maille primitive de *Wigner Seitz*. Cette zone caractérisée par des lignes et des points de haute symétrie [11].

Pour une structure cubique simple les points de haute symétrie sont [12] : $\{\Gamma, R, M, X\}$ 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).

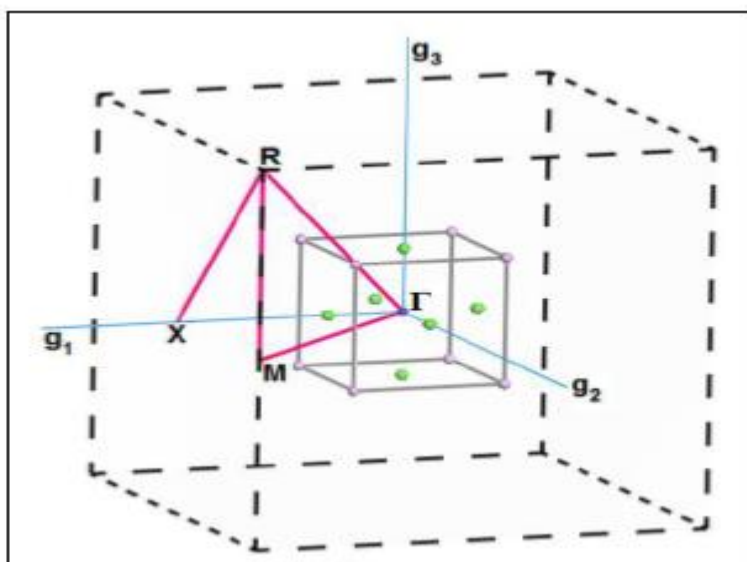


Fig. IV.5. Première zone de Brillouin pour une structure cubique simple ($Pm\bar{3}m$).

Les figures (IV.6 , IV.7) montrent les calculs des structures de bande de toutes les composées pérovskites d'hydride ABH_3 ($A = K, Li$; $B = Ca$) qu'ont été réalisés sur le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin avec les points de haute symétrie $R-\Gamma-X-M-\Gamma$, à l'équilibre des constantes de réseau et à pression nulle. Ces calculs ont été effectués en utilisant l'approximation GGA-PBE pour obtenir des résultats comparables aux autres travaux théoriques disponibles dans la littérature.

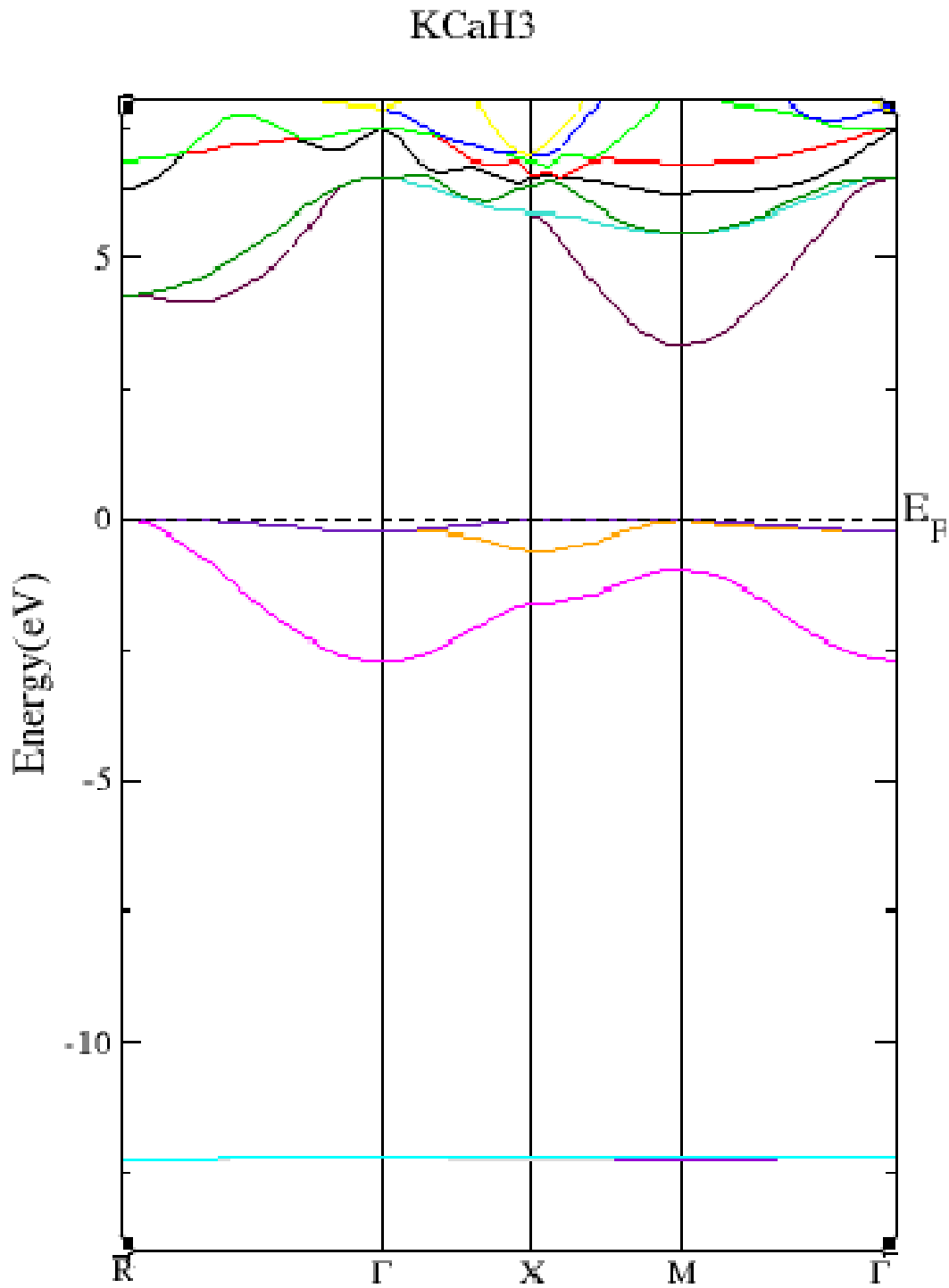


Fig. IV.6. Structures de bande de pérovskite cubique KCaH3 en utilisant l'approximation GGA-PBE.

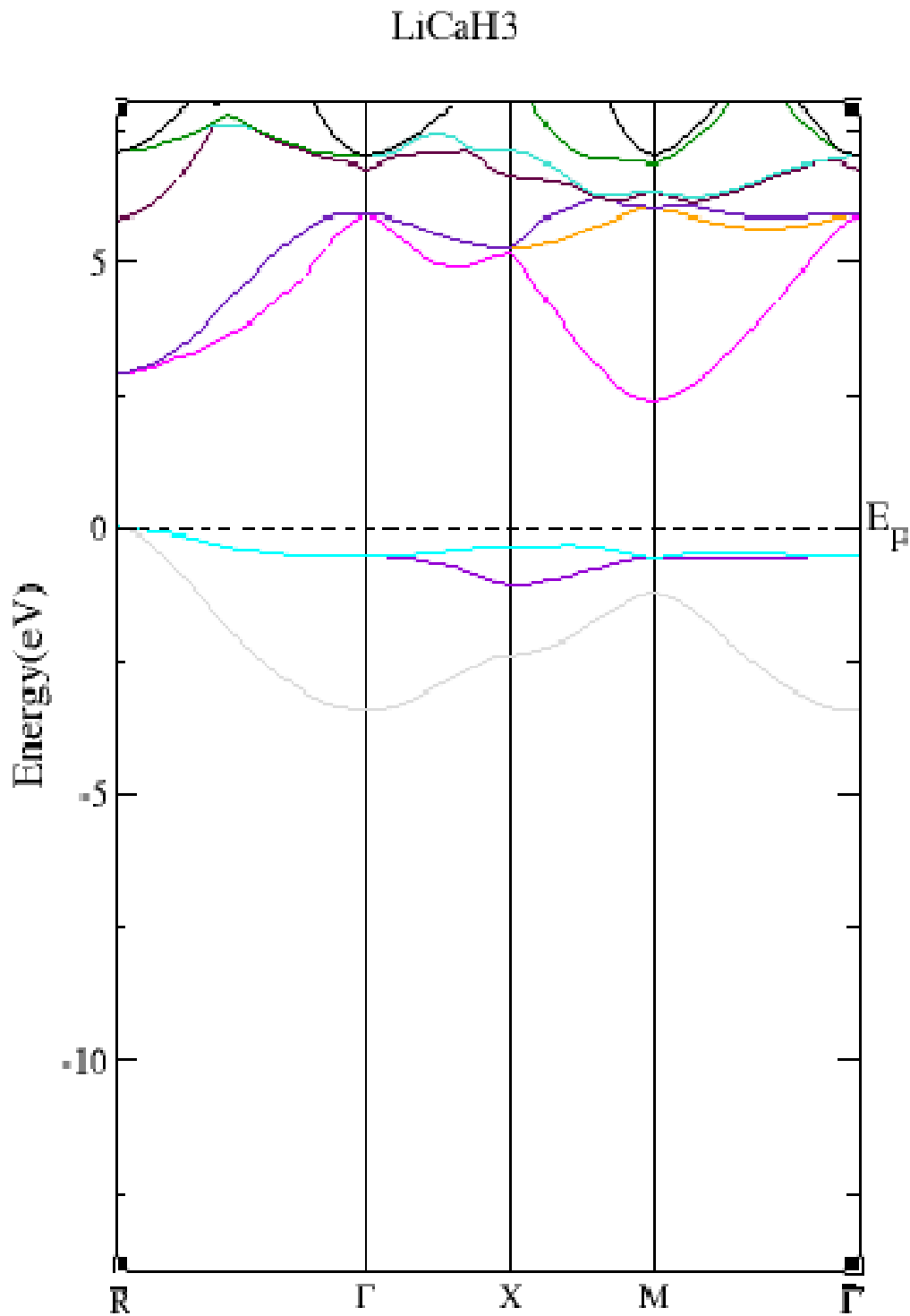


Fig. IV.7. Structures de bande de pérovskite cubique LiCaH3 en utilisant l'approximation GGA-PBE.

Les structures des bandes de KCaH_3 et LiCaH_3 montre une séparation claire entre la bande de valence et la bande de conduction, ce qui est typique des matériaux semi-conducteurs. Les deux extrémités des bande valences et conduction se trouvent dans des points de haut symétries différentes ce qui signifie que le caractère semi-conducteur et de nature indirect pour les deux composés.

❖ KCaH_3 :

- Gap indirect de 1.2 eV ($\Gamma \rightarrow X$).

❖ LiCaH_3 :

- Gap indirect de 1.5 eV ($\Gamma \rightarrow M$).

❖ Interprétation :

- Les gaps indirects réduisent les recombinaisons électroniques, idéal pour les semi-conducteurs.
- L'écart entre KCaH_3 et LiCaH_3 reflète l'influence du rayon ionique sur la dispersion des bandes.

IV.5.2 Densité d'états:

La densité d'états électronique (**Density Of States « DOS »**) est l'une des propriétés électroniques les plus intéressantes en physique du solide. Elle peut être considérée comme un moyen pour comprendre la structure de la bande.

La détermination des spectres de densité d'états totale et partielle nous permet de :

- Mieux déchiffrer la structure de bande.
- Savoir la nature et les états responsables des liaisons.
- Déterminer le type d'hybridation.
- Définir le caractère prédominant pour chaque région. [13].

Les densités d'états partielles (PDOS) sont calculées à l'équilibre, avec l'approximation GGA-PBE. Les tracés des courbes PDOS de nos matériaux étudiés ABH_3 ($A = \text{K, Li}$; $B = \text{Ca}$) sont illustrés sur les figures (IV.8 , IV.9). L'énergie du niveau de Fermi (E_F) est indiquée par une ligne verticale discontinue située à 0.0 eV.

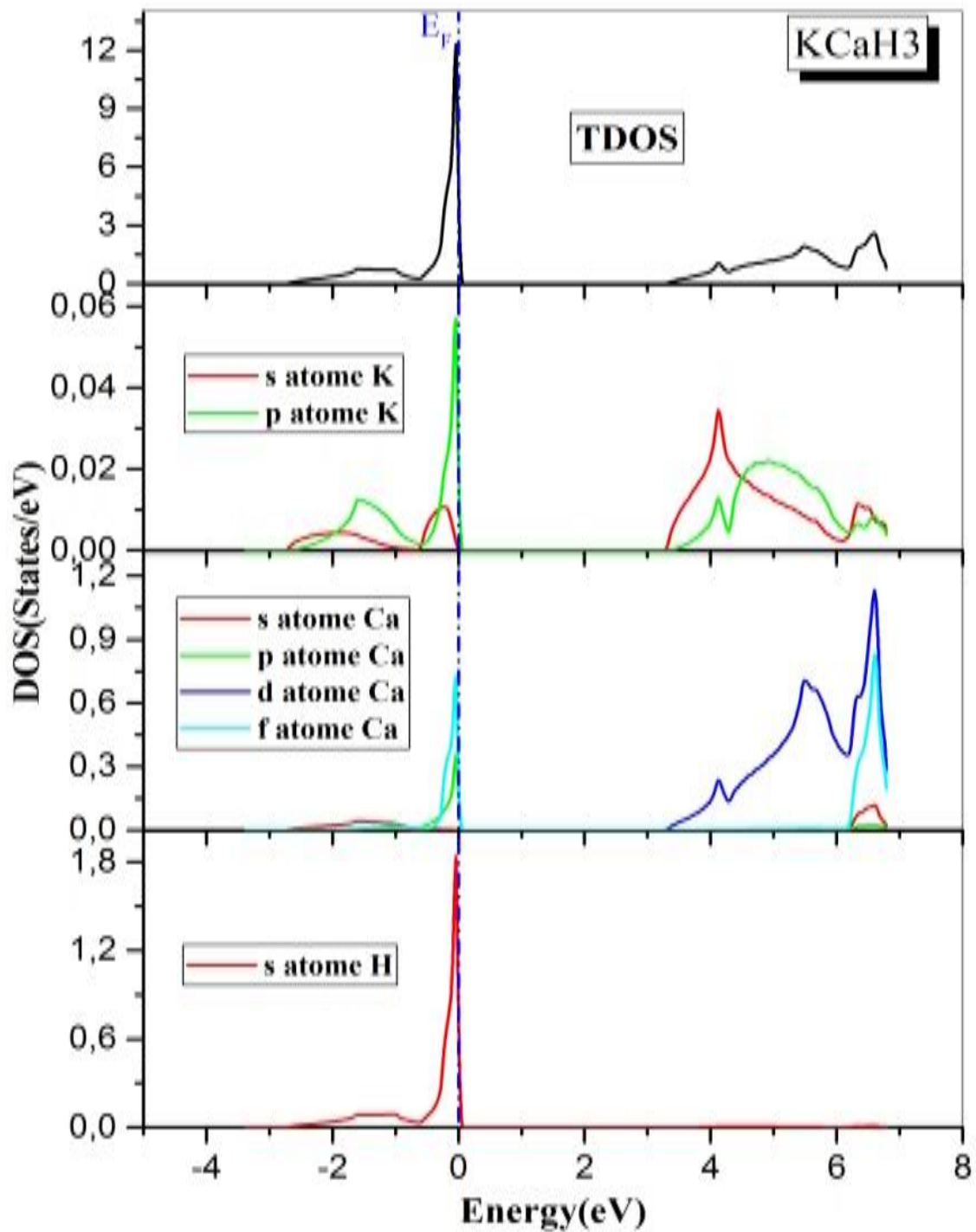


Fig. IV.8. . les densités d'état totales et partielles (TDOS,PDOS) du composé KCaH3 en utilisant l'approximation GGA-PBE.

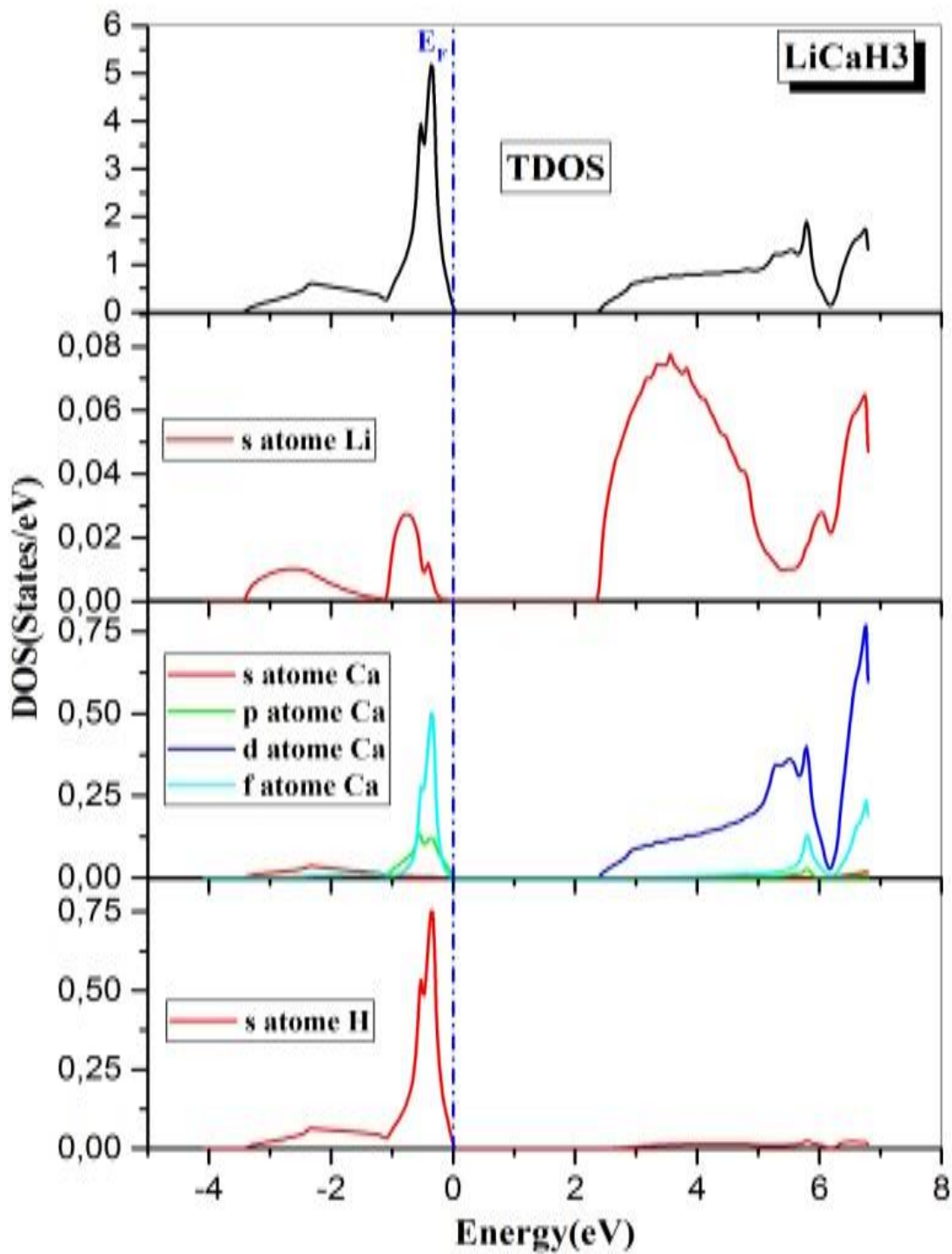


Fig. IV.9. . les densités d'état totales et partielles (TDOS,PDOS) du composé LiCaH₃ en utilisant l'approximation GGA-PBE.

Les états électroniques près du niveau de Fermi sont principalement dominés par les orbitales s et p des atomes de K (ou Li) et H, ainsi que par les orbitales d de l'atome de Ca. Cependant, le calcium ne contribue pas à un comportement magnétique, car ses orbitales d sont pleines ou moins actives dans les interactions magnétiques. L'hybridation entre les orbitales s et p des atomes de K (ou Li) et H joue un rôle clé dans la formation des bandes de valence et de conduction. Cependant, cette hybridation conduit un comportement semi-conducteur des deux composés.

❖ États dominants :

- Orbitales s/p de K/Li et H près de E_F .
- Faible contribution des orbitales d du Ca (configuration $3d^0$).

❖ Hybridation sp :

- Pic à -3 eV \rightarrow Liaisons fortes entre A (K/Li) et H.

❖ Interprétation :

- Absence de magnétisme (pas d'électrons non appariés).
- Comportement semi-conducteur confirmé par la séparation nette valence/conduction

-

IV.6 des Propriétés Mécaniques

Pour calculer les paramètres élastiques et mécaniques, nous avons utilisé la méthode établie par Mehl [14], qui est basée sur la déformation élastique, et les constantes élastiques C_{ij} décrivent la réponse du cristal aux forces externes. Les C_{ij} sont calculées à partir de l'énergie totale en fonction des déformations ϵ_i en utilisant [15] :

. Les C_{ij} sont des coefficients de proportionnalité qui relie les déformations (ϵ_i) au contraintes subies (σ_i), $\sigma_i = C_{ij}\epsilon_i$:

$$(\sigma_i) = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \text{ et } (\epsilon_i) = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \frac{1}{2}\epsilon_6 & \frac{1}{2}\epsilon_5 \\ \frac{1}{2}\epsilon_6 & \epsilon_2 & \frac{1}{2}\epsilon_4 \\ \frac{1}{2}\epsilon_5 & \frac{1}{2}\epsilon_4 & \epsilon_3 \end{pmatrix} \quad (\text{IV. 4})$$

Il y a 21 constantes élastiques C_{ij} indépendantes, mais la symétrie du Cubique, réduisent ce nombre à trois constantes élastiques seulement (C_{11} , C_{12} et C_{44}) pour le cubique.

La détermination des constantes élastiques exige la connaissance de la courbure de l'énergie en fonction de la contrainte pour des déformations choisies de la cellule unité.

Les formules et la procédure de calcul des constantes élastiques sont données et discutées dans la référence [18].

Les constantes élastiques C_{ij} sont déterminées par les calculs de premier principe pour nos matériaux, par conséquent il est important d'évaluer le module de cisaillement. Dans ce cas, on applique les approximations de Voigt-Reuss-Hill [19, 20, 21] et le module de cisaillement est calculé par la formule suivante :

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

Avec :

- G_V : Le module de cisaillement calculé par la méthode de Voigt
- G_R : Le module de cisaillement calculé par la méthode de Reuss

Les Modules G_V et G_R ainsi que le module de compressibilité B_V et B_R pour les cristaux cubiques sont définis comme suit :

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (IV.6)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (IV.7)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \quad (IV.8)$$

Nous avons aussi calculé le module de Young (E), le rapport de poisson (ν) et l'anisotropie lesquels sont fréquemment calculés pour les matériaux étudiés ABH_3 ($A = K, Li$; $B = Ca$) afin d'examiner leurs dureté. Ces quantités sont en rapport avec le

module de compressibilité B_0 et le module de cisaillement G par les équations suivantes [22]:

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

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (IV.10)$$

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

Les valeurs calculées des constantes élastiques et les modules élastiques des matériaux étudiés ABH_3 ($A = K, Li$; $B = Ca$) (G, E, ν et A) par l'approximation (GGA) sont regroupés dans le Tableau (IV.2) pour nos composés.

Composés	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	A
KCaH3	120	45	30	70	28	75	0.31	0.80
LiCaH3	150	35	40	73	35	90	0.28	1.14

Tableau(IV.2): Les valeurs des constantes élastiques C_{ij} (GPa) et des modules élastiques des poly-cristallins (module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), rapport de poisson ν et coefficient d'anisotrope) pour les composés ABH_3 ($A = K, Li$; $B = Ca$)

Suivant les critères de stabilité formulée par M.Born et K.Huang [16,17], ces critères sont définis comme suit $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} > C_{12}$, $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ pour les structures cubiques, nous constatons d'après le tableau (IV.1) que nos composés sont élastiquement stables dans des conditions ambiantes. Puisque les constantes élastiques dépendent fortement de la valeur du module de compressibilité et que le calcul de ce dernier est très proche de la valeur déterminée par l'équation d'état, ceci implique que notre méthode donne de bons résultats. Nous essayons maintenant de donner plus de détails sur la nature ductile ou fragile de ces composés. Les comportements de ductilité et de fragilité de matériaux peuvent être expliqués à partir de la relation proposée Par Pugh [23]. Cette relation empirique relie les propriétés plastiques des matériaux avec leurs modules élastiques. Le module de cisaillement G représente la résistance à la

déformation plastique, tandis que le module de compressibilité B représente la résistance de la fracture LiCaH_3 est légèrement moins compressible que KCaH_3 (B plus élevé), dû à la taille plus petite de Li^+ qui renforce la liaison. La valeur élevée du rapport B/G correspond à la ductilité, l'inverse correspond à la fragilité. La valeur critique qui sépare la ductilité et la fragilité est environ 1.75 ; si le rapport B/G est supérieur à 1.75 le matériau se comporte de manière ductile et si le rapport est inférieur à 1.75 le matériau se comporte de manière fragile. Le rapport de B/G de nos matériaux est $2.5 > 1.75$ pour KCaH_3 et $2.085 > 1.75$ pour LiCaH_3 peuvent être classés comme matériaux ductiles,

La valeur des constantes élastique unidirectionnelle C_{11} , qui est liée à la compression unidirectionnelle le long des principales directions cristallographiques, est très supérieure à celle de C_{44} , dans ce contexte, il est à noter que le module de compressibilité et de module d'Young élevée, suggérant une forte incompressibilité pour ces composés. Principalement, la valeur typique du rapport de Poisson(ν) pour les matériaux ioniques est de 0,25 [24]. Les valeurs calculées du coefficient de Poisson pour les composés sont plus de 0,25

$$\nu = 0.31 > 0.25 \text{ pour } \text{KCaH}_3 \rightarrow \text{ductilité.}$$

$$\nu = 0.28 > 0.25 \text{ pour } \text{LiCaH}_3 \rightarrow \text{transition ductile}$$

Les valeurs calculées du coefficient d'anisotrope de nos composés obtenu à partir de l'approximation GGA sont donnés dans le Tableau (IV.2). Pour un cristal isotrope le facteur A doit être égal à 1, tandis que toute valeur plus petite ou plus grande que l'unité est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal [25].

KCaH_3 ($A = 0.8$) : Anisotrope (déformations directionnelles).

LiCaH_3 ($A = 1.14$) : Légère anisotropie inverse.

Application Potentiel :

- LiCaH_3 : Bon candidat pour le stockage d'hydrogène ou les céramiques structurales

(B et G élevés).

- KCaH_3 : Intéressant pour les applications flexibles (ductilité).

Référence:

- [1] 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
- [2] D. Singh., Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Vienna University of Technology, Vienna (2001).
- [4] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1 133 (1965).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [6] Mémoire de Master Etude les propriété physique des composés CrS, CrSe, et CrTe par la Méthode FP-LAPW Présenté par Melle ELAHMAR Amina Juin 2015
- [7] Thèse Doctorat The effect of Mn and Co doping on the physical properties of chalcogenides compounds présenté par NAKOL Zakia
- [8] 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.
- [9] X.L. Wang. Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors. Physical review letters, 2008, vol. 100, no 15, p. 156404.
- [10] BENSTAALI WISSAM, Thèse de Doctorat « Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition», Université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem Faculté des Sciences et de la Technologie, 2014.
- [11] N. Chamel. Band structure effects for dripped neutrons in neutron star crust. Nuclear Physics A, 2005, vol. 747, no 1, p. 109-128.
- [12] W. Setyawan, S. Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. Computational materials science, 2010, vol. 49, no 2, p. 299-312.
- [13] Thèse de Doctorat Intitulée « Etude théorique des matériaux destinés à l'énergie renouvelable. » Présentée par :BOURACHID Imad 2022/2023
- [14]: M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, Phys. Rev. B 41 (15), 10311 (1990).
- [15]: H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak, and M. Rabah, Physica Status Solidi B 246, 1580–1586 (2009).
- [16] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

- [17] J.P. Perdew, S. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533.
- [18] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak and M. Rabah. *Phys. Status Solidi B* 246, No. 7, (2009) 1580–1586.
- [19] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, édité par Taubner, Leipzig (1929).
- [20] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.*, 9, (1929) 49.
- [21] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London*, 65, (1952) 350.
- [22] H. Rached, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata, H. Ali, B. Reshak, *Physica B, Condens. Matter* 405 (2010) 3515–3519.
- [23] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, (1954) 823-843.
- [24] J. Haines, J.M. Léger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1.
- [25] Z. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 32 (2014) 345–350.

Chapitre V: Conclusion

➤ Conclusion

Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, Magnétiques et propriétés de stockage de l'hydrogène de l' ABH_3 ($A = K, Li$; $B=Ca$). en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Selon leurs caractéristiques structurales, ces hydrures sont cubiques, et pour l' ABH_3 ($A = K, Li$; $B= Ca$), leurs constantes de réseau sont respectivement de 4.479 Å, 4.298 Å.

Dans ce travail nous avons aussi calculé les constantes élastiques C_{ij} en utilisant la technique de l'énergie en fonction de la contrainte à volume conservés dans la phase la plus stable de chaque composé. A partir de ces constantes, nous avons aussi calculé les modules élastiques des matériaux poly-cristallins tels que le module de cisaillement (G), le module de Young (E) et le rapport de poisson (ν).

Nous avons constaté suivant les critères de stabilités que nos composés sont stables contre toute déformation élastique.

D'après des propriétés électriques similaires, les hydrures étudiés sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites indirectes pour ABH_3 ($A = K, Li$; $B=Ca$). Le caractère semi-conducteur de ces hydrures a également été révélé par les PDOS et TDOS et en fait des candidats potentiels pour des applications dans l'électronique traditionnelle, où les matériaux semi-conducteurs sont largement utilisés (par exemple, dans les transistors, les diodes, etc.) et dans les systèmes de stockage de l'hydrogène, pour le raffinage du pétrole, les produits pharmaceutiques et la purification du verre.