

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# THESE DE DOCTORAT

Présentée par : **DJEBARI Malika**

Spécialité : Physique

Option : Sciences des Matériaux

Intitulée

**Etude de premier principe de la structure électronique des  
hydrures des métaux et des pérovskites sous haute pression**

Soutenue le .../.../2018

Devant le jury composé de :

**Président :**

Mme. KACIMI Salima

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

**Examineurs :**

Mr. MERABET Boualem

MCA. (Université de Mascara)

Mr. DAHANI Ameer

MCA. (Université de Saida)

**Directeur de thèse :**

Mr. ZAOUI Ali

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

***Je dédie ce travail :***

*À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre,,,*

*À cette source de tendresse, de patience et de générosité,,,*

***À ma mère !***

*Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

***A mon cher père, aucune dédicace ne serait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eus pour vous.***

***A mon très cher enfant Benaicha Imed***

*Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Je t'exprime à travers ce travail mes sentiments d'amour.*

***A ma très chère sœur Khadidja***

*Merci pour la joie que tu me procures et merci infiniment pour tes précieux conseils et ton aide à la réalisation de ce travail.*

*Puisse Dieu le tout puissant jouir votre vie, vous combler d'avantage, t'apporter le bonheur, et t'aider à réaliser tous tes vœux.*

*A mes très chers frères **Mourad, Tahar et Aziz,**  
les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement,  
l'amour et l'affection que je porte pour vous mes fidèles  
accompagnants dans les moments les plus  
délicats de cette vie mystérieuse.*

*A ma belle sœur **Fadila** et sa petite princesse **Bohra** je vous  
souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de réussite.*

*A la mémoire de mes grands parents.*

*A mon beau frère **Tayeb** et ma belle sœur **Louiza** et ses enfants  
**Yani et Lilia** je vous dédie ce travaille avec tous mes vœux de  
bonheur, de santé et de prospérité.*

*A tous les membres de ma famille, petits et grands : veuillez trouver  
dans ce modeste travail l'expression de mon affection.*

*A mes très chère amies **K.Belkacem et A.Elahmer***

*A tous mes amis*

*A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer .....*

***Djebari. Malika***

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux de l'Université de Sidi Bel Abbes, sous la direction du Professeur **Ali ZAOU**, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je voudrais tout d'abord remercier **Allah**, le tout puissant, le miséricordieux, de m'avoir donné la santé et de m'avoir guidé pour l'accomplissement de ce travail.

Je tiens tout particulièrement à exprimer mon immense gratitude au professeur **Ali ZAOU** mon directeur de thèse, qui a supervisé ce travail de recherche dont il est l'initiateur qui a guidé ma recherche pendant deux années avec beaucoup de présence et de disponibilité. Il a mis à mon service ses multiples compétences, son savoir et sa grande patience, et son éternelle bonne humeur. J'ai été extrêmement chanceuse d'avoir un superviseur qui s'est soucié beaucoup de mon travail et aussi à moi-même, et qui a répondu à mes questions assez rapidement. Je voudrais également le remercier pour son empathie et son grand sens de l'humour. J'offre mes sincères remerciements à sa famille pour leur acceptation et leur patience lors des discussions que j'ai eues avec lui sur les travaux de recherche et la préparation de la thèse. En témoignage de mon profond sentiment de respect, je ne trouve pas assez de mots pour exprimer ce que je ressens d'estime et de reconnaissance que Je tiens à lui présenter.

Ma profonde gratitude et mes sincères remerciements s'adressent particulièrement au professeur **salima KACIMI** Qui me fait l'honneur

*d'accepter de présider le jury de cette thèse. Il m'est particulièrement agréable de lui exprimer toute ma gratitude pour les conseils et les encouragements et je suis très reconnaissante de m'avoir orientée tout au long de ce travail et de m'avoir encouragé sans relâche. Je la remercie pour toute l'attention et la compréhension dont elle a fait preuve.*

*Je tiens à remercier Mr. **Rachid BAGHDAD** professeur à l'Université de Tiaret, Mme. **Samia AIT ABDERRAHMANE** Maître de conférences à l'Université de Sidi Bel Abbès, Mr **AMEUR DAHLANI** Maître de conférences à l'Université de Saïda et Mr **Boualem MERABET** Maître de conférences à l'Université de Mascara, d'avoir acceptés d'examiner ce travail et me fait l'honneur de participer au jury.*

*Je remercie également Mr. **Mostefa Djermouni** Maître de conférences au centre universitaire de Relizane pour sa générosité scientifique et sa présence. Ainsi, je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (**LPCM**) de l'Université de Sidi Bel Abbès.*

*Ma reconnaissance va à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail doctoral : ma famille. La période de préparation de cette thèse a été parfois un moment difficile pour mes proches. Elle est très preneuse de temps ! Et j'avoue que je n'ai pas consacré le temps qu'ils le méritent. J'ai pu compter sur l'aide de mes parents, ma sœur, mes frères et ma belle sœur. Ils ont toujours cru en moi et j'espère être toujours à leur hauteur. Un remerciement spécial pour mon père, ma mère et ma très chère sœur, que sans eux, je*

*n'aurai jamais eu l'opportunité de continuer mes études et effectuer cette thèse.*

*Merci...*

# Table de Matière

<b>Introduction générale</b> .....	<b>01</b>
Bibliographie .....	06
<b>Méthode &amp; concepts</b> .....	<b>07</b>
I. 1. Introduction .....	08
I. 2. Résolution de l'équation de Schrödinger (procédure classique).....	09
I. 2. 1. Identification des différentes contributions présentes dans l'Hamiltonien .....	09
I. 2. 2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	11
I. 2. 3. Principe variationnel.....	11
I. 3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	12
I. 3. 1. La densité électronique .....	12
I. 3. 2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn : $E = E[\rho]$ .....	13
I. 3. 3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : Principe variationnel .....	16
I. 3. 4. Equations de Kohn-Sham .....	16
I. 4. Traitement de l'échange et de la corrélation .....	22
I. 4. 1. Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn .....	22
I. 4. 2. Trous d'échange et de corrélation .....	22
I. 4. 3. L'Approximation de la Densité locale (LDA).....	23
I. 4. 4. L'Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	23
I. 5. La DFT+U .....	23
I. 6. La self-Consistance dans les calculs de la DFT .....	26
I. 7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	28
I. 7. 1. Introduction .....	28
I. 7. 2. Caractéristiques générales de la méthode FLAPW .....	28
I. 7. 3. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	30
I. 7. 4. Les bases de (FP-LAPW) .....	32
I. 7. 5. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ .....	33
I. 7. 6. Les fonctions radiales non relativistes.....	33
I. 8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW).....	34
I. 8. 1. Les fenêtres d'énergies multiples .....	34

---

I. 8. 2. Développement en orbital local.....	35
I. 9. Code Wien2k .....	36
I. 9. 1. L'initialisation .....	36
I. 9. 2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant) .....	36
Bibliographies .....	38
<b>II. Résultats &amp; discussions .....</b>	<b>40</b>
<b>IIA. Etude de premier principe de la structure électronique de l'hydrure PtH sous haute pression .....</b>	<b>40</b>
IIA. 1. Introduction .....	40
IIA. 2. Outils de calcul.....	41
IIA. 3. Les propriétés structurales et les transitions de phases du composé PtH .....	44
IIA. 4. Les propriétés électroniques du composé PtH .....	49
IIA. 4. 1. <i>Les structures de bandes et les surfaces de Fermi</i> .....	49
IIA. 4. 2. <i>Les densités d'états et les densités de charge</i> .....	51
IIA. 5. Conclusion.....	54
Bibliographies .....	55
<b>IIB. La structure électronique et magnétique des pérovskites <math>M\text{CoO}_3</math> (M = Bi, La) sous haute pression à partir des calculs <i>ab-initio</i> .....</b>	<b>57</b>
IIB. 1. Introduction .....	57
IIB. 2. Outils de calcul .....	58
IIB. 3. La stabilité de la phase magnétique.....	59
IIB. 4. Les propriétés structurales des composés $M\text{CoO}_3$ (M=Bi, La) .....	63
IIB. 5. Les structures de bandes .....	68
IIB. 6. Les densités d'états et les moments magnétiques.....	71
IIB. 7. Conclusion .....	75
Bibliographies .....	76
<b>Conclusions &amp; Perspectives .....</b>	<b>78</b>



---

## Liste des Tableaux

---

### CHAPITRE II: Résultats & Discussions

---

#### Partie A. Etude de premier principes de la structure électronique de l'hydrure PtH sous haute pression

**Tableau 1** : Les différents paramètres d'entrées utilisés dans nos calculs.....42

**Tableau 2.** Les paramètres de réseau  $a$  et  $c$ , les modules de compressibilité ..... 45 et leurs premières dérivées du composé PtN dans Les trois structures, cubique, hexagonale et tétragonale, calculés par la GGA et comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

#### Partie B. La structure électronique et magnétique des pérovskites $M\text{CoO}_3$ ( $M = \text{Bi}, \text{La}$ ) sous haute pression à partir des calculs *ab-initio*

**Tableau 1:** Les constantes de réseaux optimisées et les positions atomiques.....65 de la tétragonale-AFM-C  $\text{BiCoO}_3$  comparées aux données théoriques et expérimentales (les valeurs en caractère gras sont en bon accord avec les données expérimentales).

**Tableau 2:** Les constantes du réseau optimisées et les positions atomiques.....65 du composé rhomboédrique  $\text{LaCoO}_3$  à l'état non magnétique (NM) comparées aux données théoriques et expérimentales (les valeurs en gras sont en bon accord avec les données expérimentales).

**Tableau 3:** Les résultats calculés de la taille du gap ( $E_g$ ) et du moment.....68 magnétique par l'atome Co, pour les matériaux BCO et LCO (Les valeurs en gras sont en bon accord avec les données expérimentales)

## Liste des Figures

### CHAPITRE I: Méthodes & Concepts

<b>Figure 1.</b> Passage d'un problème de (N noyaux + M électrons) à un problème à N électrons....	<b>10</b>
<b>Figure 2.</b> Définition de la densité électronique (représentation schématique).....	<b>13</b>
<b>Figure 3.</b> Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	<b>14</b>
<b>Figure 4.</b> Second théorème de Hohenberg et Kohn.....	<b>14</b>
<b>Figure 5.</b> Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problème.....	<b>19</b>
à N électrons indépendants.	
<b>Figure 6.</b> Représentation schématique de l'effet de (a) l'échange et de (b) la corrélation.....	<b>21</b>
<b>Figure 7.</b> Forme du trou d'échange et corrélation (a) et son approximation locale (b) .....	<b>21</b>
<b>Figure 8.</b> Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle.....	<b>27</b>
<b>Figure 9.</b> Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin) .....	<b>29</b>
<b>Figure 10.</b> Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques.....	<b>30</b>
et en région interstitielle.	
<b>Figure 11.</b> Les fenêtres d'énergie multiple.....	<b>35</b>
<b>Figure 12 :</b> L'organigramme du code WIEN.....	<b>37</b>

### CHAPITRE II: Résultats & Discussions

#### Partie A. Etude de premier principes de la structure électronique de l'hydrure PtH sous haute pression

<b>Figure 1.</b> Les structures prédites à haute pression du composé PtH.....	<b>43</b>
<b>Figure 2.</b> L'énergie totale calculée en fonction du volume du composé PtH.....	<b>46</b>
dans les phases cubique, tétragonale et hexagonale.	
<b>Figure 3.</b> Comparaison des enthalpies des phases cubique, tétragonale et hexagonale.....	<b>48</b>
du composé PtH.	
<b>Figure 4. (a)</b> Structure de bandes électronique, <b>(b)</b> Surface de Fermi du composé.....	<b>50</b>
<i>hcp</i> -PtH, <b>(c)</b> Structure de bandes électronique, <b>(d)</b> Surface de Fermi du composé <i>fcc</i> -PtH.	
<b>Figure 5.</b> Les densités d'états électroniques des composés <i>hcp</i> -PtH et <i>fcc</i> -PtH .....	<b>52</b>
calculées par la GGA.	

**Figure 6.** Les densités de charges électroniques des composés *hcp*-PtH en haut et .....53  
*fcc*-PtH en bas calculées par la GGA.

**Partie B. La structure électronique et magnétique des pérovskites  $M\text{CoO}_3$  ( $M = \text{Bi, La}$ )  
sous haute pression à partir des calculs *ab-initio***

**Figure 1:** Stabilité magnétique: (a) Les énergies des différentes configurations de spin .....60  
de  $\text{BiCoO}_3$  relative au cas non magnétique; (b) La structure cristalline tétragonale AFM-C; (c)  
La variation des énergies des différentes configurations de spin de  $\text{LaCoO}_3$  en utilisant LSDA+ $U$   
( $U = 6$  eV).

**Figure 2:** Les courbes du moment de spin fixe (FSM) pour (a)  $\text{LaCoO}_3$  et .....62  
(b)  $\text{BiCoO}_3$  ( $U_{\text{eff}}$  varie de 0 à 7eV) obtenues par les calculs LSDA+ $U$ ; (c) la cellule unitaire  
rhomboédrique; (d) La variation de moment magnétique (MM) de l'ion Co en fonction de  $U_{\text{eff}}$   
pour les composés  $\text{LaCoO}_3$  et  $\text{BiCoO}_3$ .

**Figure 3:** La variation de l'énergie totale en fonction de volume calculée.....64  
par LSDA+ $U$  ( $U = 0$  et 6 eV).

**Figure 4:** (a) La variation de  $z_{\text{Co}}$ ,  $z_{\text{O1}}$  et  $z_{\text{O2}}$  en fonction de  $U_{\text{eff}}$ , (b) .....66  
La variation du volume et  $c/a$  en fonction de  $U_{\text{eff}}$ , (c) La variation de  $a$  et  $c$  en fonction de  $U_{\text{eff}}$  du  
composé  $\text{BiCoO}_3$ .

**Figure 5:** (a) La variation de la valeur  $a$  et  $\alpha$  en fonction de  $U_{\text{eff}}$  pour .....67  
le composé  $\text{LaCoO}_3$ , (b) La variation du paramètre interne  $z$  en fonction de la valeur de  $U_{\text{eff}}$  pour  
le  $\text{LaCoO}_3$ .

**Figure 6:** Les structures de bande de Bi/LaCoO<sub>3</sub> en utilisant  $U_{\text{eff}} = 0$  et 6.....69

**Figure 7:** (a) La variation de la bande interdite et du moment magnétique .....70  
de spin de  $\text{BiCoO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$  dans la structure tétragonale, avec différentes valeurs de  $U_{\text{eff}}$   
comparées aux données expérimentales, (b) La variation de la bande interdite de  $\text{LaCoO}_3$  et de  
 $\text{BiCoO}_3$  dans la structure rhomboédrique, avec différentes valeurs  $U_{\text{eff}}$  en comparant avec des  
données expérimentales.

**Figure 8:** La densité d'états totale et partielle des deux composés tétragonaux AFM-C .....72  
 $\text{Bi/LaCoO}_3$  obtenue par l'approche LSDA+ $U$  ( $U = 6$  eV).

**Figure 9:** La densité d'états totale et partielle des deux composés rhomboédriques NM .....73  
 $\text{Bi/LaCoO}_3$  obtenue par l'approche LSDA+ $U$  ( $U = 6$  eV).

# *Introduction générale*

## Introduction générale

Comprendre comment les matériaux se comportent, et pourquoi ils se différencient dans les propriétés, était seulement possible avec la compréhension atomistique à travers la mécanique quantique, qui a d'abord expliqué les atomes puis les solides. La combinaison de la physique, la chimie, et l'accent mis sur la relation entre les propriétés d'un matériau et sa microstructure est le domaine de la science des matériaux. Le développement de cette science a permis de concevoir des matériaux et a fourni une base de connaissances pour de multiples applications.

Le développement de nouvelles technologies repose presque toujours sur l'utilisation de nouveaux matériaux disponibles. Ces nouvelles technologies sont à leur tour à la base de nouvelles industries, qui créent de meilleures conditions de vie. Dans ce cadre, lors de l'étude des matériaux qui peuvent conduire à des applications innovantes, la communauté scientifique a la possibilité et même la responsabilité d'orienter ses travaux à l'objectif d'améliorer la qualité de vie plutôt que de suivre simplement la curiosité scientifique.

Plusieurs phénomènes importants peuvent se manifester loin de l'état d'équilibre sous l'effet bien sûr de plusieurs contraintes de l'extérieur comme la température, le champ magnétique, champ électrique et la haute pression. Cette dernière a montré son efficacité au cours du temps via les différents phénomènes importants obtenus.

La recherche sous haute pression a progressé rapidement au cours des dernières décennies, grâce au développement concerté de divers dispositifs de pression et de la technologie de recherche. Les découvertes récentes en physique de la matière condensée à haute pression comprennent divers phénomènes intéressants, on citera comme exemple, la métallisation de l'hydrogène, les supraconducteurs à haute température critique  $T_C$ , le poly-amorphisme et les métaux exotiques.

La haute pression est une science dictée par la technologie. L'étude traditionnelle à haute pression nous permettra d'étudier et comprendre le comportement des matériaux loin de l'équilibre pour obtenir des résultats révolutionnaires. Pour la physique fondamentale, la pression est un facteur puissant et étendu pour ajuster simultanément toutes les propriétés structurales,

électroniques, magnétiques, optiques et élastiques, fournissant ainsi des tests critiques pour les hypothèses et les théories reliant ces propriétés.

L'impact de la dimension de la pression s'est rapidement étendu à un vaste domaine des sciences physiques. Il ne sera pas possible d'avoir une couverture complète de tous les matériaux. Dans cette thèse, nous nous concentrerons sur les avancées de deux types de matériaux, les hydrures et les pérovskites qui présentent de grands potentiels et des développements récents.

Ces deux exemples montrent clairement l'impact universel de la pression sur un large éventail de sciences physiques multidisciplinaires. Donc, la pression est utilisée pour la découverte de nouveaux phénomènes et de nouveaux records. Par exemple, les récentes informations sur le record de la haute température supraconductrice (203 K) dans le sulfure d'hydrogène à haute pression <sup>[1]</sup> ont suscité un vif intérêt de la communauté des chercheurs supraconducteurs. Pour la science des matériaux, les propriétés extrêmement utiles, telles que les matériaux de très haute dureté <sup>[2, 3]</sup>, à hautes pressions peuvent souvent être conservées aux conditions ambiantes pour des applications envisagées. Donc, les connaissances acquises à des pressions élevées peuvent souvent être utilisées pour la synthèse à pression ambiante avec une physique alternative. La recherche à haute pression est essentielle pour comprendre leurs structures et processus internes. Avec le développement rapide et l'intégration des outils à haute pression, nous pouvons nous converger à des progrès fascinants dans chaque discipline individuelle.

Les métaux de transition, en particulier les métaux nobles ont été au centre des préoccupations scientifiques à cause de leurs propriétés physiques nouvelles et leurs applications technologiques importantes. Par exemple, l'Osmium est connu pour être le métal le plus dense et le plus rigide parmi les métaux de transition, ayant un très grand module de compression (395-462 GPa) <sup>[4, 5]</sup> comparable à celui du diamant, alors que le Platine est utilisé comme norme de pression, joints ou électrodes en expériences de cellule à enclume de diamant <sup>[6]</sup>.

Les métaux nobles subissent des transitions de phase jusqu'aux pressions très élevées <sup>[7]</sup>. De plus, ils sont chimiquement très inertes, résistants à la formation de composés avec d'autres éléments (Pt ne forme de composés qu'avec des halogènes, oxydes et chalcogénures) <sup>[8]</sup>.

Toute cette simplicité structurale, la stabilité et l'inertie chimique rendent les métaux nobles très uniques pour la recherche scientifique.

Les métaux de transition forment facilement des hydrures  $MH_2$  ( $M=Sc, Y, Ti, Zr, Hf, \dots$ ) [9] dans des conditions ambiantes. Cependant, la réaction des métaux nobles avec l'hydrogène est défavorable chimiquement, et donc trouver ces hydrures est rare à la pression ambiante. Donc, la haute pression est capable de produire une forte augmentation du potentiel chimique de l'hydrogène, dont la réaction avec les métaux nobles pourrait devenir réalisable. Des expériences antérieures ont indiquées que la haute pression permet de synthétiser des hydrures de Rh, Pd et Pt [10, 11]. Degtyareva et al. [12] ont spéculé que la formation de PtH sous haute pression pourrait expliquer certaines des observations rapportées par la Ref. [13], et ils ont fourni des preuves indirectes pour soutenir l'hypothèse de la formation de PtH.

La confirmation de la formation de PtH supraconducteur à haute pression modifierait l'interprétation des données d'Eremets et al. [13]. Dans cette nouvelle interprétation, ces expériences auront conduit à la découverte de PtH supraconducteur sous pression et d'une nouvelle phase isolante de  $SiH_4$ . En effet, Degtyareva et al. [12] ont suggéré que la libération d'hydrogène à partir de  $SiH_4$  à haute pression pourrait être utile dans la synthèse des hydrures métalliques.

L'étude de haute pression nous permette également d'assurer plusieurs couplages entre les propriétés tels que le magnétisme et la supraconductivité, le magnétisme et la ferroélectricité, ...etc. Donc, ce chemin offre la possibilité d'obtenir de nouveaux matériaux multifonctionnels. Il est connu que les matériaux multiferroïques qui possèdent à la fois la ferroélectricité et le magnétisme [14] sont actuellement étudiés intensivement en raison de leurs applications technologiques potentielles [15]. Dans la technologie des matériaux multifonctionnels, il est avantageux d'avoir une température critique élevée et une valeur élevée de polarisation spontanée simultanément. A cet effet, les matériaux pérovskites de formule générale  $ABO_3$  sont largement étudiés. La majorité des pérovskites ferroélectriques magnétiques connues contiennent des atomes de Bi ou de Pb au site  $A$ , et un atome de métal de transition ayant une orbitale  $d$  non rempli au site  $B$  [16]. Le cation  $A$  conduit à la ferroélectricité tandis que le cation  $B$  conduit au magnétisme [17]. Dans le même contexte, des composés tels que  $BiFeO_3$  [18] et  $PbVO_3$  [19] ont été synthétisés et présentent une grande polarisation spontanée ainsi que de grandes températures

critiques simultanément avec un ordre de spin antiferromagnétique au site  $B$  <sup>[17]</sup>. La modification chimique du site  $A$  de la structure  $ABO_3$  devrait affecter les propriétés ferroélectriques (FE). Kan et al. <sup>[20]</sup> ont montré qu'une réponse diélectrique améliorée est obtenue dans les composés  $BiFeO_3$  dans lesquels Bi est substitué par un élément de terres rares  $RE$  ( $RE = La, Sm, Gd, Dy, \text{etc.}$ ).

Dans cette thèse de doctorat, l'étude de haute pression a une double vocation, prédire de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques et assurer plusieurs couplages entre les propriétés. Elle est donc une voix prometteuse pour le développement en sciences des matériaux.

Pour réaliser tous ces objectifs nous avons utilisé une méthode *ab-initio* qui permet de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Parmi les méthodes *ab initio*, on distingue la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une méthode appropriée à la modélisation des solides. La DFT servira donc à explorer les propriétés de l'état fondamental des systèmes étudiés à température nulle.

Cette thèse de doctorat va s'articuler de la manière suivante :

Dans le chapitre I, nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée et à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes plane augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Dans le chapitre II, nous présenterons l'essentiel de ce travail de thèse avec le détail des résultats obtenus. La première partie de ce chapitre sera consacrée aux résultats concernant l'étude de la haute pression sur la structure électronique de l'hydrure PtH. Dans la seconde partie du chapitre, nous montrons l'influence de la taille des cations sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de  $MCoO_3$  ( $M = Bi, La$ ) dans les structures tétragonales et rhomboédriques en utilisant les calculs LSDA+ $U$ . Nous discutons également les effets du mécanisme de liaison sur les phénomènes de magnétisme et de la ferroélectricité dans ces systèmes.



## Références

- <sup>[1]</sup> A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov and S. I. Shylin; *Nature.*, **525**, 73-76 (2015).
- <sup>[2]</sup> Q. Huang, D. Yu, B. Xu, W. Hu, Y. Ma, Y. Wang, Z. Zhao, B. Wen, J. He, Z. Liu and Y. Tian; *Nature.*, **510**, 250-253 (2014).
- <sup>[3]</sup> T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue and H. Sumiya; Ultrahard polycrystalline diamond from graphite, *Nature.*, **421**, 599-600 (2003).
- <sup>[4]</sup> T. Kenichi; *Phys. Rev., B*, **70**, 012101 (2004).
- <sup>[5]</sup> H. Cynn, J. E. Klepeis, C. S. Yoo and D. A. Young; *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 135701 (2002).
- <sup>[6]</sup> N. C. Holmes, J. A. Moriarty, G. R. Gathers and W. J. Nellis; *J. Appl. Phys.*, **66**, 2962–2967 (1989).
- <sup>[7]</sup> M. Mahon, M. I. Nemes and R. J. Chem; *Soc. Rev.* **35**, 943–963 (2006).
- <sup>[8]</sup> E. Gregoryanz, C. Sanloup, M. Somayazulu, J. Badro, G. Fiquet, H. K. Mao and R. J. Hemley; *Nat. Mater.*, **3**, 294–297 (2004).
- <sup>[9]</sup> H. Smithson, C. A. Marianetti, D. Morgan, A. Van der Ven, A. Predith and G. Ceder; *Phys. Rev., B* **66**, 144107 (2002).
- <sup>[10]</sup> O. Degtyareva, J. E. Proctor, C. L. Guillaume, E. Gregoryanz and M. Hanfland; *Solid State Commun.*, **149**, 1583–1586 (2009).
- <sup>[11]</sup> T. Scheler, O. Degtyareva, M. Marques, C. L. Guillaume, J. E. Proctor, S. Evans and E. Gregoryanz; *Phys. Rev., B* **83**, 214106 (2011).
- <sup>[12]</sup> O. Degtyareva, J. E. Proctor, C. L. Guillaume, E. Gregoryanz, and M. Hanfland; *Solid State Commun.*, **149**, 1583 (2009).
- <sup>[13]</sup> M. I. Eremets, I. A. Trojan, S. A. Medvedev, J. S. Tse, and Y. Yao; *Science.*, **319**, 1506 (2008).
- <sup>[14]</sup> N. A. Hill; *J. Phys. Chem.*, **104**, 6694 (2000).
- <sup>[15]</sup> J. F. Scott; *Nat. Mat.*, **6**, 256 (2007).
- <sup>[16]</sup> S. Picozzi, K. Yamauchi, I. Sergienho, B. Sanyal, and E. Dagato; *J. Phys. Condens. Matter.*, **20**, 434208 (2008).
- <sup>[17]</sup> S. Kanungo and T. Saha-Dasgupta; *Phys. Rev., B* **83**, 104104 (2011).
- <sup>[18]</sup> A. A. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa, and M. Takano; *Chem. Mater.*, **17**, 269 (2005).

<sup>[19]</sup> J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe; *Phys. Rev., B*, **71**, 014113 (2005).

<sup>[20]</sup> D. Kan, L. Palova, V. Anbusathaiah, C. J. Cheng, S. Fujino, V. Nagarajan, K. M. Rabe, and I. Takeuchi; *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 1108 (2010).

# Chapitre I

## *Méthodes & Concepts*

## I.1. Introduction

La solution de l'équation de Schrödinger dans un système à plusieurs particules où siègent de fortes interactions entre électrons, n'est accessible qu'au prix de certaines approximations.

Au niveau des méthodes de premiers principes deux grandes écoles se rencontrent :

- ✓ Les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock, communes aux chimistes.
- ✓ Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), plus utilisées par les physiciens.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie ( $E$ ) et la fonction d'onde ( $\Psi$ ) d'un système quantique décrit par l'équation  $H\Psi = E\Psi$ , où  $H$  est l'opérateur Hamiltonien, représentant l'énergie totale du système. Dans le présent chapitre, les effets relativistes seront négligés et par conséquent l'équation de Dirac ne sera pas présentée.

Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donnée. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites.

La difficulté dans un calcul de premiers principes réside dans la forte interaction inter-électronique. Le déplacement d'un électron est corrélé à celui des autres électrons du système et pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental vrai ne pourra pas être exprimée comme un produit de fonctions d'onde d'électrons individuels. Cette dépendance de la fonction d'onde du système vis-à-vis des coordonnées de tous les électrons est à ce point complexe que seul le cas de l'atome d'hydrogène peut être traité de manière exacte.

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter des différents niveaux d'approximation nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes : L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste en la séparation des mouvements nucléaires et électroniques. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation "orbitale", qui en Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

Voici quelques symboles utilisés dans ce manuscrit.

T : énergie cinétique	V : énergie potentielle
V : potentiel coulombien	
$\hat{T}$ : opérateur cinétique	$\hat{V}$ : opérateur potentiel
H : opérateur hamiltonien	
$\Psi$ : fonction d'onde multiélectronique	$\varphi_i$ : fonction d'onde mono-électronique
i et j : indice électronique	
$\alpha$ et $\beta$ : indice nucléaire	
$Z_\alpha$ : charge nucléaire	
r : indique une distance ou une position	
$\rho$ : densité électronique	

## I.2. Résolution de l'équation de Schrödinger (procédure classique)

Comme nous venons de le mentionner, l'équation de Schrödinger permet de rendre compte du comportement de systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). En chimie, il sera possible d'étudier la structure atomique, la réactivité des molécules ou des solides selon les applications. Trois termes fondamentaux propres au système sont réunis dans cette équation : l'opérateur Hamiltonien, H, l'énergie, E, et la fonction d'onde,  $\Psi$ .

Il nous semble essentiel, dans un premier temps, de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation pour un système constitué de M noyaux et de N électrons <sup>[1-3]</sup>.

### I.2.1. Identification des différentes contributions présentes dans l'Hamiltonien

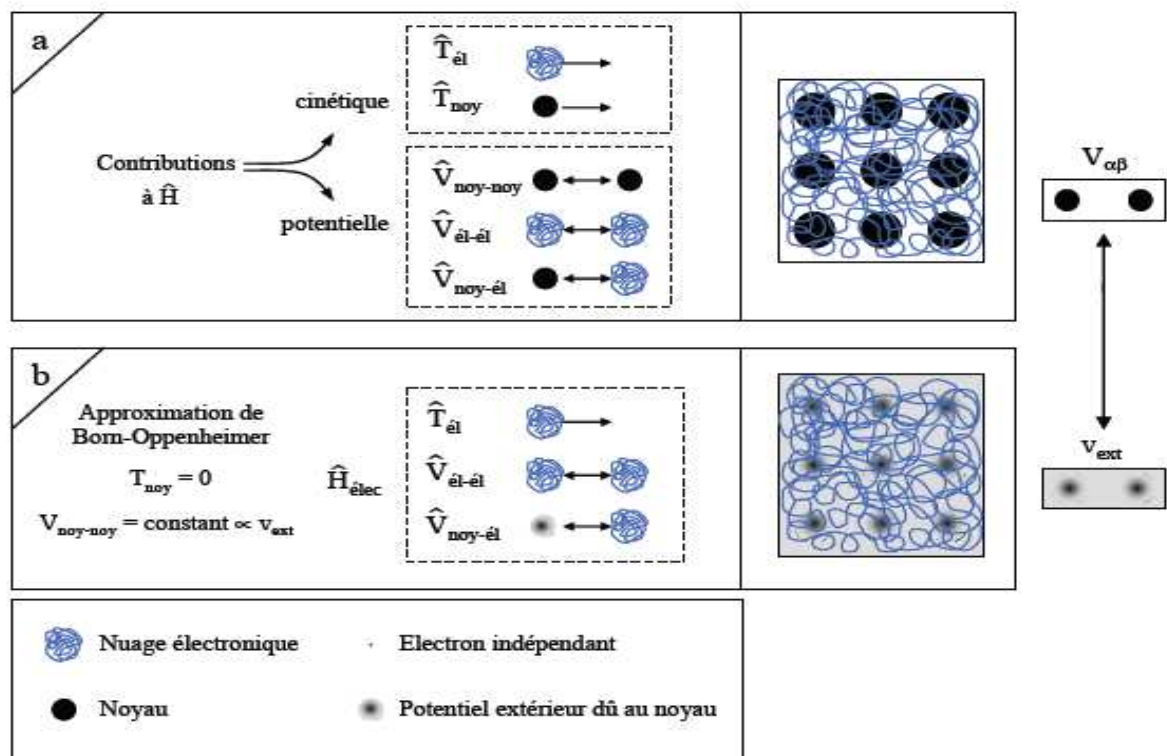
L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Soit un système constitué de N électrons (él) et de M noyaux (noy), l'opérateur Hamiltonien sera tel que :

$$\hat{H} = \hat{T}_{él} + \hat{T}_{noy} + \hat{V}_{noy-él} + \hat{V}_{él-él} + \hat{V}_{noy-noy} \quad (1.1)$$

Soit

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{r_{\alpha\beta}} \quad (1.2)$$

Comme le montrent ces deux équations, cet opérateur peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes, ( $\hat{T}_{\text{él}}$ ) pour les électrons et ( $\hat{T}_{\text{noy}}$ ) pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux ( $V_{\text{noy-él}}$ ) est stabilisante, alors que les interactions électrostatiques entre électrons ( $V_{\text{él-él}}$ ) et entre noyaux ( $V_{\text{noy-noy}}$ ) sont répulsives et donc déstabilisantes. La réactivité de la cohésion d'une structure, et l'ensemble de ses propriétés découlent de la combinaison de chacun de ces termes. Une illustration est donnée sur la **Figure 1a**. Le système étudié est un réseau carré constitué de  $M = 9$  noyaux (sphères noires) et de  $N$  électrons (filaments entrelacés). Les  $N$  électrons sont représentés par un filament car ils sont indissociables et indiscernables <sup>[3]</sup>.



**Figure 1.** Passage d'un problème de ( $N$  noyaux +  $M$  électrons) à un problème à  $N$  électrons.

A ce stade l'opérateur Hamiltonien est dépendant de  $(N + M)$  particules en interaction, où un premier niveau d'approximation peut être atteint en considérant la différence de masse entre les électrons et les noyaux.

### I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $T_{\text{noy}} = 0$ ) et l'énergie coulombienne ( $V_{\text{noy-noy}}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante (**Figure 1b**). A ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à  $N$  électrons +  $M$  noyaux, à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à  $N$  électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur,  $V_{\text{ext}} \propto V_{\text{noy-él}}$ ). L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de types mono-électronique ( $T_{\text{él}}$  et  $V_{\text{noy-él}}$ ) et bi-électronique ( $V_{\text{él-él}}$ ) :

$$\hat{H}^{\text{élec}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} \quad (1.3)$$

Soit

$$\hat{H}^{\text{élec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.4)$$

Il est à noter que les deux représentations  $N$  électrons en interaction +  $M$  noyaux et  $N$  électrons en interaction avec le potentiel extérieur sont équivalentes d'un point de vue formel.

### I.2.3. Principe variationnel

Il nous faut maintenant résoudre l'équation de Schrödinger pour  $\hat{H}^{\text{élec}}$ , de sorte à déterminer l'énergie ( $E^{\text{élec}}$ ) et la fonction d'onde ( $\Psi^{\text{élec}}$ ) propres au système. Or, en pratique, il n'est pas possible d'accéder de manière exacte à ces quantités. Au contraire, la fonction d'onde du système à l'état fondamental ( $\Psi_{\text{fond}}$ ) peut être obtenue en recherchant l'énergie correspondante ( $E_{\text{fond}}$ ) qui obéit à un principe variationnel. Autrement dit, dans le cas où la fonction d'onde ( $\Psi_{\text{test}}$ ) n'est pas celle de l'état fondamental, il lui correspondra une énergie ( $E_{\text{test}}$ ) supérieure à celle de l'état fondamental ( $E_{\text{fond}}$ ). La stratégie pour accéder à l'énergie de l'état fondamental et à sa fonction d'onde se résume donc à minimiser la fonctionnelle  $E[\Psi]$  pour des fonctions d'onde à  $N$  électrons [2].

Soit un système défini par un nombre d'électrons ( $N$ ), des positions ( $R_\alpha$ ) et des charges nucléaires ( $Z_\alpha$ ), nous pourrions construire l'Hamiltonien correspondant, et de ce fait accéder à la fonction d'onde ( $\Psi_{\text{fond}}$ ) et à l'énergie ( $E_{\text{fond}}$ ) fondamentales propres à ce système.

$$\{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \bar{H} \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \text{ (et les autres propriétés).}$$

### I.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ( $\Psi$ ), pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système ( $\rho$ ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable  $\rho$  définie dans l'espace physique  $R^3$ , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à  $3N$  variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à  $N$  corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique ( $\rho$ ).

#### I.3.1. La densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'Hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ( $\rho$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Dans l'exemple du réseau carré, nous pouvons voir sur la **Figure 2b** que l'image de la structure atomique est reproduite au niveau de la densité électronique. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux.

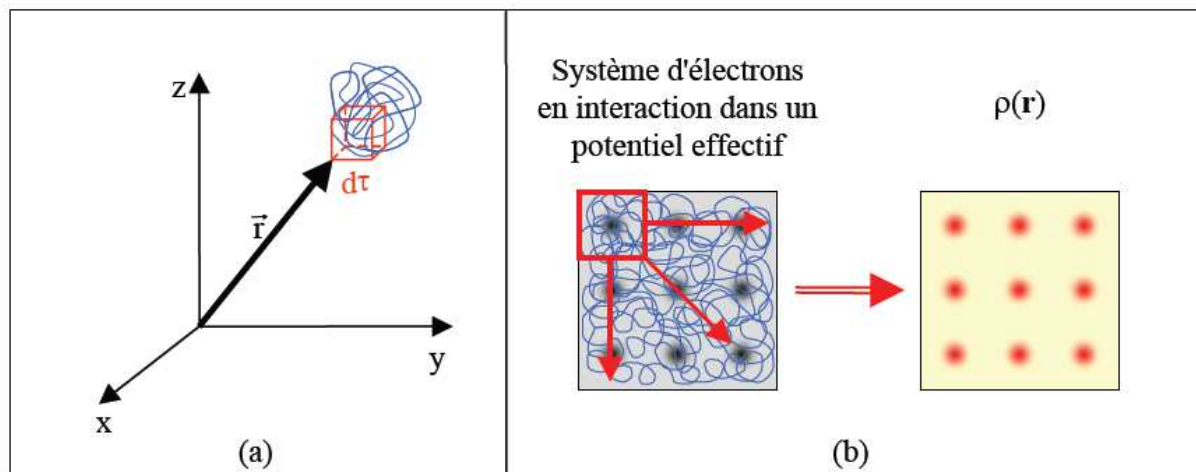
La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées ( $x, y, z$ ) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (1.5)$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (1.6)$$



Pour résumer, nous pouvons dire que la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable. De plus, comme nous venons de l'indiquer,  $\rho(\mathbf{r})$  est définie dans l'espace physique à trois dimensions alors que  $\Psi$  est définie dans l'espace de configuration à  $3N$  dimensions. Finalement, il peut être remarqué que  $\rho(\mathbf{r})$  semble contenir assez d'information pour décrire le système (**Figure 2b**), tandis que  $\Psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique <sup>[2]</sup>.

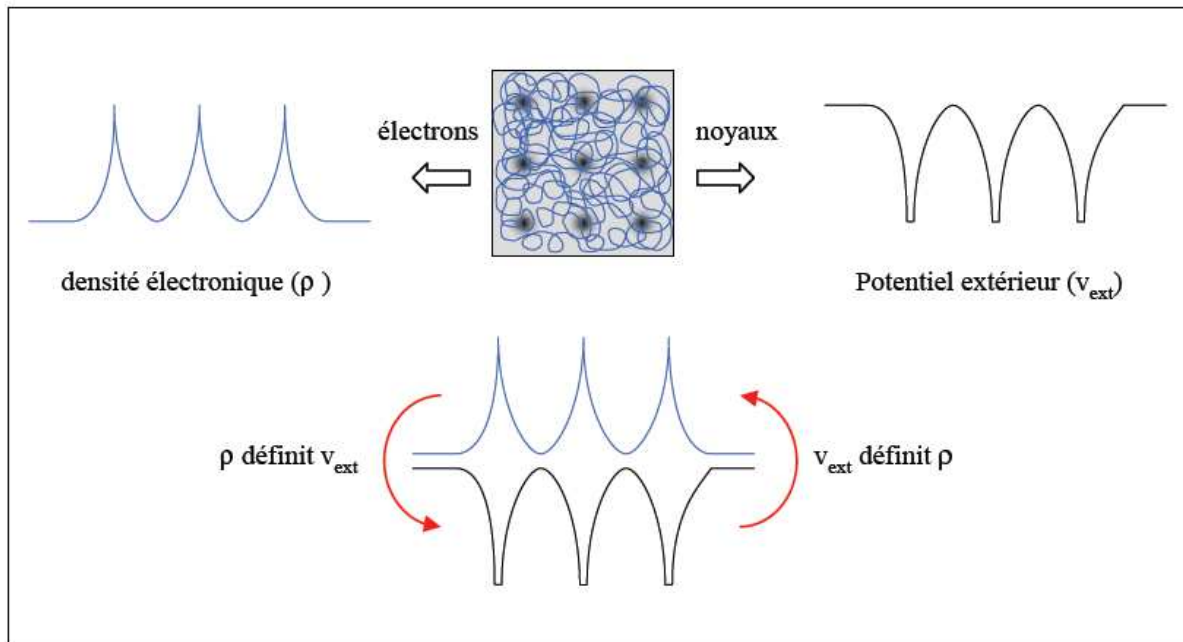


**Figure 2.** Définition de la densité électronique (représentation schématique)

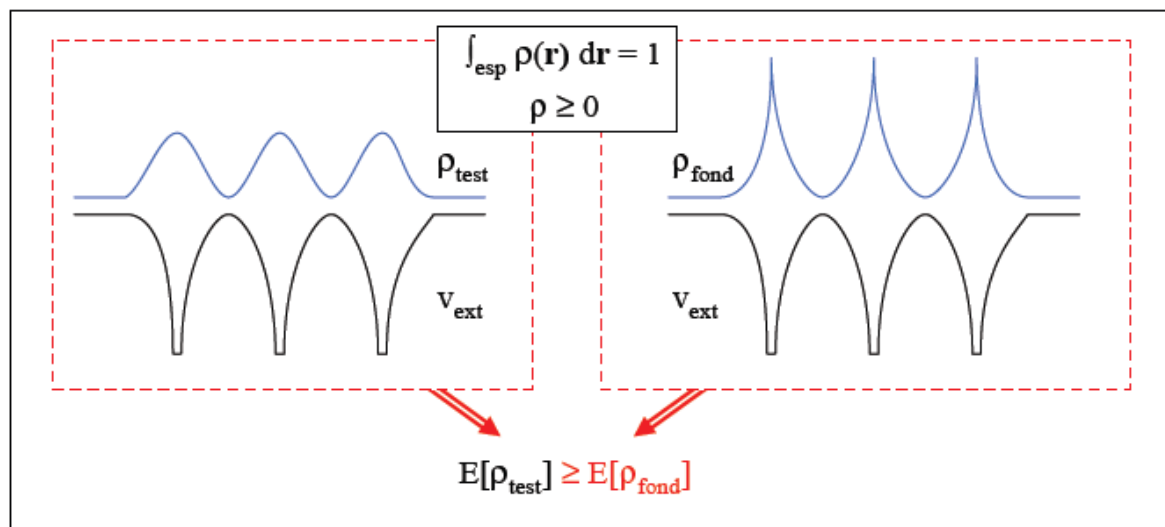
L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous forme de deux théorèmes.

### I.3.2. Premier théorème de Hohenberg-Kohn : $E = E[\rho]$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien  $H_{\text{élec}}$  (équation 1.3), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle  $E[\Psi]$ . Pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  fixe est



**Figure 3.** Premier théorème de Hohenberg et Kohn.



**Figure 4.** Second théorème de Hohenberg et Kohn.

l'Hamiltonien  $H_{\text{élec}}$ . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons  $N$  du système ainsi que le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , alors nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental [2, 4, 5]. Le potentiel extérieur reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un composé.

Qu'en est-il à présent si nous considérons le point de vue électronique? La **Figure 3** montre ces deux façons d'envisager un système atomique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités, l'une semblant être l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Puisque  $\rho$  fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système. Si nous reprenons le cheminement que nous avons suivi précédemment lorsque nous avons exposé le principe variationnel, nous pouvons y ajouter la densité électronique ( $\rho$ ) comme variable de départ définissant le nombre d'électrons ( $N$ ) et le potentiel extérieur ( $Z_\alpha$  et  $R_\alpha$ ).

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \text{ (et les autres propriétés)}$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $E = E[\rho(\mathbf{r})]$ , que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système ( $N, V_{\text{ext}}$ ) de celles qui ne le sont pas.

$$E[\rho(r)] = T_{\text{ét}}[\rho(r)] + V_{\text{ét-ét}}[\rho(r)] + V_{\text{noy-ét}}[\rho(r)] \quad (1.7)$$

$$= F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{\text{ext}}(r) dr \quad (1.8)$$

$$\text{et } F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T_{\text{ét}}[\rho(r)] + V_{\text{ét-ét}}[\rho(r)] \quad (1.9)$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn ( $F_{\text{HK}}$ ). Cette nouvelle fonctionnelle contient  $T_{\text{ét}}[\rho]$ , l'énergie cinétique électronique et  $V_{\text{ét-ét}}[\rho]$ , l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de  $V_{\text{ét-ét}}$  la partie classique, énergie de Hartree ( $V_{\text{ét-ét}}^{\text{cl}}[\rho]$ )

$$(V_{\text{ét-ét}}^{\text{cl}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (1.10)$$

### I.3.3. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : Principe variationnel

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie  $E[\rho_{\text{test}}]$ , associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires  $\rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) \geq 0$  et  $\int \rho_{\text{test}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$  et associée à un potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental,  $E[\rho_{\text{fond}}]$  (**Figure 4**) [4]. Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité,  $E[\rho]$  et non d'une fonction d'onde,  $E[\Psi]$ . Or, d'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. 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 :

$$\Psi_{\text{test}} | \hat{H} | \Psi_{\text{test}} = E[\rho_{\text{test}}] \geq E[\rho_{\text{fond}}] = \langle \Psi_{\text{fond}} | \hat{H} | \Psi_{\text{fond}} \rangle \quad (1.11)$$

En résumé : premièrement, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{\text{ext}}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Deuxièmement, l'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

### I.3.4. Equations de Kohn-Sham

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de  $N$  électrons interagissant est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Système réel (interaction)	Système fictif (sans interaction)
Fonction d'onde ( $\Psi$ ) à N électrons	N fonctions ( $\varphi_i$ ) d'onde à un "électron"
$\rho(r) = \int  \Psi ^2 dr \dots dr_N$	$\rho(r) \sum_{i=1}^N  \varphi_i(r) ^2$
$T_{\text{éi}}[\rho(r)] = ?$	$T_{\text{éi}}^{\text{ind}}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left  -\frac{\nabla^2}{2} \right  \varphi_i \right\rangle$ $T_{\text{éi}}^{\text{ind}}[\rho(r)] = ?$
$V_{\text{éi}-\text{éi}}[\rho(r)] = ?$	$V_{\text{éi}-\text{éi}}^{\text{cl}}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{ r-r' } dr dr'$ $V_{\text{éi}-\text{éi}}^{\text{cl}}[\rho(r)] = ?$
$F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T_{\text{éi}}[\rho(r)] + V_{\text{éi}-\text{éi}}[\rho(r)]$	$F_{\text{HK}} T_{\text{éi}}^{\text{ind}}[\rho(r)] + V_{\text{éi}-\text{éi}}^{\text{cl}}[\rho(r)] + E_{\text{xc}}[\rho(r)]$
$E[\rho(r)] = F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{\text{ext}}(r) dr$	$E[\rho(r)] = T_{\text{éi}}^{\text{ind}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{\text{eff}}[\rho(r)] dr$ $V^{\text{eff}}[\rho(r)] = V^{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{ r-r' } dr' + V_{\text{xc}}[\rho(r)]$

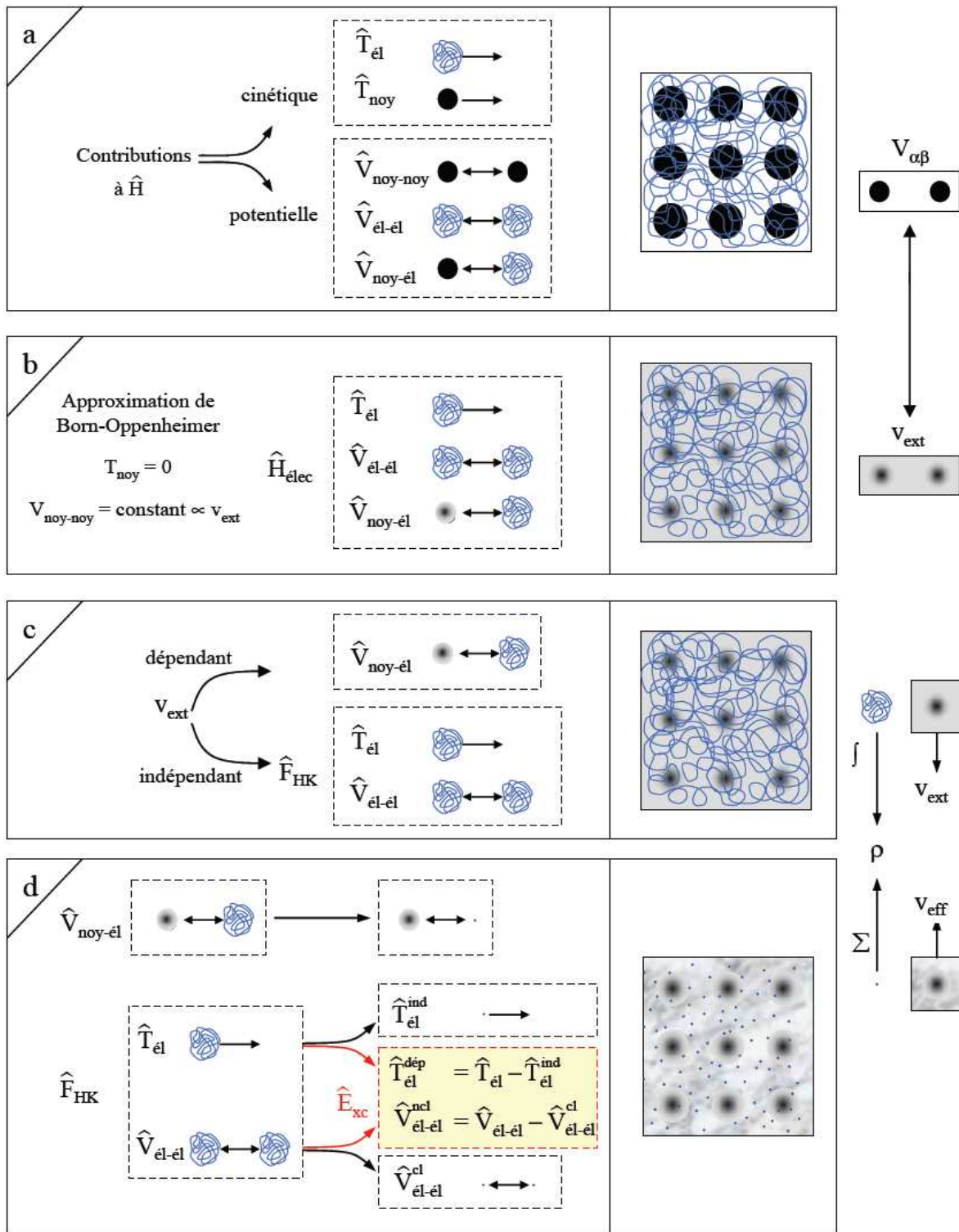
**Tableau 1.** Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendant dans un potentiel effectif.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique,  $F_{HK}$ , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn. Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes ( $T_{\text{él}}$  et  $V_{\text{él-él}}$ ) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement leur expression analytique pour le système de  $N$  électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham ont envisagé ce problème sous un autre angle <sup>[6]</sup>. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité  $\rho(\mathbf{r})$  que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de  $N$  "électrons" non interagissant comme une fonctionnelle de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ . Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité de nombreuses conséquences (**Tableau 1**) <sup>[3]</sup> :

- Passage d'une description basée sur une fonction d'onde à  $N$  électrons ( $\Psi$ ) à  $N$  fonctions d'ondes à  $N$  « électrons » ( $\phi_i$ ) ;
- Détermination de la densité électronique à travers la sommation des  $|\phi_i|^2$  sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de  $|\Psi|^2$  sur toutes les variables de l'espace exceptée une définie par  $\mathbf{r}$  ;
- L'énergie cinétique ( $T_{\text{éle}}$ ) et l'énergie potentielle ( $V_{\text{él-él}}$ ) des  $N$  électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommé classique et non classique (**Figure 5**). l'énergie cinétique classique provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique n'est rien d'autre que l'énergie de Hartree. Le reste, énergie cinétique et potentielle non-classique, a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange et corrélation,  $E_{XC}$ . Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle et de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{XC} = (T_{\text{él}} - T_{\text{él}}^{\text{ind}}) + (V_{\text{él-él}} - V_{\text{él-él}}^{\text{cl.}}) = T_{\text{él}}^{\text{disp}} + V_{\text{él-él}}^{\text{non-cl.}} \quad (1.12)$$



**Figure 5.** Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problème à N électrons indépendants.

- Ce terme d'échange et corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (FHK). Nous passons d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles  $T_{\text{el}}[\rho]$  et  $V_{\text{el-el}}[\rho]$  à une expression où les fonctionnelles  $T_{\text{el}}^{\text{ind}}[\rho]$  et  $V_{\text{el-el}}^{\text{cla}}[\rho]$  sont connues et où le terme  $E_{\text{xc}}$  représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. Kohn et Sham à travers cette approche ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système ;
- L'énergie totale du système passe alors d'une somme de contributions indépendantes (FHK) et dépendantes du potentiel externe ( $V_{\text{ext}}$ ), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ( $T_{\text{el}}$ ) avec un terme dépendant d'un potentiel effectif ;
- Ce potentiel effectif ( $V_{\text{eff}}$ ) contient le potentiel externe ( $V_{\text{ext}}$ ), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange et corrélation ( $V_{\text{xc}}$ ) défini comme :

$$V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} \quad (1.13)$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de  $N$  électrons sans interaction implique la résolution de  $N$  équations de Schrödinger "monoélectroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham <sup>[7]</sup> :

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$\rho(r) \mapsto V^{\text{eff}}[\rho(r)] = V^{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{\text{ext}}[\rho(r)] \quad (1.14)$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les  $N$  équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les  $\varphi_i$ .

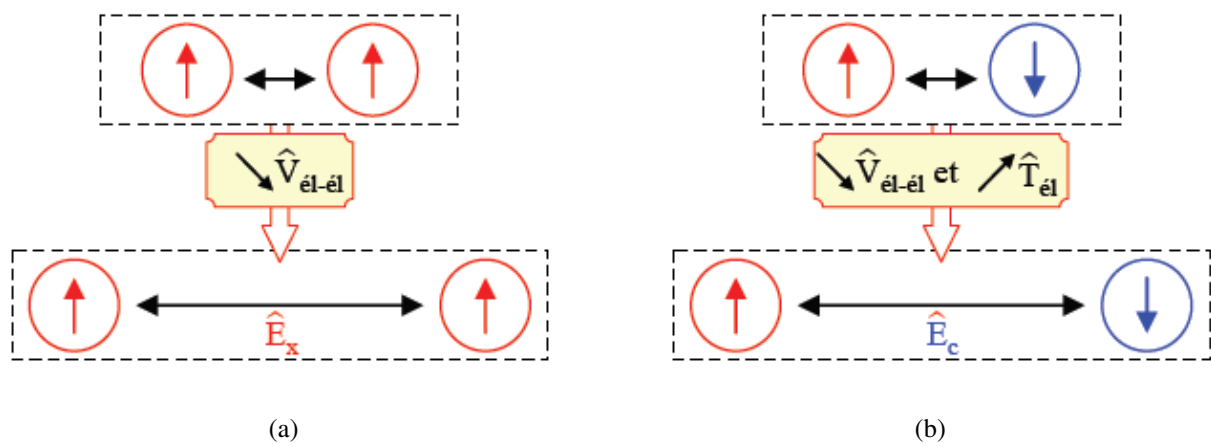
$$V_{\text{eff}}(r) \mapsto \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{\text{eff}}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (1.15)$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des  $N$  fonctions d'onde mono-électroniques.

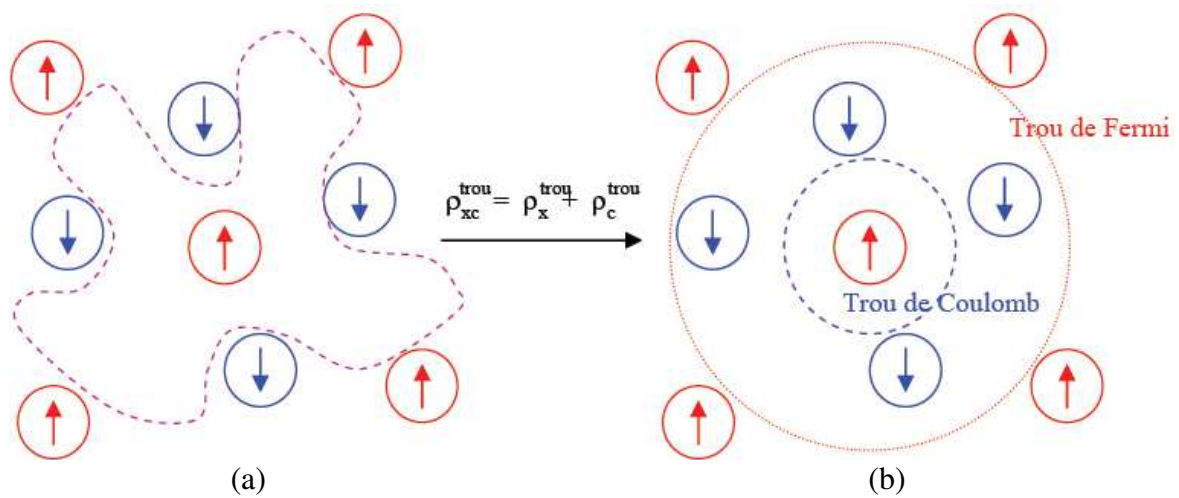
$$\varphi_i(r) \mapsto \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (1.16)$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière autocohérente.





**Figure 6.** Représentation schématique de l'effet de (a) l'échange et de (b) la corrélation.



**Figure 7.** Forme du trou d'échange et corrélation (a) et son approximation locale (b).

## I.4. Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{\text{HK}}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et corrélation  $E_{\text{XC}}[\rho]$ . A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

### I.4.1. Justification de l'approche de Hohenberg et Kohn

L'énergie d'échange et corrélation regroupe donc les termes cinétiques et électrostatiques non-classiques ( $T_{\text{el}}^{\text{dep}}$  et  $V_{\text{el}}^{\text{nc}}$ ). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : principe d'exclusion de Pauli (les électrons de même spin se repoussent). D'autre part, deux électrons de moment de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions inter-électroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans  $E_{\text{XC}}$ .

La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés <sup>[8]</sup>.

Le choix de Kohn et Sham est des plus judicieux, car comme l'illustre la **Figure 7** l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale. Dans le cas présent il ne figure que l'échange dont l'effet est dominant dans  $E_{\text{XC}}$  ( $E_{\text{C}} \approx 10 \% E_{\text{X}}$ ) <sup>[9]</sup>.

### I.4.2. Trous d'échange et de corrélation

Une manière d'illustrer notre propos est de considérer qu'un électron en interaction avec le reste du système peut être représenté comme accompagné d'un trou d'échange et de corrélation. Ce trou, de par sa forme, a pour particularité d'exclure la présence d'électrons de même spin dans la région définie par l'électron et également de définir la position la plus

probable d'un électron de spin différent au voisinage de l'électron (**Figure 7a**) <sup>[10]</sup>. Le trou d'échange et corrélation peut être subdivisé en trou de Fermi, pour l'échange et trou de Coulomb, pour la corrélation. Dans le cas d'une approche locale, la forme du trou sera sphérique dans notre vue de l'esprit (**Figure 7b**).

#### I.4.3. L'Approximation de la Densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la *Local Density Approximation*, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 <sup>[11]</sup>. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille <sup>[12, 13]</sup>. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 %), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont en jeu.

#### I.4.4. L'Approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (generalized gradient approximation) <sup>[14]</sup> permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA <sup>[15, 16]</sup>

### I.5. La DFT+U

La DFT conventionnelle donne des résultats incorrects pour les systèmes comportant de fortes corrélations électroniques. Ainsi, pour certains matériaux, dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou de faibles gaps <sup>[17]</sup>. Le problème est dû à l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation conduisant à une mauvaise estimation de la corrélation électronique <sup>[18]</sup>. C'est principalement le cas pour des matériaux contenant des ions à couches *d* ou *f* incomplètes.

Les électrons  $d$  et  $f$  sont localisés sur chaque atome de métal et les termes d'énergie coulombienne et d'échange interatomique associés sont à la fois nombreux et larges, compte tenu de la présence de nombreux électrons et l'encombrement local des fonctions d'onde impliquées. Comme la DFT conventionnelle n'annule pas convenablement l'auto-interaction électronique, la répulsion électron-électron est surestimée. Ainsi, les calculs DFT conventionnels ne délocalisent pas correctement les électrons en vue de réduire l'énergie de répulsion, ce qui donne à un isolant un caractère métallique.

Pour résoudre ce problème, on utilise des méthodes qui représentent avec précision les énergies d'auto-interaction, en particulier celles qui proviennent des électrons dans les états localisés [19-23]. Parmi ces méthodes, la méthode DFT+U [24, 25] donne de bons résultats à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique. Dans cette méthode, les interactions entre électrons dans des états localisés sur le même centre atomique sont traitées de la même façon que dans la méthode Hartree-Fock, le reste étant traité par la DFT.

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + E^{on-site}[\{n_{ilm\sigma}\}] - E^{dc}[\{N_{i\sigma}\}] \quad (1.17)$$

Ici,  $E^{DFT+U}$  est l'énergie totale du système,  $E^{DFT}$  est l'énergie du système donnée par la DFT (basée sur la densité électronique  $\rho$ ),  $E^{on-site}$  est l'énergie de Hartree-Fock provenant des interactions sur site entre électrons localisés, et  $E^{dc}$  est le terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans  $E^{DFT}$  et  $E^{on-site}$ . L'énergie d'interaction sur site  $E^{on-site}$  dépend du nombre d'électrons qui occupent les orbitales localisées  $\phi_{ilm\sigma}$ , qui sont centrées sur un atome  $I$  et caractérisées par un moment angulaire  $l$ , un nombre quantique magnétique  $m$ , et un spin  $\sigma$ . Les nombres d'occupation  $n_{ilm\sigma}$  sont obtenus par projection des orbitales DFT de Kohn-Sham pour le système total en un ensemble de ces orbitales localisées. La valeur  $N_{i\sigma}$  qui entre en compte dans  $E^{dc}$  correspond au nombre total d'électrons pour un spin et un moment angulaire donnés qui sont localisés sur  $I$ , i.e.,

$$N_{i\sigma} = \sum_m n_{ilm\sigma}.$$

Evaluer l'énergie avec l'équation (1.17) requiert des expressions pour  $E^{on-site}$  et  $E^{dc}$ . Plusieurs expressions ont été proposées dans la littérature [26, 27]. Nous n'insisterons que sur l'approche invariante d'un point de vue rotationnel proposée par Dudarev [27], qui sera

désignée comme seule méthode DFT+U pour la suite des calculs. Elle conduit à la fonctionnelle d'énergie totale suivante :

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{l,m,\sigma} \frac{(U_{ll} - J_{ll})}{2} (n_{ilm\sigma} - n_{ilm\sigma}^2) \quad (1.18)$$

Où  $E^{DFT}[\rho]$  correspond à l'énergie DFT obtenue en utilisant la densité électronique totale et incluant les interactions sur site, qui sont incorrectes ; quant au second terme, il corrige cet aspect. En effet, il sert de fonction de pénalité qui dirige le système vers des densités électroniques dans lesquelles les états localisés  $\psi_{ilm\sigma}$  ont un nombre d'occupation soit de 0, soit de 1. Cela contrebalance la tendance qu'a la DFT de surdélocaliser ces états électroniques et amène à une description améliorée de la structure électronique. En particulier, les énergies des états localisés vont être déplacées de leurs valeurs DFT de sorte que la largeur de bande interdite est agrandie, ce qui confère un caractère plus isolant au système.

Le paramètre  $U_{ll}$  décrit le surcôt énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (1.19)$$

Tandis que le paramètre J correspond à une énergie d'échange.

L'application de l'équation (1.18) nécessite le choix des paramètres  $U_{ll}$  et  $J_{ll}$ . Ces valeurs ne sont pas connues a priori et dépendent du système considéré. Elles peuvent être déterminées en utilisant deux approches :

- ❖ soit elles sont déduites à partir de calculs Hartree-Fock (méthode ab initio) [28];
- ❖ soit à partir d'une étude de l'influence de ces paramètres sur différentes propriétés (paramètres de maille, gap, moment magnétique) ; on choisit de façon empirique une valeur de U qui correspond au meilleur compromis pour la prédiction des propriétés étudiées [29, 30].

La méthode empirique sera utilisée par la suite car elle est plus simple à mettre en œuvre et, bien qu'elle ne s'appuie pas sur des bases théoriques très élaborées, elle donne des résultats équivalents à la méthode *ab initio*.

## I.6. La self –Consistance dans les calculs de la DFT

La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (1). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{ent}^0$  pour diagonaliser l'équation séculaire :  $(H - \epsilon_i S) = 0$ , ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{sort}^1$  est construite avec les vecteurs propres de l'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 de charge  $\rho_{ent}^i$  et  $\rho_{sort}^i$  de la manière suivante :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{ent}^i + \alpha\rho_{sort}^i \quad (1.20)$$

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

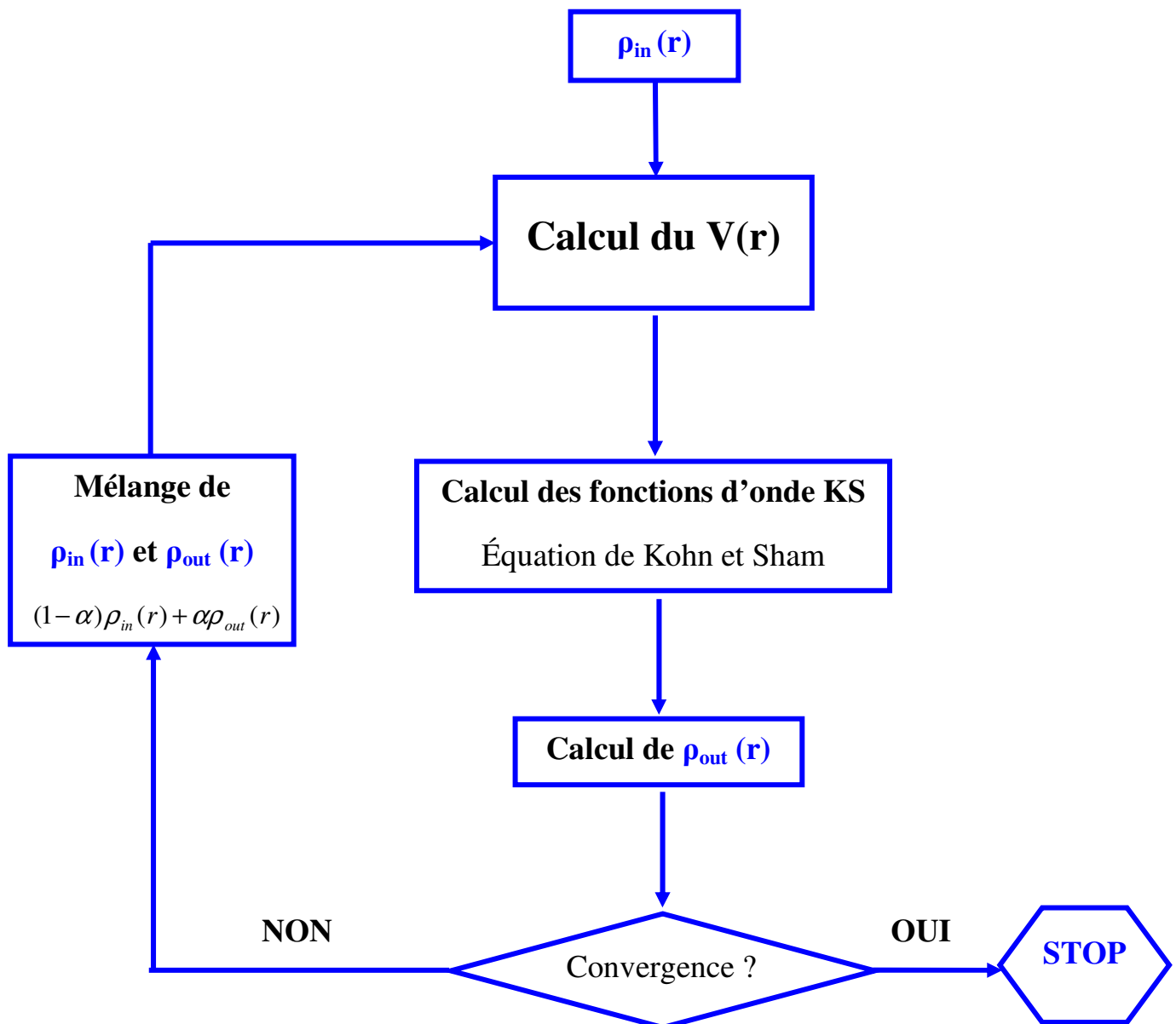


Figure 8. Le cycle self-consistant de la densité fonctionnelle

## I.7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

### I.7.1. Introduction

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. Les effets relativistes au niveau des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo-potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique.

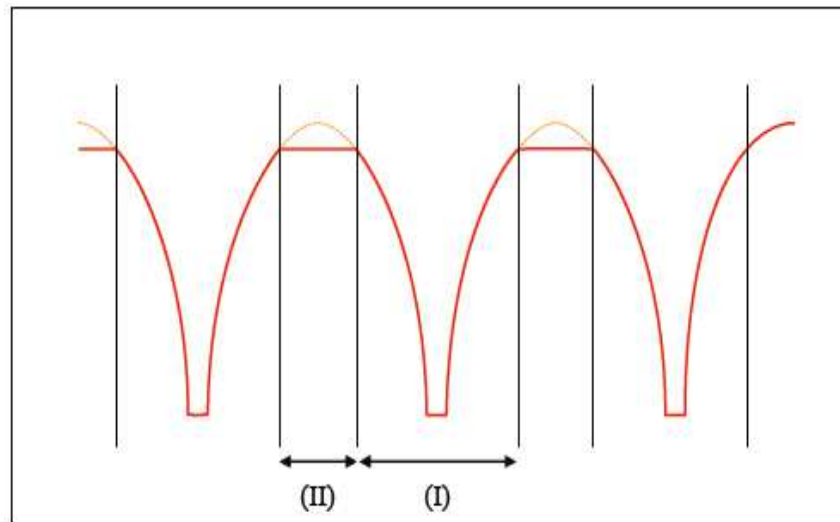
La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes utilisées sont LMTO, FLAPW et PW/PP. Le premier sigle signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le second indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés (Plane Waves / Pseudo Potential).

### I.7.2. Caractéristiques générales de la méthode FLAPW

Cette méthode trouve ses origines dans les travaux de Slater <sup>[31]</sup>. La méthode APW (Augmented Plane Waves) est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin (**Figure 8**) est donc de diviser l'espace en deux régions : une première région (I) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales ; une seconde région (II), dite interstitielle, se situant



entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases seront des ondes planes. Dans cette approche, les fonctions de distribution radiales utilisées pour construire la base sont exactes seulement pour l'énergie de la bande considérée (énergie de pivot). Toute la difficulté de ce type de méthode est que cette fonction a une dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il est donc nécessaire de déterminer cette énergie de façon précise pour chaque bande avant de pouvoir résoudre l'équation séculaire, qui permet de déterminer les énergies des orbitales de Kohn et Sham.



**Figure 9.** Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin).

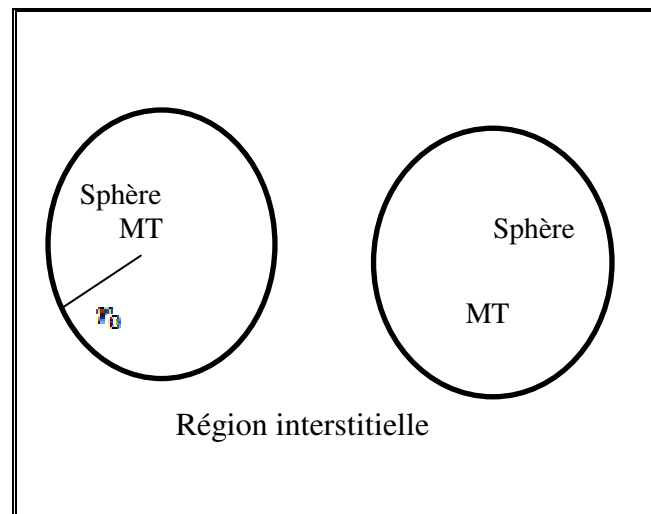
Une solution pour pallier à ce manque de degré de liberté variationnel a été proposée par Andersen, basée sur l'utilisation de fonctions de base linéarisées <sup>[32]</sup>. L'idée est de rajouter dans la construction de la base la dérivée première de ces fonctions par rapport à l'énergie, afin de construire une base d'orbitales indépendante au premier ordre vis-à-vis de l'énergie. Leur dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie étant négligée, les fonctions de base ne sont plus adéquates loin de l'énergie de pivot (quelques dizaines d'eV au dessus de  $E_F$ ). En conséquence, après avoir définies les énergies de linéarisation (au centre de gravité des bandes occupées), il est possible de résoudre l'équation de Kohn et Sham à travers une seule diagonalisation.

Dans le cas de la méthode FLAPW, la base est constituée d'un jeu d'ondes planes (I) augmentées par des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques ( $Y_{lm}$ ) linéarisées (II). Cette méthode dans sa version potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffin-tin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et

constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. FLAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur (spectroscopie d'absorption X <sup>[33]</sup>, Mössbauer, ...) et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

### I.7.3. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (**Figure 10**): région de cœur et région interstitielle ; La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :



**Figure 10 :** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (1.21)$$

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.  $C_{\mathbf{G}}$  : Coefficients de développement.

$Y_{lm}$  : Les harmoniques sphériques

Et  $U_l(r)$  : la solution régulière de l'équation suivante :

Où  $E_l$  : paramètre d'énergie.

$V(r)$  : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère <sup>[31]</sup>. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (1.22)$$

$U_1$  et  $U_2$  : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

*Slater* a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre  $E$ .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{n^3 U_l(r_l)} \sum_G C_G J_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (1.23)$$

$J_l$  : la fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et  $r$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie  $E_l$  sont des coefficients vibrationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie  $E_l$ . Les fonctions  $APW_G$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_l$  est égale à la bande d'énergie indiquée par  $G$ . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction  $U_l(r)$  qui apparaît dans l'équation (1.26) est dépendante de  $E_l$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson<sup>[34]</sup>, ainsi que celui de Koelling et Abrman. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi_r$  à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie.

#### 1.7.4. Les bases de (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivés  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (1.24)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (1.25)$$

Où :

$A_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$ .

$B_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + \mathcal{O}[(E - E_l)^2] \quad (1.26)$$

Avec  $O[(E - E_i)^2]$  dénote l'erreur quadratique commise.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre  $O(E - E_i)^2$  et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $O(E - E_i)^4$ . Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul  $E_i$ . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique en deux parties.\*

### 1.7.5. Les rôles des énergies de linéarisation $E_i$

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de  $O(E - E_i)^2$  et dans les bandes d'énergie de l'ordre de  $O(E - E_i)^4$ , ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre  $E_i$  près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre  $E_i$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_i$  et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et **les actinides**.

Comme mentionné, les fonctions augmentées  $U_i(r)Y_{lm}(r)$  et  $\tilde{U}_i(r)Y_{lm}(r)$  sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même  $l$ .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de  $E_i$ . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiés, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $E_i$  égale à l'énergie de l'état du cœur.

### 1.7.6. Les fonctions radiales non relativistes

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_i$  sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe  $E_i$  et la dérivée par rapport à l'énergie  $\tilde{U}_i$ .

L'orthogonalité de  $U_i(r)$  et  $\dot{U}_i$  est donné :

$$\int_0^{R_{\infty}} r^2 U_i^2(r) dr = 1 \quad (1.27)$$

Avec le choix de la norme  $\|\dot{U}_i\|$  permet l'indication de rang pour le quel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\|\dot{U}_i\| \cdot |E_i - E| \leq 1 \quad (1.28)$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1) On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2) On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- 3) On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

## I.8. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation  $U_i$  est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de  $U_i$ , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

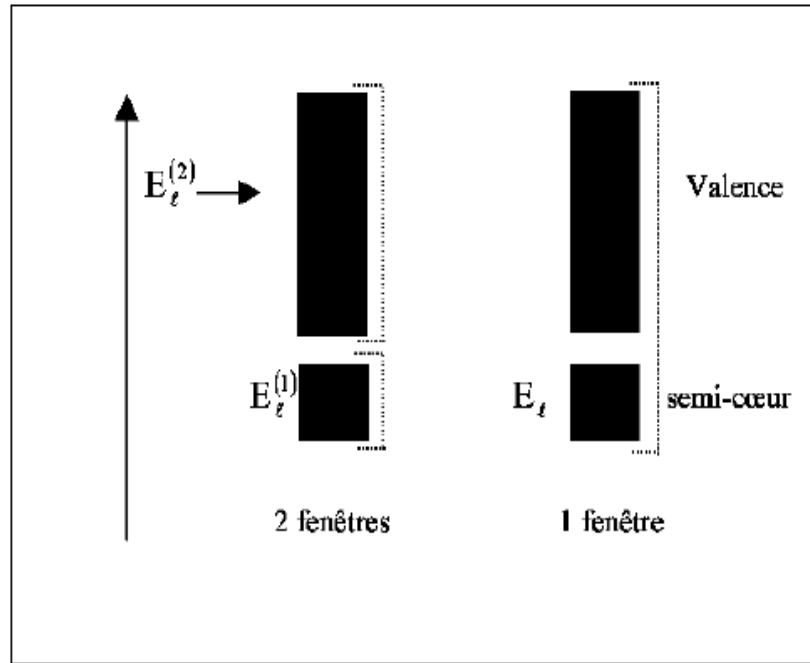
### I.8.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_i$ . Cette procédure de traitement est illustrée dans la **Figure 10**.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_i$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_i(r)$  et  $\dot{U}_i(r)$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface

de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.



**Figure 11.** Les fenêtres d'énergie multiple

### I.8.2. Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda<sup>[35]</sup>, Perta<sup>[36]</sup>, smrka<sup>[37]</sup>, Shaughnessy<sup>[38]</sup> et Singh<sup>[39]</sup> proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre a la forme suivante :

$$\Phi_{lm} = [A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) \quad (1.29)$$

Où  $C_{lm}$  : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$



## I.9. Code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, Cette méthode est implémentée dans le code Wien2k [40]. Un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [41]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le Wien2k [42], est une version améliorée du Wien97 [43], Ce code est constitué de plusieurs "petits" programmes indépendants reliés par des 'C-SHELL SCRIPTS' qu'on décrit ci-dessous :

### I.9.1. L'initialisation

**NN** : liste les distances entre proches voisins jusqu'à un certain ordre spécifié à partir du rayon de coupure  $R_{mt}$  qu'on propose ( $R_{mt} = 2$  u.a). Cette procédure aide à la détermination du rayon des sphères atomiques qui ne doivent pas être jointives (le non chevauchement des sphères).

**LSTART** : permet de générer les densités atomiques, et de déterminer la façon ce dont les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau contrôlé par le rayon de coupure  $R_{mt}$ .  $K_{max}$  (en général 6 et 9) et détermine les matrices de rotation locale.

**KGGEN** : génère le nombre de points K dans la zone de Brillouin.

**DSTART** : génère une densité initiale à partir de toutes les densités atomiques déjà générées par LSTART.

### I.9.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Ce calcul est initié et se répète jusqu'à la convergence (densité quasiment constante d'une itération à l'autre). Ce cycle est constitué des différentes étapes suivantes.

**LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité.

**LAPW1** : calcule la bande de valence (valeurs propres et vecteurs propres).

**LAPW2** : compte les densités de valence à partir valeurs propres.

**LCORE** : compte les états de cœur et les densités.

**MIXER** : mixe toutes les densités.



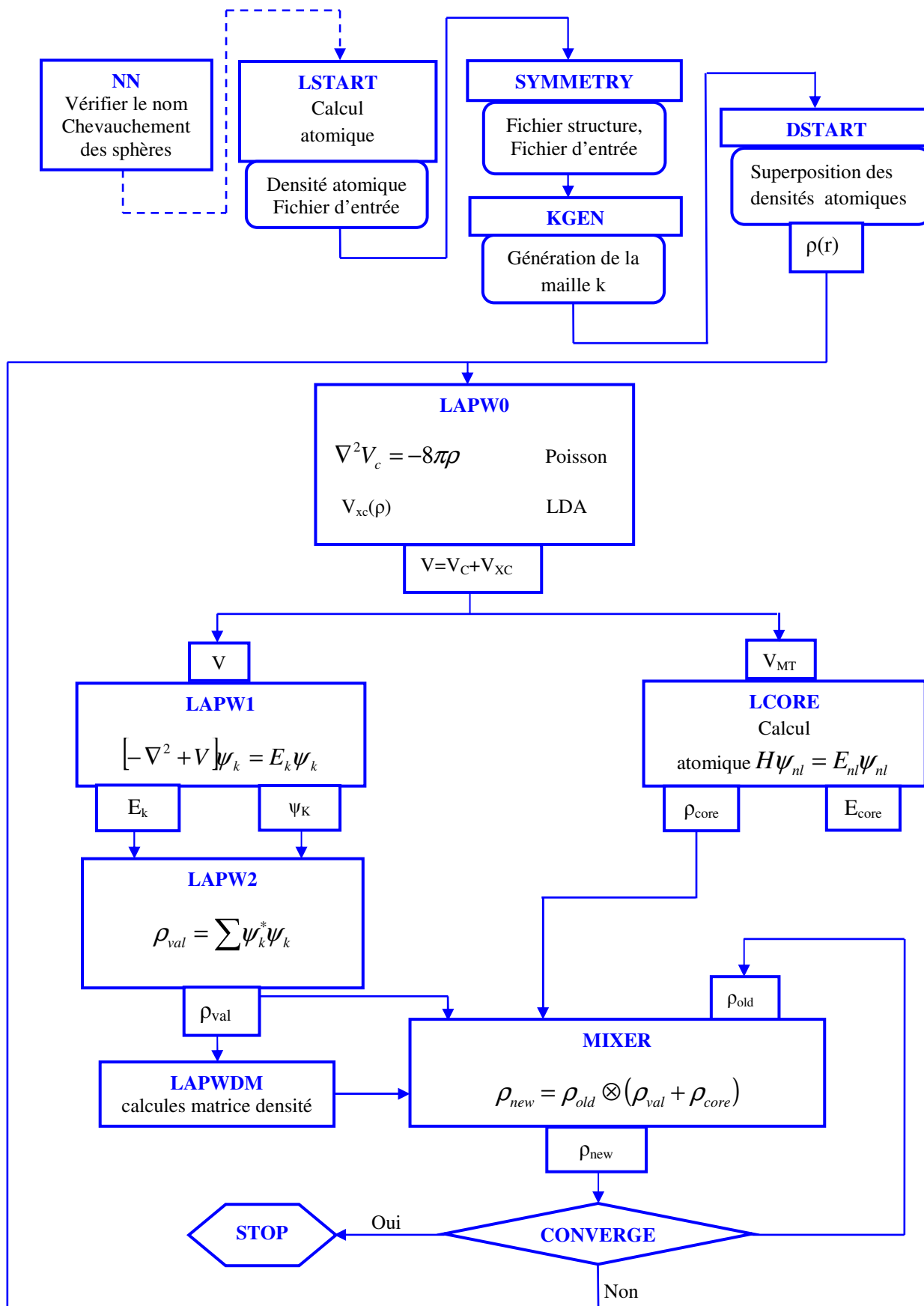


Figure 12 : L'organigramme du code WIEN

## Bibliographies

- [1] H. Razafinjanahary, "Etude théorique de propriétés électroniques de molécules inorganiques", Thèse, Lyon (1995).
- [2] W. Koch and M. C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3-527-29918-1 (2000).
- [3] X. Blase, DFT – Les fondements, Ecole SEMAT (2000).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 3 (1964).
- [5] F. Bohr, Calcul théorique de spectres d'Absorption X avec l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT), Thèse, Nancy (1993).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, 4 (1965).
- [7] D. J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers, Boston, ISBN 0-7923-9421-7 (1994).
- [8] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T.A. Arias and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 4 (1992).
- [9] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 3 (1989).
- [10] M-L. Doublet, Les méthodes corrélées de la chimie quantique Hartree-Fock et DFT, Galerie (1999).
- [11] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [12] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys., **61**, 689 (1989).
- [13] J. Kübler and V. Eyert, Electronic structure calculations, in: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics, edited by K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992), pp. 1-145; Volume 3A of Materials Science and Technology - A Comprehensive Treatment, edited by R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991-1996).
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. **77**, 3865 (1996).
- [15] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B **46**, 9829 (1992).
- [16] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **58**, 11266 (1998).
- [17] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kubler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [18] N. J. Mosey and E. A. Carter, Phys. Rev. B **76**, 155123 (2007).
- [19] S. Massidda, A. Continenza, M. Posternak, and A. Baldereschi, Phys. Rev. B **55**, 13502 (1997).
- [20] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **74**, 3224 (1995).
- [21] A. Svane and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **65**, 1151 (1990).

- [22] C. Calandra and F. Manghi, *Phys. Rev. B* **50**, 2074(1994).
- [23] T. Bredow and A. R. Gerson, *Phys. Rev. B* **61**, 5194 (2000).
- [24] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, *J. Phys. Cond. Matt.* **9**, 767 (1997).
- [25] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
- [26] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **52**, 5467 (1995).
- [27] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **56**, 4900 (1997).
- [28] N. J. Mosey, P. Liao, and E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* **129**, 014103 (2008).
- [29] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **69**, 165107 (2004).
- [30] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **70**, 125426 (2004).
- [31] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, (1937).
- [32] O. K. Andersen, *Phys. Rev.* **12**, 8 (1975).
- [33] X. Rocquefelte, Simulation de seuils d'absorption X et calcul de la structure électronique de fluorures de cuivre et de nickel par la méthode FLAPW, DEA (1998).
- [34] T. Takeda, *J. Phys. F* **9**, 815 (1979).
- [35] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661 (1979).
- [36] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **35**, 62 (1985).
- [37] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* **34**, 694 (1984).
- [38] G. R. Evans, M.I. Drby, *J. Phys. F* **14**, 1671(1987).
- [39] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [40] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Börstein (Eds.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, **17**, Springer, Berlin(1982).
- [41] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN 93, Technical University.
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [43] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN **97**, Technical University, Vienna (1997).

## Partie A. Etude de premier principes de la structure électronique de l'hydrure PtH sous haute pression.

### IIA.1. Introduction

En tant que métal noble, le platine est non réactif aux conditions ambiantes, et même pour des pressions élevées. Des réactions chimiques de platine avec d'autres éléments peuvent conduire à la formation inattendue de nouveaux composés tels que, les travaux de Gregoryanz et *al.* <sup>[1]</sup> qui ont observé la formation de nitrure de platine (Pt-N) lors du chauffage de l'azote avec un morceau de platine. Le matériau SiH<sub>4</sub> forme des cristaux moléculaires à basse pression. Deux études expérimentales de la métallisation de SiH<sub>4</sub> sous pression sont récemment apparues <sup>[2, 3]</sup>. La première étude <sup>[2]</sup> a fourni des preuves optiques de la métallisation de SiH<sub>4</sub> au-dessus de 60 GPa. La deuxième étude d'Eremets et *al.* <sup>[3]</sup> qui ont rapporté la supraconductivité de SiH<sub>4</sub> dans une gamme de pression de 60-150 GPa avec une température de transition supraconductrice aussi élevée que 17 K. Ces résultats expérimentaux ont motivé un certain nombre d'études théoriques sur le SiH<sub>4</sub> comprimé <sup>[4-6]</sup> suggérant que la métallisation et/ou la supraconductivité peuvent être obtenues sous pression, mais une explication claire des observations n'a pas encore été réalisée. Les deux études expérimentales <sup>[2, 3]</sup> ci-dessus ont rapporté une métallisation de SiH<sub>4</sub> supérieure à 60 GPa, d'autres expériences ont revendiqué la décomposition et la formation d'autres alliages métal-hydrogène <sup>[7, 8]</sup>. Cette complexité est associée à l'hydrogène comme étant extrêmement léger et mobile, ainsi qu'extrêmement réactif. Les propriétés de l'hydrogène sont considérablement améliorées à haute pression et à haute température et rendent l'interprétation des données expérimentales pour les hydrures <sup>[9-11]</sup> peu concluante.

Degtyareva et *al.* <sup>[8]</sup> ont spéculé que la formation de PtH sous haute pression pourrait expliquer certaines des observations rapportées dans Ref. <sup>[2]</sup>, et ils ont fourni des preuves indirectes pour soutenir l'hypothèse de la formation de PtH. De plus, il semble probable que le Si dans les expériences d'Eremets et *al.* <sup>[2]</sup> partiellement décomposé, conduisant à la libération d'hydrogène. En effet, SiH<sub>4</sub> est un composé métastable à basse pression thermodynamiquement instable à la décomposition en H<sub>2</sub> et Si <sup>[8]</sup>, de sorte que la libération d'hydrogène peut se produire lorsque la compression est suffisante pour briser les liaisons dans le composé SiH<sub>4</sub>.

L'hydrogène libéré peut ensuite être réagi avec les électrodes de Pt pour former PtH lorsque la pression a été augmentée davantage. La confirmation de la formation de PtH supraconducteur à haute pression modifierait l'interprétation des données d'Eremets et *al.* [2], mais ne diminuerait en rien l'importance des expériences. Dans la nouvelle interprétation, ces expériences auront conduit à la découverte de PtH supraconducteur sous pression et d'une nouvelle phase isolante de SiH<sub>4</sub>, et à la compréhension que le SiH<sub>4</sub> est susceptible à la décomposition. En effet, Degtyareva et *al.* [8] ont suggéré que la libération d'hydrogène à partir de SiH<sub>4</sub> à haute pression pourrait être utile dans la synthèse des hydrures métalliques. La formation involontaire d'hydrures de métaux nobles pourrait conduire à des estimations de pression erronées et à d'autres effets qui pourraient altérer substantiellement l'interprétation des données. Une étude attentive sur la possibilité des réactions induites par la pression entre l'hydrogène et les métaux nobles tels que le Pt est donc très importante et opportune.

## IIA.2. Outils de calcul

L'hydrogène atomique occupe habituellement les sites interstitiels tétraédriques (T) ou octaédriques (O) des réseaux métalliques [12, 13]. Nous considérons donc les structures générées par les occupations d'hydrogène éduquées sur les sites interstitiels T ou O. [13] Les différents calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de la structure électronique *ab-initio* Wien2k [14]. La méthode des ondes planes augmentées alinéatisées à potentiel total (FP-LAPW), basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), est implémentée dans ce code. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof [15].

Suivant la méthode LAPW, les fonctions d'ondes, les densités électroniques, et les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, avec un cut-off égal à 8 pour le composé binaire PtH dans les trois structures. Les effets relativistes sont pris en compte à travers tous les calculs des différentes propriétés. Les calculs self consistants convergent uniquement quand l'énergie totale calculée du cristal converge à moins de 1mRy.

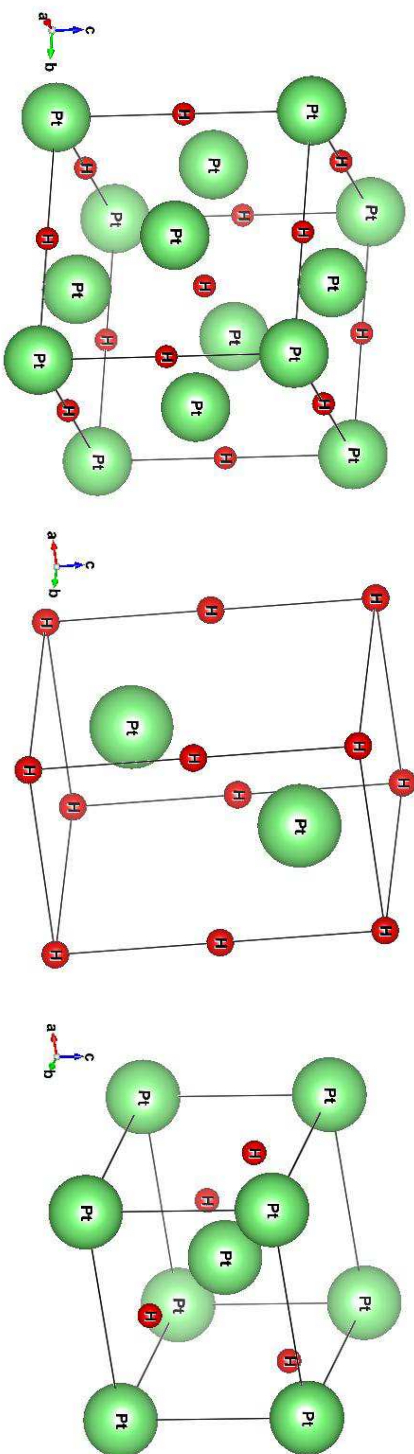
Nos calculs sont basés sur un choix judicieux des différents paramètres d'entrés tels que les rayons muffin tin, les points spéciaux, l'énergie cutt-off....) pour atteindre un certain degré de convergence. Ces paramètres sont illustrés dans le **Tableau 1**.

Nous avons calculé le paramètre de réseau et le module de compressibilité en utilisant l'équation d'état de Murnaghan <sup>[16]</sup>. La densité d'état (DOS) est obtenue par la méthode de Blochl et al <sup>[17]</sup>.

**Tableau 1** : Les différents paramètres d'entrés utilisés dans nos calculs

<b>PtH</b>		<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>R<sub>MT</sub></b>	<b>K<sub>MAX</sub></b>	<b>Point-k</b>	<b>R<sub>MT</sub></b>
<b><i>fcc</i></b> <b>Fm-3m</b>	Pt: 4a	0	0	0	07	56		Pt: 2.50
	H: 4b	1/2	1/2	1/2				H: 1.20
<b><i>hcp</i></b> <b>P6<sub>3</sub>/mmc</b>	Pt: 2d	1/3	2/3	3/4	07	36		Pt: 2.45
	H: 2a	0	0	0				H: 1.00
<b><i>Tétra.</i></b> <b>I-4m2</b>	Pt: 2a	0	0	0	04	40		Pt: 2.30
	H: 2c	1/2	1/2	1/4				H: 1.10

Sous haute pression, l'hydruure de platine PtH adopte différentes structures, on citera comme exemple, la structure hexagonal, tetragonal et cubique, avec des groupes d'espace (P6<sub>3</sub>/mmc), (I-4m2) et (Fm-3m) respectivement (voir **Figure 1**).



**Figure 1.** Les structures prédites à haute pression du composé PtH

### IIA.3. Les propriétés structurales et les transitions de phases du composé PtH

L'optimisation structurale pour nos matériaux à été effectuée en calculant le volume d'équilibre, le rapport  $c/a$  et le paramètre interne  $u$ .

Les paramètres du réseau de l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan <sup>[16]</sup> donnée par:

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

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

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminé par :

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

Dans le but de calculer la constante du réseau d'équilibre et le module de compressibilité pour le composé PtH dans chaque structure, l'énergie totale en fonction du volume a été calculée et représentée sur la **Figure 2**. Cette figure montre une stabilité énergétique favorable à la structure tetragonale, ce qui concorde parfaitement avec l'expérience <sup>[18]</sup> et les travaux théoriques <sup>[19, 20]</sup>. Les paramètres de réseau à l'équilibre  $a$  et  $c$ , les modules de compressibilité  $B$  ainsi que leurs premières dérivées  $B'$  du composé PtH dans les trois structures sont regroupés dans le **Tableau 2**.

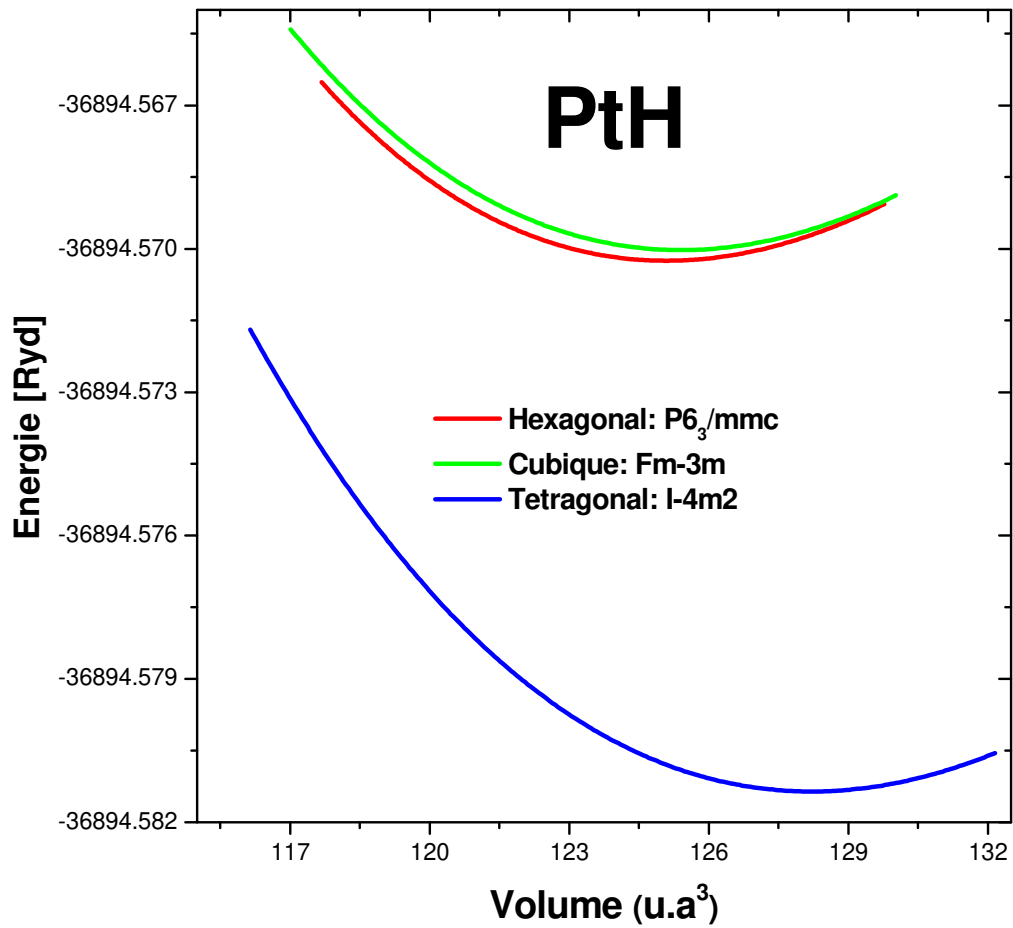


**Tableau 2.** Les paramètres de réseau  $a$  et  $c$ , les modules de compressibilité  $B$  et leurs premières dérivées du composé PtN dans Les trois structures, cubique, hexagonale et tétragonale, calculés par la GGA et comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

PtH	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$
<b>FCC: Fm-3m</b>	4.205 <sup>a</sup>		211.72 <sup>a</sup>	4.63 <sup>a</sup>
	3.991 <sup>[19]</sup>			
	3.915 <sup>[20]</sup>			
<b>HCP: P6<sub>3</sub>/mmc</b>	2.800 <sup>a</sup>	4.781 <sup>a</sup>	217.57 <sup>a</sup>	5.12 <sup>a</sup>
	2.773 <sup>[18]</sup>	4.713 <sup>[18]</sup>		
	2.795 <sup>[19]</sup>	4.765 <sup>[19]</sup>		
	2.690 <sup>[20]</sup>	5.552 <sup>[20]</sup>		
<b>TETRA: I-4m2</b>	3.550 <sup>a</sup>	2.961 <sup>a</sup>	206.56 <sup>a</sup>	5.68 <sup>a</sup>
	3.469 <sup>[19]</sup>	2.830 <sup>[19]</sup>		
	3.459 <sup>[8]</sup>	2.846 <sup>[20]</sup>		

<sup>a</sup> Notre calcul

Les paramètres de réseau du composé *hcp*-PtH à ~ 73 GPa sont en excellent accord avec l'expérience. Nos calculs théoriques du paramètre de réseau ( $a = 2,800 \text{ \AA}$  et  $c = 4,781 \text{ \AA}$ ) diffèrent légèrement de 1 % des données expérimentales ( $a = 2,773 \text{ \AA}$  et  $c = 4,713 \text{ \AA}$ )<sup>[18]</sup>. Cette différence est due certainement à l'utilisation de l'approximation du gradient généralisé GGA. A partir du tableau, l'approche GGA surestime les paramètres de réseau par rapport aux valeurs expérimentales. Dans le cas des composés *fcc*-PtH à 94 GPa et *tétra*-PtH à 20 GPa, les constantes de réseau obtenues sont très comparables avec celles des autres travaux théoriques<sup>[19, 20]</sup>. On remarque que les trois phases ont des valeurs élevées des modules de compressibilité. Donc nous pouvons prétendre que ces structures pourraient exhiber une dureté élevée.



**Figure 2.** L'énergie totale calculée en fonction du volume du composé PtH dans les phases cubique, tétragonale et hexagonale.

Les énergies libres de Gibbs ( $G$ ) en fonction de la pression sont données par l'expression:

$$G(P) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \left[ \left( 1 + \frac{B'}{B_0} P \right)^{(B' - 1)/B'} - 1 \right]$$

La valeur de la pression de transition de phase ( $P_t$ ) est déterminée en calculant les énergies libres de Gibbs ( $G$ ) pour deux phases:

$$G = E_{Tot} + PV - TS$$

Puisque nous ne considérons que la température nulle dans nos calculs ( $T=0$  K), l'énergie libre de Gibbs est égale à l'enthalpie ( $H$ )

$$H = E_{Tot} + PV$$

A des pressions données, la structure la plus stable est celle qui a la plus basse valeur d'enthalpie. On déduit les pressions de transition par l'égalité des enthalpies. La variation des enthalpies  $H$  des phases *fcc* et *hcp* du composé PtH par rapport à celle de la tétragonale est donnée sur la **Figure 3**, qui montre que PtH est plus stable à des pressions supérieures à environ 20 GPa. Expérimentalement, le composé tétragonal PtH a été observé à une température de 20 GPa <sup>[21]</sup> ce qui est en bon accord avec notre calcul.

Nous avons trouvé une transition de tétragonale à *hcp* ou *fcc* PtH entre 73 et 94 GPa. Les structures *fcc* et *hcp* ne diffèrent que par l'empilement des couches, ce qui les rend virtuellement dégénérées et similaires en énergie (à quelques meV par unité de formule). Sous pression, un calcul utilisant un modèle simple suggère que le site occupé par l'hydrogène dans les hydrures d'un métal avec une couche *d* tend à passer du site tétraédrique au site octaédrique et que l'hydrure se transforme en structure *hcp* ou *fcc* <sup>[22]</sup>, ce qui est en bon accord avec nos résultats. Nos calculs d'enthalpie ont confirmé la transition de phase ( $P6_3/mmc \rightarrow Fm-3m$ ) à 40 GPa puis la transition ( $I-4m2 \rightarrow P6_3/mmc$ ) à 73 GPa. La transition de phase ( $I-4m2 \rightarrow Fm-3m$ ) est localisée à  $\sim 94$  GPa.

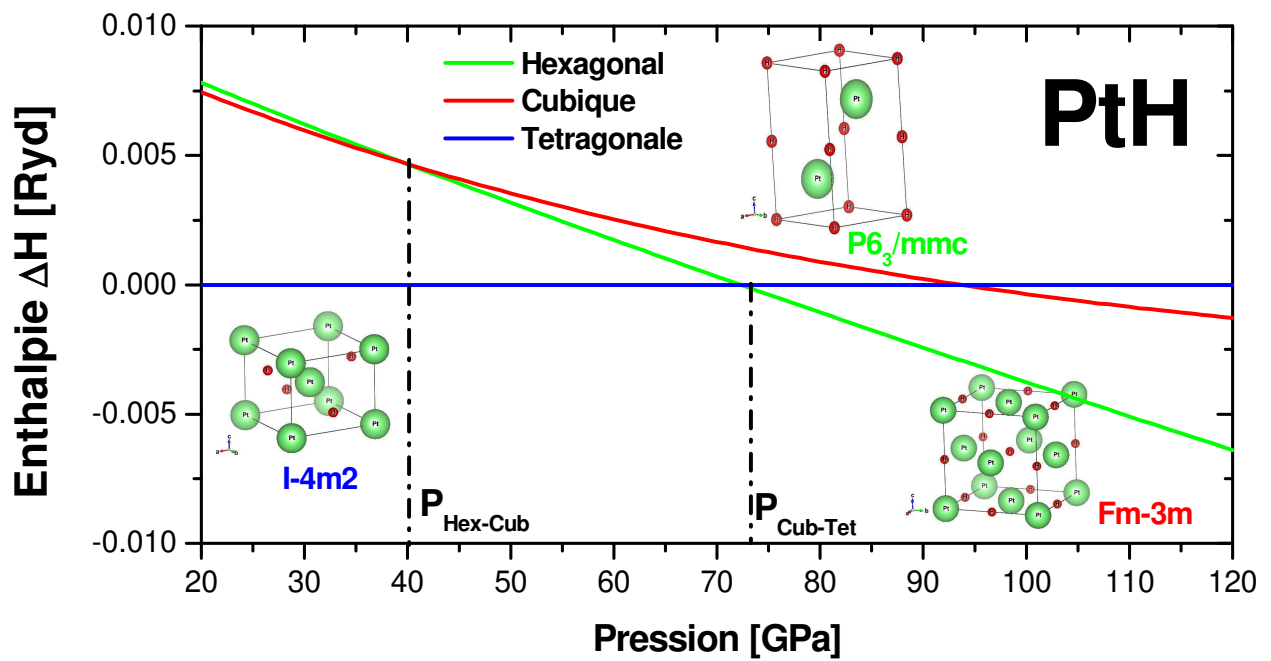


Figure 3. Comparaison des enthalpies des phases cubique, tétragonale et hexagonale du composé PtH.

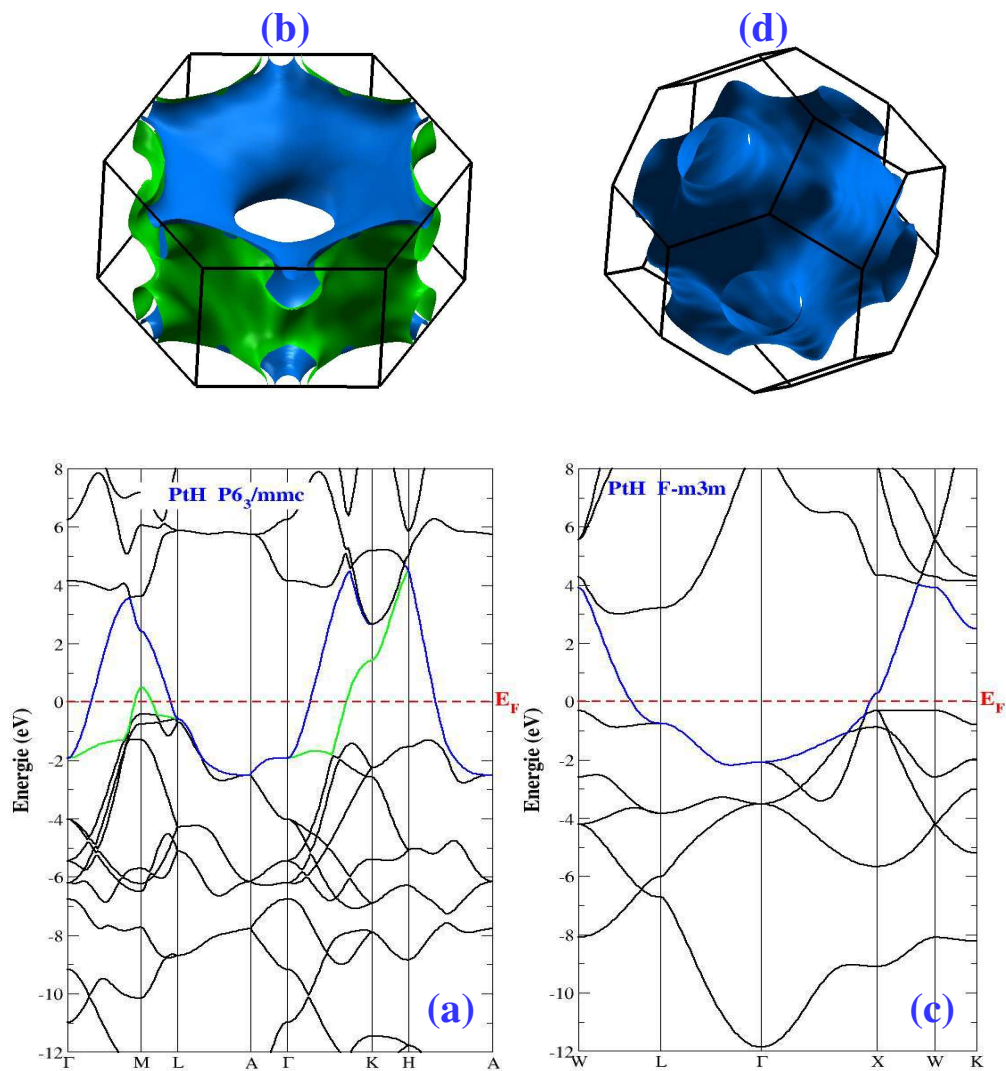
## IIA.4. Les propriétés électroniques du composé PtH

### IIA.4.1. Les structures de bandes et les surfaces de Fermi

Bien que toutes les structures compétitives étudiées soient métalliques, nous nous concentrerons sur les phases  $P6_3/mmc$  et  $Fm-3m$  en raison de leurs propriétés électroniques importantes. Les structures de bandes électroniques de la phase  $P6_3/mmc$  à 73 GPa et la phase  $Fm-3m$  à 94 GPa sont montrées sur les **Figures 4 (a)** et **(b)**. Les structures de bandes électroniques des phases  $P6_3/mmc$  et  $Fm-3m$  révèlent le caractère métallique avec des larges bandes de dispersion traversant le niveau de Fermi, ce qui entraîne plusieurs poches d'électrons et de trous à ce niveau énergétique.

Pour la phase  $P6_3/mmc$ , il y a deux bandes presque parallèles qui traversent le niveau de Fermi le long des directions  $\Gamma \rightarrow K \rightarrow H$ . L'apparition des bandes parallèles dans la structure de bande électronique est un signe d'un chevauchement possible (nesting) des deux surfaces de Fermi. En comparant avec la phase  $P6_3/mmc$ , il y a moins de bandes traversant le niveau de Fermi dans la phase  $Fm-3m$ . En fait, il y a une seule bande qui traverse le niveau de Fermi le long des directions  $W \rightarrow L$  et  $X \rightarrow W$ . Cette bande est plate dans le voisinage de  $E_F$  le long de la direction  $X-W$ . L'apparition simultanée de bandes plates et pointues près du niveau de Fermi a été suggérée comme étant essentielle au comportement supraconducteur <sup>[23]</sup>.

Les descriptions tridimensionnelles de la surface de Fermi sont présentées sur la **Figures 4 (c)** pour la phase  $P6_3/mmc$  et la **Figure 4 (d)** pour la phase  $Fm-3m$ . Dans l'ensemble, une large surface de Fermi dispersive montre clairement les propriétés métalliques des phases  $P6_3/mmc$  et  $Fm-3m$  PtH. En combinant avec la structure de bande électronique, des chevauchements possibles (nesting) peuvent être identifiés dans la phase  $P6_3/mmc$  le long de la direction  $M \rightarrow L$ . Ces résultats sont en excellent accord avec les constatations théoriques <sup>[19]</sup>



**Figure 4.** (a) Structure de bandes électronique, (b) Surface de Fermi du composé *hcp*-PtH, (c) Structure de bandes électronique, (d) Surface de Fermi du composé *fcc*-PtH.

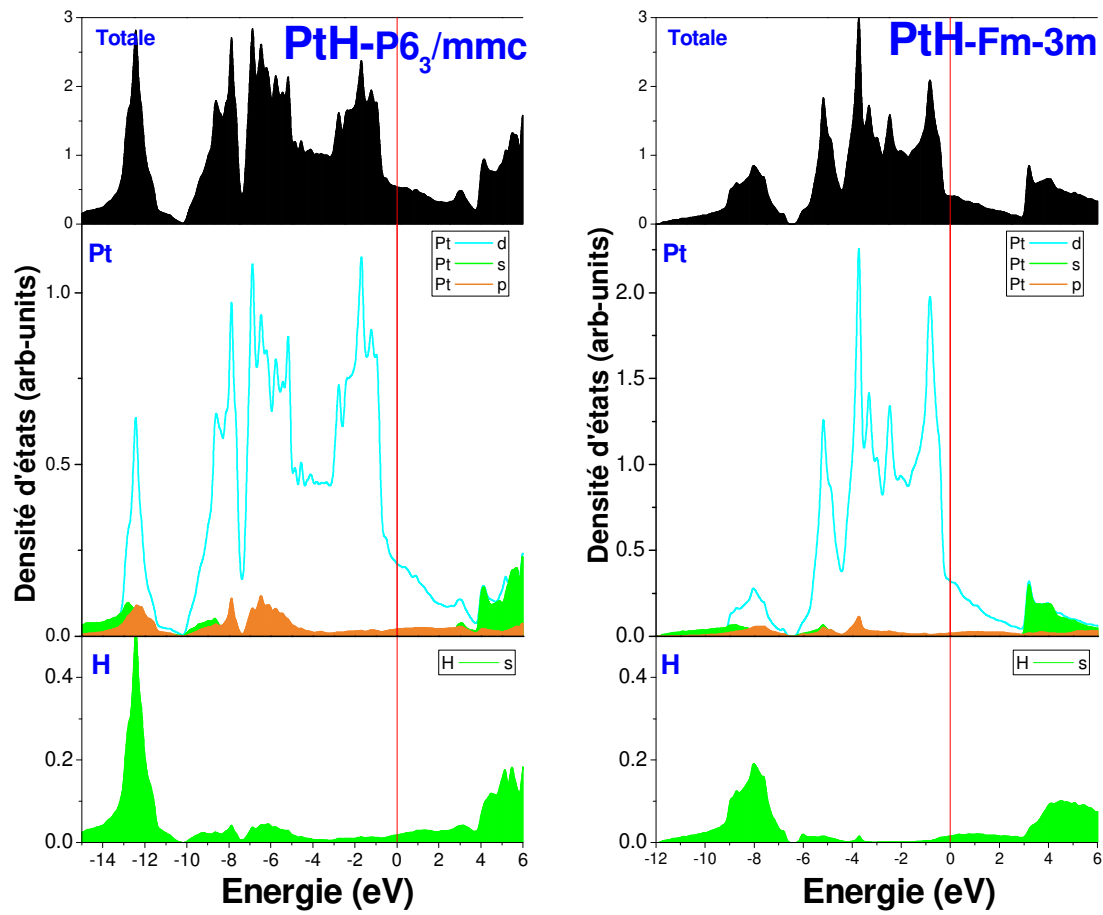
### *IIA.4.2. Les densités d'états et les densités de charge*

Pour étudier d'avantage les propriétés métalliques de PtH, la densité d'états partielle (PDOS) des deux structures hexagonale ( $P6_3/mmc$ ) et cubique ( $Fm-3m$ ), est représentée sur la **Figure 5**. Pour les deux phases, les électrons Pt  $5d$  dominent la région d'énergie entre -8 eV et le niveau de Fermi, et il y a une forte hybridation entre les électrons Pt  $5d$  et H  $1s$  dans la région d'énergie profonde de -10 à -15 eV pour le composé PtH- $P6_3/mmc$  et de -6.0 à -10 eV pour le composé PtH-  $Fm-3m$ . Pour la phase  $P6_3/mmc$ , le premier pic des électrons Pt  $5d$  en dessous du niveau de Fermi apparaît autour de -2 eV, et leur PDOS diminue brusquement à  $0,29 \text{ eV}^{-1}/\text{atome}$  au niveau de Fermi. Cette réduction entraîne une hybridation significative entre les électrons Pt  $5d$  et H  $1s$ . Ce phénomène est également observé dans d'autres hydrures de métaux de transition <sup>[24]</sup>, dans lesquels l'hybridation semble être importante pour la supraconductivité.

Cette hybridation est aussi observée dans la phase  $Fm-3m$ . Cependant, en examinant attentivement la densité d'états partielle PDOS au niveau de Fermi, représentée sur la **Figure 5**, l'hybridation entre les électrons Pt  $5d$  et H  $1s$  dans la phase  $Fm-3m$  semble plus forte que celle dans la phase  $P6_3/mmc$ , ce qui implique une température  $T_C$  plus élevée, possible dans la première phase.

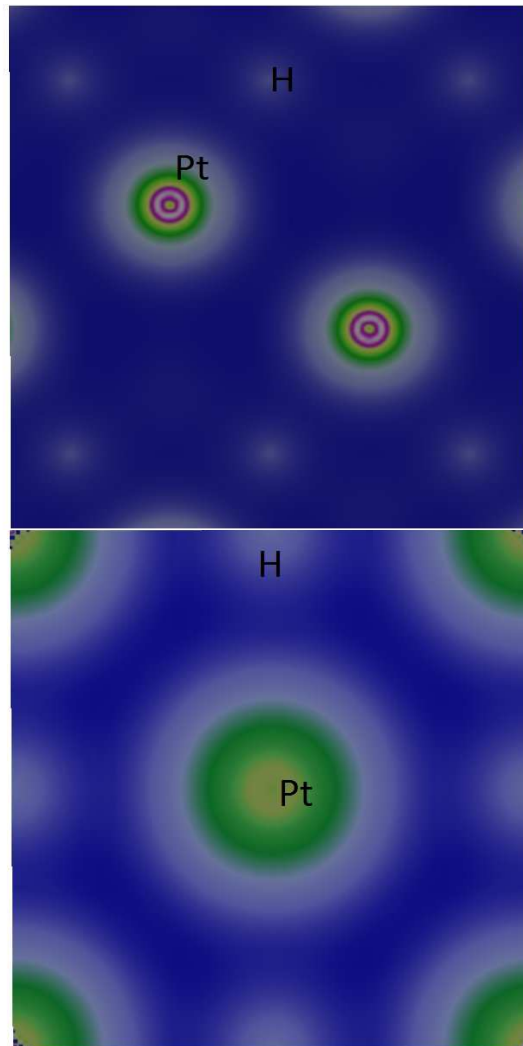
Afin de visualiser la nature et le caractère de liaison et d'expliquer le transfert de charge dans le composé PtH, nous avons calculé la densité de charge totale. La densité de charge de valence totale est tracée dans le plan (100) contenant les atomes Pt et H (voir la **Figure 6**).

Sur la **Figure 6**, on peut voir qu'il y a une augmentation de la densité électronique aux atomes H et une diminution de la région interstitielle entre les atomes métalliques où la liaison métal-métal a été formée dans les deux structures. Nous confirmons par ce réarrangement de charge, la nature électronégative de l'hydrogène. Il y a aussi une diminution de la densité électronique au niveau des atomes métalliques. On peut voir clairement que la charge de liaison est localisée entre l'atome de Pt et l'atome de H. Cette situation est expliquée par la légère différence entre les valeurs d'électronégativité des deux atomes Pt (2.28) et N (2.20), en utilisant l'échelle de Pauling.



**Figure 5.** Les densités d'états électroniques des composés *hcp*-PtH et *fcc*-PtH calculées par la GGA.





**Figure 6.** Les densités de charges électroniques des composés *hcp*-PtH en haut et *fcc*-PtH en bas calculées par la GGA.

## IIA.5. Conclusion

En résumé, les transitions de phase induites par la pression du composé PtH ont été étudiées en utilisant les calculs du premier principe via le code *Wien2k*. Lors de la compression, le PtH tétragonal ( $I-4m2$ ) se transforme en une structure hexagonale ( $P6_3/mmc$ ) à 73 GPa puis en une structure cubique ( $Fm-3m$ ) à 94 GPa. Ces deux structures compactes ont respectivement des symétries  $P6_3/mmc$  et  $Fm-3m$  et les atomes H occupent les sites interstitiels octaédriques. La phase prédite  $P6_3/mmc$  a été observée très récemment expérimentalement. La supraconductivité a été révélée dans ces deux phases. Ces résultats ont des implications significatives pour les matériaux riches en hydrogène sous haute pression en utilisant des électrodes Pt pour mesurer la résistance électrique.

## Bibliographies

- [1] E. Gregoryanz, C. Sanloup, M. Somayazulu, J. Badro, G. Fiquet, H.-k. Mao, and R. J. Hemley, *Nature Mater.* **3**, 294 (2004).
- [2] X. J. Chen, V.V. Struzhkin, Y. Song, A. F. Goncharov, M. Ahart, Z. X. Liu, H.-k. Mao, and R. J. Hemley, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 20 (2008).
- [3] M. I. Eremets, I. A. Trojan, S. A. Medvedev, J. S. Tse, and Y. Yao, *Science* **319**, 1506 (2008).
- [4] D.Y. Kim, R. H. Scheicher, S. Lebegue, J. Prasongkit, B. Arnaud, M. Alouani, and R. Ahuja, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 16454 (2008).
- [5] X.-J. Chen, J.-L. Wang, V.V. Struzhkin, H.-k. Mao, R. J. Hemley, and H.-Q. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 077002 (2008).
- [6] M. Martinez-Canales, A. R. Oganov, Y. Ma, Y. Yan, A. O. Lyakhov, and A. Bergara, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 087005 (2009).
- [7] C. Narayana, R. G. Greene, and A. L. Ruoff, *J. Phys. Conf. Ser.* **121**, 042019 (2008).
- [8] O. Degtyareva, J. E. Proctor, C. L. Guillaume, E. Gregoryanz, and M. Hanfland, *Solid State Commun.* **149**, 1583 (2009).
- [9] B. Baranowski, *Top. Appl. Phys.* **29**, 157 (1978).
- [10] B. Baranowski, S. Majchrzak, and T. B. Flanagan, *J. Phys. F* **1**, 258 (1971).
- [11] E. G. Ponyatovskii, V. E. Antonov, and I. T. Belash, in *Problems in Solids State Physics*, edited by A. M. Prokhorov and A. S. Prokhorov (MIR, Moscow, 1984), p. 109.
- [12] S. P. Besedin, A. P. Jephcoat, M. Hanfland, *High Pressure Res.*, **17**, 225–234 (2000).
- [13] Y. Fukai. *Metal-Hydrogen System*; Springer: Berlin, (2005).
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz. "An augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties", Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [15] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868 (1996).
- [16] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390 (1944).
- [17] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Anderson. *Phys. Rev. B.* **49**, 16223, (1994).
- [18] O. Degtyareva, J. E. Proctor, C. L. Guillaume, E. Gregoryanz, and M. Hanfland, *Solid State Commun.*, **149**, 1583–1586 (2009).
- [19] G. Gao, H. Wang, L. Zhu, and Y. Ma, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 1995–2000 (2012).

- 
- <sup>[20]</sup> C. Zhang, X.J. Chen, H.Q.Lin, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 035701 (2012).
- <sup>[21]</sup> N. Hirao, F. Hiroshi, O. Yasuo, T. Kenichi, and K. Takumi, Acta Crystallogr. Sect. A **64**, C609 (2008).
- <sup>[22]</sup> V. A. Somenkov, V. P. Glazkov, A.V. Irodova, S. Sh.Shilstein, J. Less-Common Met. **129**, 171 (1987).
- <sup>[23]</sup> A. Simon, Angew. Chem. Int. Edn **36**, 1788 (1997).
- <sup>[23]</sup> D. Y. Kim, R. H. Scheicher and R. Ahuja, Phys. Rev. Lett. **103**, 077002 (2009).

## Partie B. La structure électronique et magnétique des pérovskites $M\text{CoO}_3$ ( $M = \text{Bi}, \text{La}$ ) sous haute pression à partir des calculs *ab-initio*

### IIB.1. Introduction

La pérovskite multiferroïque  $\text{BiCoO}_3$  a été réalisée et elle adopte un type de structure tétragonale  $\text{PbTiO}_3$  où l'ion Cobalt est coordonné par cinq ions d'oxygène qui forment un polyèdre pyramidal [1]. La coordination pyramidale pour Co-ion provient de la position non centro-symétrique de l'atome  $\text{Bi}^{3+}$  [2]. L'orbitale  $d^6$  de l'ion  $\text{Co}^{3+}$  possède trois configurations de spin possibles: configurations à faible spin (LS), à spin intermédiaire (IS) ou à spin élevé (HS). Le composé  $\text{BiCoO}_3$  est un isolant antiferromagnétique (AFM) ( $T_N = 470\text{K}$ ) avec un ordre de spin AFM de type C, où les moments magnétiques de spin des ions de cobalt sont antiferromagnétiquement alignés suivant le plan  $xy$  et sont empilés ferromagnétiquement le long de l'axe  $z$  [2,3].

Dans les conditions ambiantes, le composé  $\text{BiCoO}_3$  a une structure tétragonale avec une forte tétragonalité associée à une grande polarisation spontanée [4] et un état de spin élevé d'ordre magnétique de spin AFM-C de l'ion de Cobalt [5]. En diminuant la température, on constate que l'électron de spin de  $\text{Co}^{3+}$  conserve son état HS jusqu'aux températures basses ce qui empêche la transition d'état de spin comme dans le cas de  $\text{LaCoO}_3$  [6].

Les éléments  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{La}^{3+}$  ont un rayon ionique similaire, par conséquent, les longueurs de liaison locales Co-O dans la pérovskite  $\text{BiCoO}_3$  à haute pression [phase non magnétique (LS)] sont identiques à celles du composé  $\text{LaCoO}_3$  dans sa phase fondamentale (état LS: Co-O = 1,925 Å à 5 K) [7,8].

La modification chimique du site A de la structure  $\text{ABO}_3$  devrait affecter les propriétés ferroélectriques (FE). Kan et al. [9] ont montré qu'une réponse diélectrique améliorée est obtenue dans les composés  $\text{BiFeO}_3$  dans lesquels Bi est substitué par un élément de terres rares RE (RE = La, Sm, Gd, Dy, etc.).

Dans cette partie, nous montrons l'influence de la taille des cations sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des systèmes  $M\text{CoO}_3$  ( $M = \text{Bi}, \text{La}$ ) dans les deux structures tétragonale et rhomboédrique en utilisant les calculs LSDA+ $U$ . Nous discutons également les effets du mécanisme de liaison sur les phénomènes du magnétisme et de la ferroélectricité dans ces systèmes.

## IIB.2. Outils de calcul

Les calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le package Wien2k <sup>[10]</sup>. Les atomes ont été représentés par la méthode L/APW+lo <sup>[11]</sup>. Dans cette méthode, les fonctions d'onde, la densité de charge et le potentiel sont étendus en harmoniques sphériques sans chevauchement de sphères muffin-tin, et des ondes planes sont utilisées dans la région interstitielle restante de la cellule unitaire. Dans le code, les états de cœur et de valence sont traités différemment. Les états de cœur sont traités par une approche relativiste de Dirac-Fock multi-configuration, tandis que les états de valence sont traités par une approche relativiste scalaire. Les fonctions d'échange et de corrélation électroniques ont été traitées en utilisant l'approximation de densité locale LDA <sup>[12]</sup> ainsi que leurs versions ajoutées sur l'interaction de Coulomb, LDA+ $U$  <sup>[13]</sup>. En même temps, nous avons utilisé un ensemble approprié de points  $k$  pour calculer l'énergie totale. Les modules de compressibilité et les paramètres du réseau d'équilibre ont été évalués en utilisant l'équation d'état de Murnaghan <sup>[14]</sup> pour ajuster les courbes de volume en fonction de l'énergie.

Les états électroniques des atomes dans le cristal ont été choisis avec les configurations de valence de Bi:  $5d^{10} 6s^2 6p^3$ , La:  $5s^2 5p^6 6s^2 5d^1 4f^0$ , Co:  $3p^6 3d^7 4s^2$ , et O:  $2s^2 2p^4$ , et nous avons adopté les valeurs de 2,5 bohr pour les éléments La / Bi, 1,85 bohr pour le cobalt et 1,6 bohr pour l'oxygène, en tant que rayons MT. Pour l'énergie de coupure, La valeur de 8 ( $R_{\text{MT}} * K_{\text{MAX}}$ ) a été utilisée. Pour les structures tétragonale et rhomboédrique, nous avons utilisé k-mesh Monkhorst-Pack de  $12 \times 12 \times 9$  et  $10 \times 10 \times 10$  respectivement <sup>[15]</sup>. La convergence des cycles auto-cohérents (SCF) a été supposée lorsque la différence d'énergie entre eux était inférieure à  $10^{-4}$  Ry.

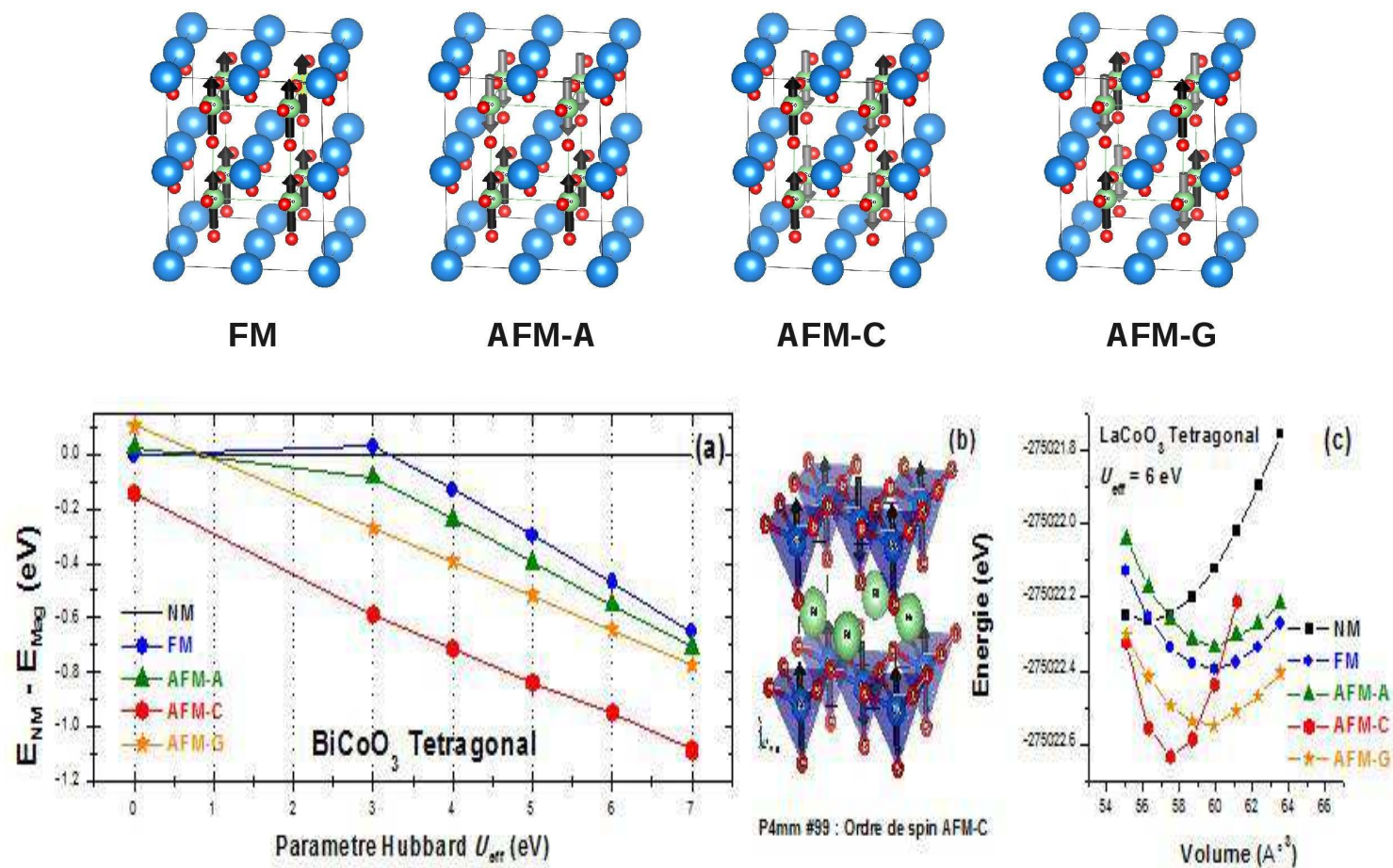
### IIB.3. La stabilité de la phase magnétique

L'oxyde de bismuth à base de cobalt  $\text{BiCoO}_3$  cristallise dans la structure tétragonale avec le groupe d'espace  $P4mm$  N°99 (**Figure 1**). Afin d'explorer la stabilité de la phase magnétique, nous comparons l'énergie totale de  $\text{BiCoO}_3$  dans différentes phases magnétiques par rapport à l'état paramagnétique (PM). Les calculs sont effectués pour le cas spin non polarisé, ainsi que pour les cas de ferromagnétique (FM), antiferromagnétique dans le plan  $ab$  empilé ferromagnétiquement dans la direction  $c$  (AFM-C), antiferromagnétique dans les trois directions (AFM-G), et ferromagnétique dans le plans  $ab$  empilé antiferromagnétiquement le long de l'axe  $c$  (AFM-A) (voir **Figure 1**). Les résultats obtenus sont montrés sur cette figure. Il est clair que l'énergie totale de la phase AFM-C est la plus basse, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales <sup>[16, 17]</sup> et d'autres résultats théoriques <sup>[18-20]</sup>.

A partir de la **Figure 1a**, nous pouvons constater que l'ordre AFM-C est favorisé, et le couplage super-échange est dominé dans le plan  $ab$  qui confirme le gain d'énergie des phases AFM-G et AFM-C par rapport aux configurations FM et AFM-A (le plan  $ab$  empilé ferromagnétiquement). La priorité de la phase AFM-C par rapport à l'AFM-G est due au transfert de charge entre les atomes d'oxygène voisins. Ce gain en énergie rend la structure magnétique AFM-C plus favorable que celle de l'AFM-G.

La détermination de l'état fondamental, les paramètres de réseau, la structure électronique et les propriétés magnétiques du composé  $\text{BiCoO}_3$  sont calculés en utilisant l'approche LSDA+ $U$  qui prédit la structure magnétique correcte. On remarque que la valeur de  $U$  n'affecte pas le résultat de la structure magnétique.

Ensuite, la stabilité magnétique du composé tétragonal hypothétique  $\text{LaCoO}_3$  a été étudiée avec le paramètre Hubbard sélectionné de la pérovskite tétragonale  $\text{BiCoO}_3$  ( $U = 6$  eV) et présentée dans la **Figure 1c**. Il est clair que le même ordre de spin apparaît dans le composé  $\text{LaCoO}_3$ , ce qui est dû à la taille atomique similaire des atomes La et Bi.



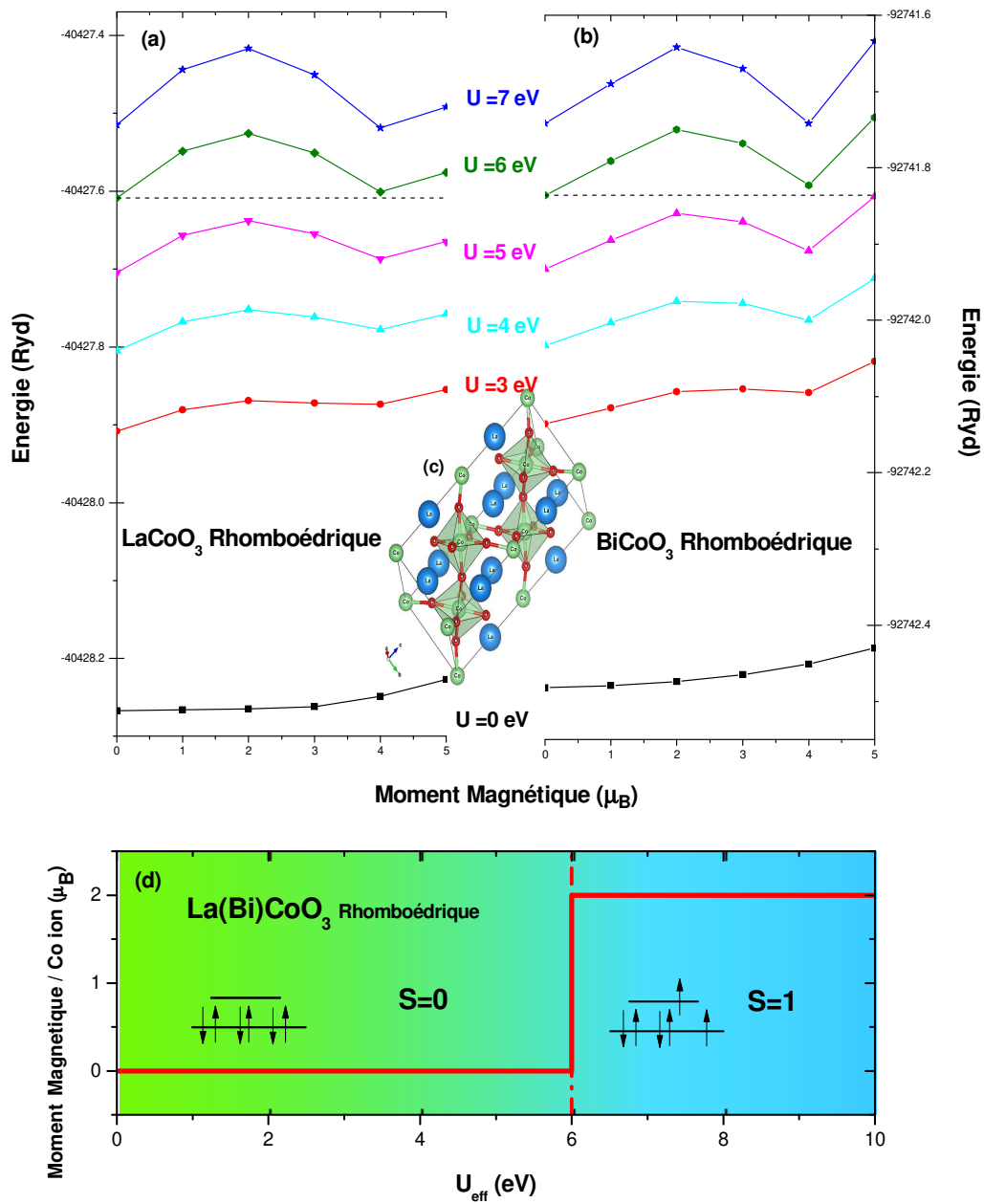
**Figure 1:** Stabilité magnétique: (a) Les énergies des différentes configurations de spin de  $\text{BiCoO}_3$  relative au cas non magnétique; (b) La structure cristalline tétragonale AFM-C; (c) La variation des énergies des différentes configurations de spin de  $\text{LaCoO}_3$  en utilisant LSDA+ $U$  ( $U = 6$  eV).



Le prototype  $\text{LaCoO}_3$  a une structure rhomboédrique d'un groupe d'espace  $R3c$ . Par rapport à la structure cubique, les octaèdres  $\text{CoO}_6$  des coins sont inclinés et la symétrie ponctuelle de l'ion central Co est réduite de cubique  $O_h$  au trigonal  $C_{3i}$ . Toutes les longueurs des liaisons  $l_{\text{Co-O}}$  sont maintenues identiques. L'état fondamental du composé  $\text{LaCoO}_3$  est la phase diamagnétique avec une configuration de spin faible (LS) <sup>[21]</sup>. Pour confirmer ce résultat, nous avons effectué deux calculs différents sur le système  $\text{LaCoO}_3$ , avec et sans spin polarisé.

Il y a trois configurations possibles de spin dans les ions  $\text{Co}^{+3}$ , l'état non magnétique est dérivé de la configuration à spin faible (LS:  $S=0$ ); et l'état magnétique est dérivé de la configuration de spin intermédiaire (IS:  $S=1$ ) ou de la configuration à spin élevé (HS:  $S=2$ ). À notre connaissance, la pérovskite rhomboédrique  $\text{BiCoO}_3$  est un composé hypothétique.

L'état non magnétique dans les deux composés explique la configuration de spin faible (LS,  $S = 0$ ). Étant donné que  $\text{LaCoO}_3$  est un matériau fortement corrélé, l'effet du paramètre d'Hubbard  $U_{\text{eff}}$  est clair. Pour cela, nous avons effectué les calculs du moment de spin fixe (FSM) <sup>[22]</sup> en utilisant le formalisme LSDA+ $U$  avec la variation de  $U_{\text{eff}}$  (voir **Figure 2(a-b)**). Dans les deux cas, la variation de l'énergie en fonction du moment magnétique total prédit l'état de spin faible pour toutes les valeurs  $U$  ( $U = 0$  à  $6$ ) et au delà de  $U = 6$ , il y a un changement d'état de spin de LS vers IS. Ainsi, le moment magnétique total correspondant à l'état IS est environ  $4 \mu\text{B}$ , ce qui donne à l'ion Co un moment magnétique local (MM) de  $2 \mu\text{B}$ . Donc, nous pouvons conclure que le paramètre d'Hubbard  $U_{\text{eff}}$  affecte le résultat et nous devrions sélectionner soigneusement la meilleure valeur de  $U$ . Enfin, nous devons utiliser une valeur  $U_{\text{eff}}$  égale ou inférieure à  $6 \text{ eV}$  (voir **Figure 2d**).



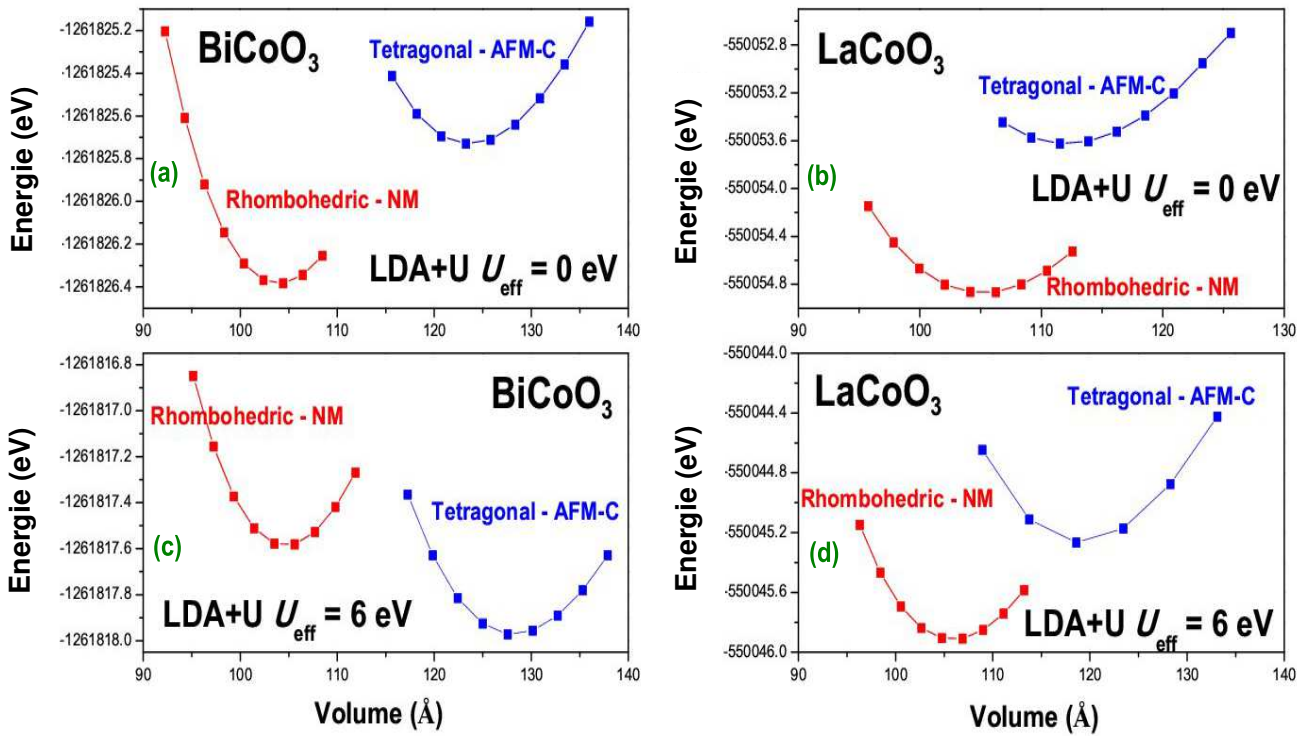
**Figure 2:** Les courbes du moment de spin fixe (FSM) pour (a)  $\text{LaCoO}_3$  et (b)  $\text{BiCoO}_3$  ( $U_{\text{eff}}$  varie de 0 à 7eV) obtenues par les calculs LSDA+U; (c) la cellule unitaire rhomboédrique; (d) La variation de moment magnétique (MM) de l'ion Co en fonction de  $U_{\text{eff}}$  pour les composés  $\text{LaCoO}_3$  et  $\text{BiCoO}_3$ .

#### IIB.4. Les propriétés structurales des composés $M\text{CoO}_3$ ( $M=\text{Bi}, \text{La}$ )

Dans cette section, nous avons calculé les énergies totales des matériaux  $\text{Bi/LaCoO}_3$  dans les deux structures, tétraogonales et rhomboédriques, avec et sans application des paramètres Hubbard. Les calculs ont été effectués en utilisant l'approche  $\text{LSDA}+U$  pour  $U = 0, 3, 4, 5, 6$  et  $7$ . Sur la **Figure 3 (a-d)**, nous avons présenté uniquement les résultats obtenus par  $\text{LSDA}+U$  (pour  $U = 0$  et  $6$  eV).

L'effet du potentiel Hubbard sur la stabilité structurale est plus clair dans le composé  $\text{BiCoO}_3$  (BCO) que dans  $\text{LaCoO}_3$  (LCO). D'après les **Figures 3b et 3d**, il est clair que le LCO adopte une structure rhomboédrique confirmée expérimentalement <sup>[21]</sup> et que le paramètre  $U$  n'affecte pas la stabilité structurale. Cependant, le résultat expérimental montre une structure tétraogonale plus stable pour le composé  $\text{BiCoO}_3$  <sup>[18-20]</sup>, ce qui est en désaccord avec notre calcul  $\text{LSDA}$  ( $U = 0$  eV) (voir **Figure 3a**). Cette défaillance de l'approximation  $\text{LSDA}$  a été corrigée par l'application du potentiel d'Hubbard avec une grande valeur de  $U_{\text{eff}}$ . Les valeurs théoriques et expérimentales des paramètres de réseau ( $a, c/a$ ) et le paramètre interne  $z$  sont représentés dans le **Tableau 1**.

Tous les travaux antérieurs suggèrent que la pérovskite  $\text{BiCoO}_3$  devrait être classée comme un isolant de Mott, ce qui nécessite un calcul  $\text{DFT}+U$ , mais malheureusement, l'application du paramètre  $U$  dans  $\text{LSDA}$  augmente le volume et la tétraogonalité ( $c/a$ ). Cependant, cette approximation d'échange-corrélation donne de bons résultats des propriétés électroniques. Les **Figures 4a, 4b** et le **Tableau 1** montrent l'effet du paramètre d'Hubbard sur les constantes de réseau et les positions atomiques du composé  $\text{BiCoO}_3$ . La **Figure 4c** montre également l'effet de  $U_{\text{eff}}$  sur le volume et sur le  $c/a$  de  $\text{BiCoO}_3$ , et confirme que  $U_{\text{eff}} = 6$  eV est une meilleure valeur pour prédire de bons paramètres structuraux de l'état fondamental.



**Figure 3:** La variation de l'énergie totale en fonction de volume calculée par LSDA+ $U$  ( $U = 0$  et  $6$  eV).

**Tableau 1:** Les constantes de réseaux optimisées et les positions atomiques de la tétragonale-AFM-C BiCoO<sub>3</sub> comparées aux données théoriques et expérimentales (les valeurs en caractère gras sont en bon accord avec les données expérimentales).

BiCoO <sub>3</sub> -T AFM-C	a (Å)	c (Å)	z <sub>Co</sub>	Z <sub>O1</sub>	Z <sub>O2</sub>
FP-LAPW, LSDA+U, U = 0 <sup>a</sup>	3.6008	<b>4.7663</b>	0.5723	0.1994	0.7088
FP-LAPW, LSDA+U, U = 3 <sup>a</sup>	3.6385	4.7821	0.5681	0.2018	0.7186
FP-LAPW, LSDA+U, U = 4 <sup>a</sup>	3.6422	4.7858	0.5681	0.2019	0.7196
FP-LAPW, LSDA+U, U = 5 <sup>a</sup>	3.6462	4.7884	0.5680	<b>0.2016</b>	0.7208
FP-LAPW, LSDA+U, U = 6 <sup>a</sup>	<b>3.6539</b>	4.8025	<b>0.5664</b>	<b>0.2052</b>	<b>0.7230</b>
FP-LAPW, LSDA+U, U = 7 <sup>a</sup>	3.6480	4.7943	0.5675	0.2002	0.7201
PP <sup>[18]</sup>	3.7304	4.7897	0.5718	0.2015	0.7194
FP-LAPW, LSDA+U <sup>[20]</sup>	3.748	4.710	0.5658	0.2053	0.7287
FP-LAPW, LSDA <sup>[19]</sup>	3.73055	4.72613	0.57382	0.21421	0.7220
Expérience <sup>[18]</sup>	3.7199	4.7196	0.5664	0.2024	0.7311
Expérience <sup>[16]</sup>	3.729	4.723	0.5669	0.2034	0.7300

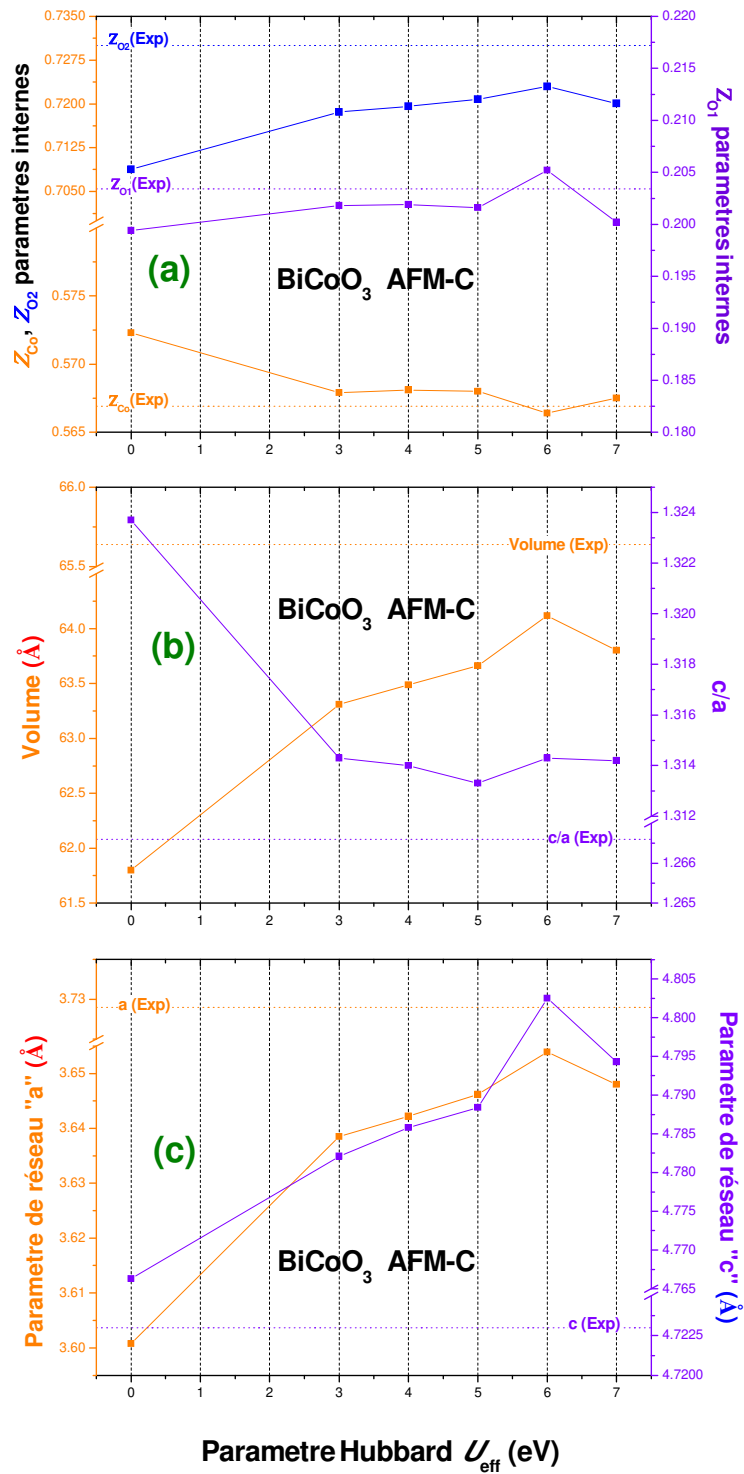
<sup>a</sup>Notre Travail

Nous avons étudié avec succès l'état fondamental de nos systèmes par rapport aux investigations expérimentales et théoriques. La pérovskite BiCoO<sub>3</sub> adopte une structure tétragonale parce que l'existence de l'ion Bi et en particulier l'orbitale *s* dans les états de valence favorise un déplacement de la position du cobalt de son site centro-symétrique (mécanisme 'lone pair'). Cependant, dans le composé LaCoO<sub>3</sub>, il n'y a ni le déplacement des atomes de cobalt ni l'effet 'lone pair'. Nous présentons dans le **Tableau 2** toutes les données structurales du composé rhomboédrique LaCoO<sub>3</sub> et la **Figure 5** montre l'effet du potentiel d'Hubbard sur les paramètres structuraux.

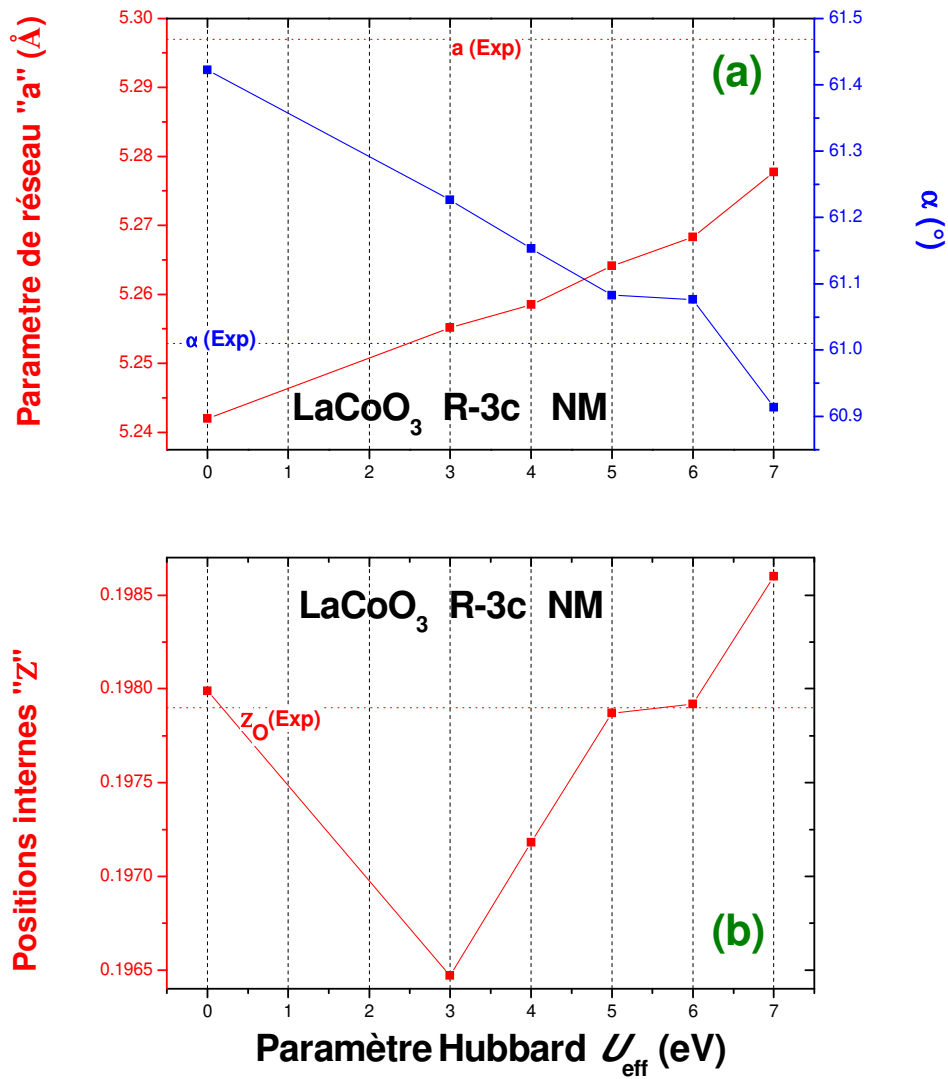
**Tableau 2:** Les constantes du réseau optimisées et les positions atomiques du composé rhomboédrique LaCoO<sub>3</sub> à l'état non magnétique (NM) comparées aux données théoriques et expérimentales (les valeurs en gras sont en bon accord avec les données expérimentales).

LaCoO <sub>3</sub> -R NM	a (Å)	α (°)	x <sub>O</sub>
LDA+U, U = 0 <sup>a</sup>	5.242	61.4226	0.19799
LDA+U, U = 3 <sup>a</sup>	5.2552	61.2266	0.19647
LDA+U, U = 4 <sup>a</sup>	5.2585	61.1533	<b>0.19718</b>
LDA+U, U = 5 <sup>a</sup>	5.2641	61.0826	0.19787
LDA+U, U = 6 <sup>a</sup>	5.2683	<b>61.0761</b>	0.19792
LDA+U, U = 7 <sup>a</sup>	<b>5.2777</b>	60.9141	0.19860
LDA+U <sup>[23]</sup>	5.4208	61.1287	---
U <sub>sc</sub> <sup>[24]</sup>	5.3374	61.14	---
LDA <sup>[24]</sup>	5.3283	61.4	---
Expérience <sup>[25]</sup>	5.297	61.01	0.19735
Expérience <sup>[26]</sup>	5.3416	60.99	0.1978

<sup>a</sup>Notre Travail



**Figure 4:** (a) La variation de  $z_{Co}$ ,  $z_{O1}$  et  $z_{O2}$  en fonction de  $U_{eff}$ , (b) La variation du volume et  $c/a$  en fonction de  $U_{eff}$ , (c) La variation de  $a$  et  $c$  en fonction de  $U_{eff}$  du composé  $BiCoO_3$ .



**Figure 5:** (a) La variation de la valeur  $a$  et  $\alpha$  en fonction de  $U_{\text{eff}}$  pour le composé LaCoO<sub>3</sub>, (b) La variation du paramètre interne  $z$  en fonction de la valeur de  $U_{\text{eff}}$  pour le LaCoO<sub>3</sub>.

### IIB.5. Les structures de bandes

Dans un premier temps, nous discuterons les principales caractéristiques des structures de bande des composés Bi/LaCoO<sub>3</sub> et l'effet du paramètre U. La **Figure 6** montre les structures de bande le long des lignes de haute symétrie dans une gamme d'énergie proche du niveau de Fermi des deux systèmes BiCoO<sub>3</sub> et LaCoO<sub>3</sub>. On observe clairement l'effet de U<sub>eff</sub> sur les structures de bande des deux composés via une transition métal-isolant.

Le **Tableau 3** présente les différentes valeurs des énergies de gap pour les deux systèmes Bi/LaCoO<sub>3</sub> en utilisant l'approche LSDA+U (U= 0-7eV) comparées aux données expérimentales et théoriques. Nos résultats illustrés sur la **Figure 7** confirment le bon choix du paramètre U<sub>eff</sub> (U = 6 eV).

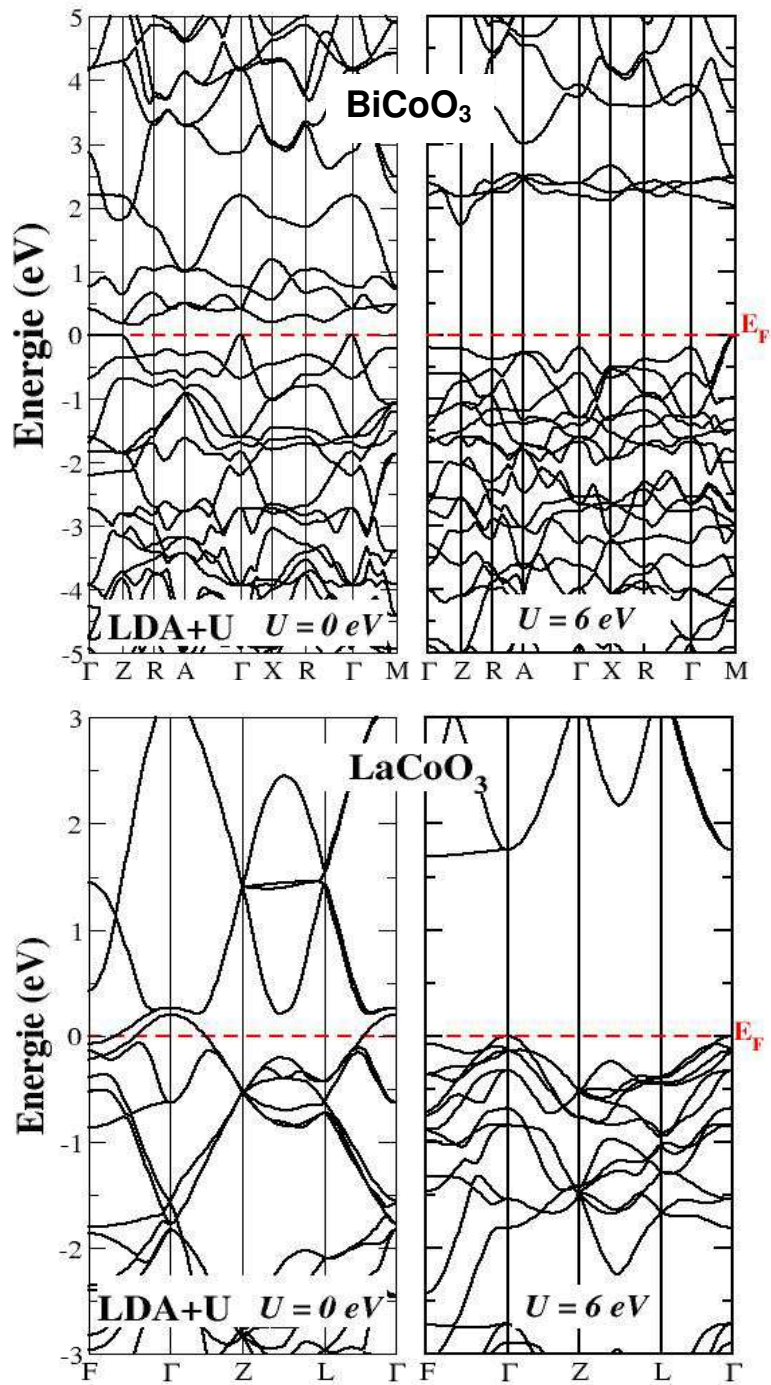
**Tableau 3:** Les résultats calculés de la taille du gap (E<sub>g</sub>) et du moment magnétique par l'atome Co, pour les matériaux BCO et LCO (Les valeurs en gras sont en bon accord avec les données expérimentales)

	BiCoO <sub>3</sub> –TAFM-C		LaCoO <sub>3</sub> –R NM
	E <sub>g</sub> (eV)	Magnetic moment/Co (μ <sub>B</sub> )	E <sub>g</sub> (eV)
LDA+U, U = 0 <sup>a</sup>	0.15705	2.17381	---
LDA+U, U = 3 <sup>a</sup>	1.34708	2.7548	0.58164
LDA+U, U = 4 <sup>a</sup>	1.608	2.84047	0.9322
LDA+U, U = 5 <sup>a</sup>	1.7388	2.84047	1.31008
LDA+U, U = 6 <sup>a</sup>	1.72282	2.97489	1.69486
LDA+U, U = 7 <sup>a</sup>	<b>1.7067</b>	<b>3.03908</b>	1.97525
LDA+U	2.11 <sup>[20]</sup>	2.48 <sup>[20]</sup>	0.70 <sup>[27]</sup> , 2.06 <sup>[28]</sup>
Hartree-Fock	3.31 <sup>[29]</sup>	3.32 <sup>[29]</sup>	---
Experience	1.70 <sup>[30]</sup>	3.24 <sup>[16]</sup>	0.9±0.3 <sup>[31]</sup>

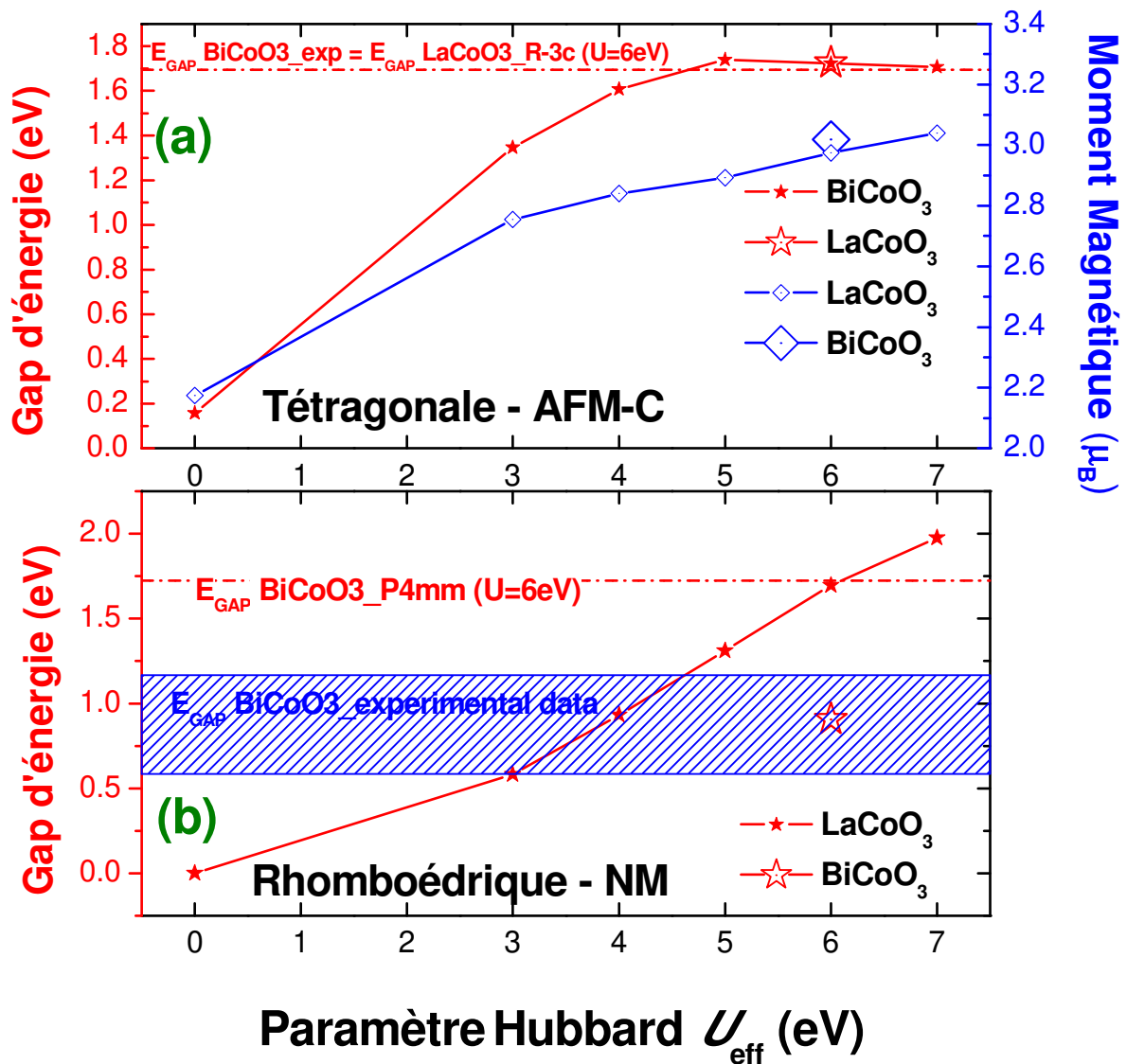
<sup>a</sup>Notre Travail

Pour les deux composés, une bande interdite indirecte est localisée (le maximum de la bande de valence à M et le minimum de la bande de conduction au point Z pour le BCO, le maximum de la bande de valence à Γ et le minimum de bande de conduction au point F pour le LCO). En utilisant LAPW-LSDA+U, nous avons prédit la bande interdite et le moment magnétique avec une bonne précision. Puisque le rayon ionique de La et Bi sont presque égaux, et l'environnement de Cobalt est le même dans les deux structures, nous avons trouvé des énergies de bande interdite équivalentes dans les deux matériaux.





**Figure 6:** Les structures de bande de Bi/LaCoO<sub>3</sub> en utilisant  $U_{\text{eff}} = 0$  et 6



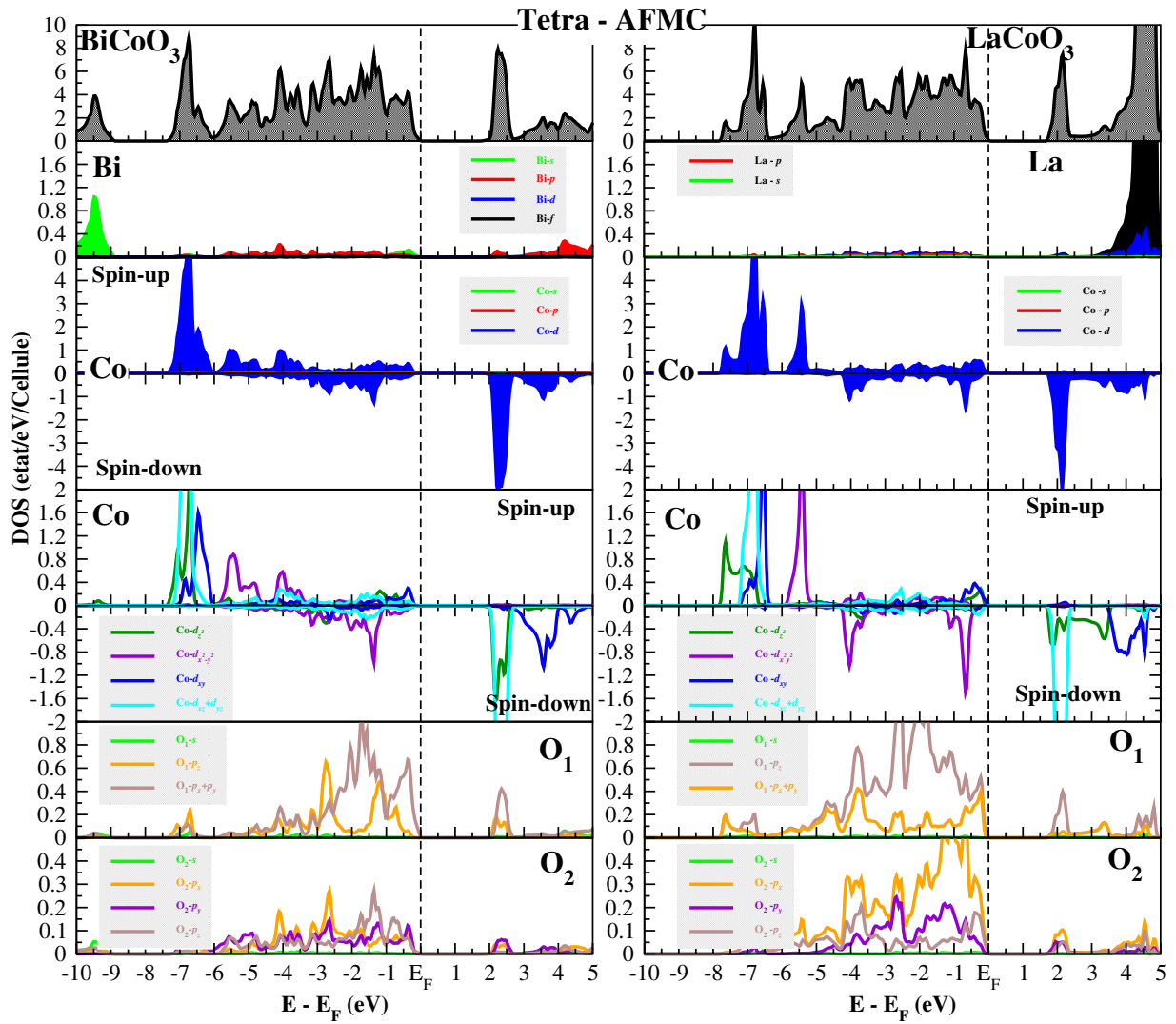
**Figure 7:** (a) La variation de la bande interdite et du moment magnétique de spin de  $BiCoO_3$  et  $LaCoO_3$  dans la structure tétragonale, avec différentes valeurs de  $U_{eff}$  comparées aux données expérimentales, (b) La variation de la bande interdite de  $LaCoO_3$  et de  $BiCoO_3$  dans la structure rhomboédrique, avec différentes valeurs  $U_{eff}$  en comparant avec des données expérimentales.

### IIB.6. Les densités d'états et les moments magnétiques

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des deux composés BiCoO<sub>3</sub> et LaCoO<sub>3</sub> dans la structure tétragonale AFM-C calculées par LSDA+*U* (*U* = 6 eV) sont présentées sur les **Figures 8, 9**. TDOS de LCO présentent un caractère métallique en utilisant l'approche LSDA et un caractère semi-conducteur obtenu par LSDA+*U*. Pour le composé BCO, le caractère isolant est présent et l'énergie de la bande interdite augmente en fonction de  $U_{\text{eff}}$  (voir **Figure 7**).

À partir de la **Figure 8**, nous remarquons qu'il existe des états Co 3*d* non occupés (hybridés avec les orbitales O 2*p*) dans la région entre 2 eV et 2,8 eV et la largeur de cette bande inoccupée est d'environ 0,8 eV. D'après les DOS partielles de Bi, Co et O, il y a des occurrences d'effets d'hybridation forts sur les états O 2*p*-Co 3*d* et Bi (6*s*, 6*p*)-O 2*p*. On admet généralement que la transition de phase ferroélectrique résulte d'un équilibre sensible entre les forces de Coulomb à long portée (ce qui favorise l'état ferroélectrique) et les répulsions à courte portée (ce qui favorise la structure non polaire) <sup>[18]</sup>.

L'hybridation entre Co 3*d* et O 2*p* conduit à un transfert de charge de O vers Co, ainsi les éléments O (2.535) et Co (4.5884↑ et 1.6357↓) ne sont pas complètement ionisés. Les liaisons covalentes Co-O qui s'étendent de -7,5 eV au niveau de Fermi  $E_F$ , vont affaiblir les répulsions à courte portée et réduire par la suite l'énergie totale, ce qui est favorable à la transition de phase ferroélectrique. De plus, l'état de Bi est entièrement occupé et agit comme un état de '*lone pair*' provoquant ainsi le décentrement de l'ion Co <sup>[18]</sup>. La covalence de Bi-O (-10 eV - -9 eV) provoque un transfert de charge partiel de l'élément O vers les deux Bi, ce qui réduit l'énergie totale et améliore la stabilité de la structure ferroélectrique de BiCoO<sub>3</sub>. D'autre part, les hybridations de Co-O causent une diminution forte des moments magnétiques de spin des ions Co 2,97  $\mu\text{B}$  en comparant avec la configuration  $d^6$  (4  $\mu\text{B}$ ). La **Figure 8** montre une hybridation entre Co  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  et O  $p_z$ , avec l'absence de l'hybridation entre  $d_{xy}$  et  $p_z$ . Cette remarque confirme le caractère de localisation de l'orbitale  $d_{xy}$ . À partir de la **Figure 8**, nous pouvons observer l'occupation de l'orbitale Co *d* comme suit:  $d_{xy}\uparrow$ ,  $d_{xz}\uparrow$ ,  $d_{yz}\uparrow$ ,  $d_z^2\uparrow$  et  $d_{x^2-y^2}\uparrow\downarrow$ . Ce résultat confirme que l'orbitale  $t_{2g}$  est plus élevée que l'orbitale  $e_g$ , où l'électron bas préfère l'orbitale  $e_g$ . Le dernier résultat montre l'état de spin élevé (HS) dans le composé BCO-T avec un moment magnétique de 2.97  $\mu\text{B}$  réduit par la liaison covalente Co-O.

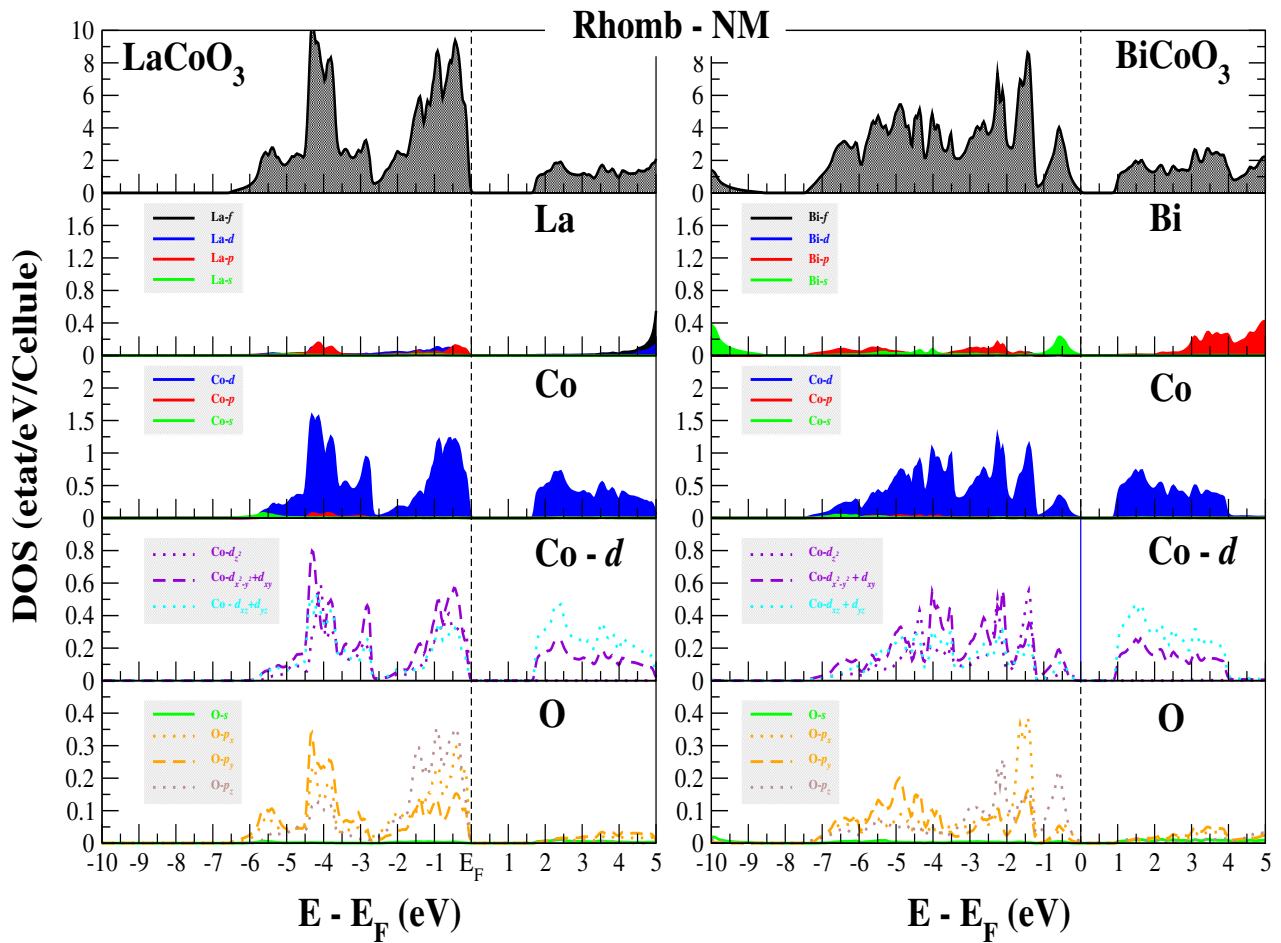


**Figure 8:** La densité d'états totale et partielle des deux composés tétraonaux AFM-C Bi/LaCoO<sub>3</sub> obtenue par l'approche LSDA+U (U = 6 eV).

Le champ cristallin dans le BCO existe en raison de l'environnement octaédrique de l'ion de cobalt. A partir de la densité d'états du composé BCO, une division des orbitales  $d$  du Cobalt est localisée due à l'effet Jahn-Teller. Ce dernier se produit suite à la déformation des octaèdres réguliers en une distorsion tétragonale pour briser la symétrie cubique. Néanmoins, dans ce type d'oxydes de métaux de transition, l'état de spin antiferromagnétique de type C ou de type G résulte du mécanisme de super échange.

Dans le cas de la pérovskite  $\text{BiCoO}_3$ , l'antiferromagnétisme de type C est favorisé en raison de l'existence d'un transfert de charge entre les oxygènes des plus proches voisins, où les propriétés de transport suivent le chemin Co-O-O-Co. Le transfert de charge O-O réduit l'énergie totale du système et rend l'état AFM-C plus stable que la phase AFM-G. Dans le cas du tétragonal AFM-C  $\text{LaCoO}_3$ , on remarque la même hybridation et une liaison covalente entre les atomes de Co et O (voir [Figure 7](#)). Cependant, l'absence de l'hybridation entre les orbitales  $s$  et  $p$  La et l'orbitale  $p$  O induit la disparition de l'effet 'lone pair', ce qui empêche le déplacement de l'élément Co et par conséquent la phase ferroélectrique sera défavorisée.

La [Figure 9](#) montre la densité d'états calculée pour la configuration non magnétique (LS:  $t_{2g}^6 e_g^0$ ) du composé rhomboédrique  $\text{LaCoO}_3$ , où  $t_{2g}$  est entièrement occupé avec les orbitales triplement dégénérées  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ , et  $d_{yz}$  (mêmes énergies en DOS). La bande de valence est formée par un mélange d'états Co et d'orbitales O  $2p$  tandis que les orbitales doublement dégénérées  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_z^2$ , qui représentent la couche  $eg$ , forment la bande de conduction et la bande de valence, et sont caractérisés par deux pics à -0,5 et à -4,5 eV au dessous de l'énergie de Fermi. Cette région représente une forte hybridation des électrons des atomes de O et Co avec une petite contribution de l'atome de La. Pour le composé rhomboédrique  $\text{BiCoO}_3$ , il existe une petite hybridation entre les orbitales Bi  $s$  et O  $p$ , qui peut provoquer un déplacement de l'atome de Co et par conséquent l'inclinaison de l'octaèdre.



**Figure 9:** La densité d'états totale et partielle des deux composés rhomboédriques NM Bi/LaCoO<sub>3</sub> obtenue par l'approche LSDA+U (U = 6 eV).

## IIB.7. Conclusion

Nous avons effectué une étude détaillée sur les états fondamentaux structuraux et magnétiques des pérovskites fortement corrélées,  $\text{BiCoO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$  en utilisant la méthode DFT de premier principes et les calculs LSDA+ $U$ . Nous avons trouvé une valeur critique de  $U_{\text{eff}} = 6$  eV qui induit une transition d'état de spin dans la structure rhomboédrique  $\text{LaCoO}_3$ . La variation de  $U$  provoque une transition structurale du rhomboédrique au tétragonale dans la pérovskite  $\text{BiCoO}_3$ . Notre résultat montre que la structure AFM-C tétragonale est stable pour des valeurs  $U_{\text{eff}}$  supérieures à 4,0 eV. Selon ces deux valeurs critiques de  $U_{\text{eff}}$  (entre 4,0 eV et 6,0 eV), le composé  $\text{BiCoO}_3$  adopte l'état antiferromagnétique avec un ordre de spin de type C et la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  a été trouvé non magnétique avec une configuration de spin faible des électrons Co  $d$ . Les paramètres structuraux du composé  $\text{BiCoO}_3$  dans la structure tétragonale-AFM-C et du système  $\text{LaCoO}_3$  dans la structure rhomboédrique-NM en utilisant  $U_{\text{eff}} = 6$  eV, sont trouvés en bon accord avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Les structures de bandes de ces composés confirment le caractère isolant pour les deux matériaux avec une large bande interdite. Nous avons également examiné la densité d'états des composés synthétisés T- $\text{BiCoO}_3$ -AFM-C et R- $\text{LaCoO}_3$ -NM, ainsi que les composés hypothétiques T- $\text{LaCoO}_3$ -AFM-C et R- $\text{BiCoO}_3$ -NM. Les calculs ont montrés la présence des forts effets d'hybridation sur les états O  $2p$ -Co  $3d$  et Bi ( $6s$ ,  $6p$ ) -O  $2p$ . Les liaisons covalentes Co-O affaibliront les répulsions à courte portée et réduiront l'énergie totale, ce qui est favorable à la transition de phase ferroélectrique.

En outre, l'état de Bi est entièrement occupé et agit comme un état de '*lone pair*' provoquant le décentrement de l'ion Co. D'autre part, les hybridations de Co-O provoquent la forte diminution des moments magnétiques de spin des ions Co 2,97  $\mu\text{B}$  par rapport à la configuration  $d^6$  (4  $\mu\text{B}$ ).

Nos résultats montrent l'état de spin élevé (HS) pour le composé BCO-T avec un moment magnétique de 2.97  $\mu\text{B}$  réduit par la liaison covalente Co-O. Il y a une division des orbitales de Cobalt due à l'effet Jahn-Teller qui résulte de la déformation octaédrique pour briser la symétrie cubique. D'après nos calculs, il existe des similitudes évidentes entre les composés BCO-R et LCO-R. Cependant, l'absence d'hybridation entre les orbitales La  $s$  et l'orbitale O  $p$  n'induit pas l'effet '*lone pair*' et par conséquent la phase ferroélectrique n'est pas favorisée.

## Bibliographies

- <sup>[1]</sup> R. J. Nelmes and W. F. Kuhs. *Solid State Commun.*, **54**, 721 (1985).
- <sup>[2]</sup> T. Sudayama, Y. Wakisaka, T. Mizokawa, H. Wadati, G. A. Sawatzky, D. G. Hawthorn, T. Z. Regier, K. Oka, M. Azuma, and Y. Shimakawa. *Phys. Rev. B*, **83**, 235105 (2011).
- <sup>[3]</sup> A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. I. Shamoto, S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi, and E. Takayama-Muromachi. *Chem. Mater.*, **18**, 798 (2006).
- <sup>[4]</sup> P. Ravindran, R. Vidya, O. Eriksson, and H. Fjellvag. *Adv. Mater.*, **20**, 1353 (2008).
- <sup>[5]</sup> S. Kanungo and T. Saha-Dasgupta., *Phys. Rev. B* **83**, 104104 (2011).
- <sup>[6]</sup> Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura, and H. Takagi. *Phys. Rev. B* **58**, R1699 (1998).
- <sup>[7]</sup> P. G. Radaelli and S.-W. Cheong. *Phys. Rev. B* **66**, 094408 (2002).
- <sup>[8]</sup> T. Jia, H. Wu, G. Zhang, X. Zhang, Y. Guo, Z. Zeng, and H-Q. Lin. *Phys. Rev. B* **83**, 174433 (2011).
- <sup>[9]</sup> H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- <sup>[10]</sup> P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna, (2001).
- <sup>[11]</sup> E. Sjöstedt, L. Nordstrom, and D. J. Singh. *Solid State Commun.*, **114**, 15 (2000).
- <sup>[12]</sup> J. P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- <sup>[13]</sup> V.I. Anisimov J. Zaanen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- <sup>[14]</sup> F. D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390 (1944).
- <sup>[15]</sup> H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev. B.*, **13**, 5188 (1976).
- <sup>[16]</sup> A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. I. Shamoto, S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi, and E. Takayama-Muromachi. *Chem. Mater.*, **18**, 798 (2006).
- <sup>[17]</sup> T. Sudayama, Y. Wakisaka, K. Oka, M. Azuma, Y. Shimakawa, H. Wadati, G. A. Sawatzky, D. G. Hawthorn, T. Z. Regier, and T. Mizokawa. *Canadian Light Source*, page 128 (2009).
- <sup>[18]</sup> P. Ravindran, R. Vidya, O. Eriksson, and H. Fjellvag. *Adv. Mater.*, **20**, 1353 (2008).
- <sup>[19]</sup> Y. Uratani, T. Shishidou, F. Ishii, and T. Oguchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 7130 (2005).
- <sup>[20]</sup> M-Q. Cai, J-C. Liu, G-W. Yang, Y-L. Cao, X. Tan, X-Y. Chen, Y-G. Wang, L-L. Wang, and W-Y. Hu. *J. Chem. Phys.*, **126**, 154708 (2007).
- <sup>[21]</sup> P. M. Raccah and J. B. Goodenou. *Phys. Rev.*, **155**, 932 (1967).
- <sup>[22]</sup> K. Schwarz and P. Mohn. *J. Phys. F*, **14**, L129 (1984).
- <sup>[23]</sup> S. Mukhopadhyay, M. W. Finnis, and N. M. Harrison. *Phys. Rev. B* **87**, 125132 (2013).
- <sup>[24]</sup> H. Hsu, K. Umemoto, M. Cococcioni, and R. Wentzcovitch. *Phys. Rev. B* **79**, 125124 (2009).



- [25] P. G. Radaelli and S.-W. Cheong. Phys. Rev. B **66**, 094408 (2002).
- [26] G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat. Journal of Solid State Chemistry **61**, 301 (1986).
- [27] I. A. Nekrasov, S. V. Streltsov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov. Phys. Rev. B **68**, 235113 (2003).
- [28] M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky. Phys. Rev. B **54**, 5309 (1996).
- [29] T. Sudayama, Y. Wakisaka, T. Mizokawa, H. Wadati, G. A. Sawatzky, D. G. Hawthorn, T. Z. Regier, K. Oka, M. Azuma, and Y. Shimakawa. Phys. Rev. B **83**, 235105 (2011).
- [30] J. A. McLeod, Z. V. Pchelkina, L. D. Finkelstein, E. Z. Kurmaev, R. G. Wilks, A. Moewes, I. V. Solovyev, A. A. Belik, and E. Takayama-Muromachi. Phys. Rev. B **81**, 144103 (2010).
- [31] M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky, H. Eisaki, and S. Uchida. Phys. Rev. B **47**, 16124 (1993).

## Conclusions & Perspectives

Plusieurs conclusions peuvent être tirées des résultats présentés dans cette thèse. Nous avons montré que la DFT (Density Functional Theory) dans les calculs de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale + le potentiel d'Hubbard (LDA+ $U$ ) pour l'hydrure d'hydrogène PtH et les pérovskites de types  $M\text{CoO}_3$  ( $M = \text{Bi}, \text{La}$ ) respectivement en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total, est très efficace pour étudier l'effet de la pression sur les systèmes cités ci-dessus.

Le rôle primordial que joue la pression dans la prédiction de nouveaux matériaux pour d'éventuelles applications et dans la recherche des systèmes multifonctionnels sera l'objectif principal de cette thèse de Doctorat. Les propriétés physiques sont directement liées au choix de la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui est un outil important pour étudier les matériaux.

Le chapitre 1 est une introduction générale qui donne un aperçu du sujet de la thèse. Cette introduction montre l'effet de la pression en science des matériaux. Elle décrit brièvement les deux principales parties des résultats réalisés et la méthode utilisée dans cette étude. Elle se termine par l'annonce du plan de la thèse.

Le chapitre 2 décrit les méthodes de calcul utilisées. Il commence par une description des bases de la théorie de la fonctionnelle de densité qui se présente comme une plate-forme de toute méthode *ab-initio*. La méthode (L/APW+lo) employée dans cette thèse a été également décrite.

La méthode L/APW+lo basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité a été utilisée dans ce travail. Le chapitre des résultats est subdivisé en deux parties :

### **Partie A. Etude de premier principes de la structure électronique de l'hydrure PtH sous haute pression.**

En résumé, les transitions de phase induites par la pression du composé PtH ont été étudiées en utilisant les calculs du premier principe via le code Wien2k. Lors de la compression, le PtH tétragonal (I-4m2) se transforme en une structure hexagonale ( $P6_3/mmc$ ) à 73 GPa puis en une structure cubique (Fm-3m) à 94 GPa. Ces deux structures compactes ont respectivement des symétries  $P6_3/mmc$  et Fm-3m et les atomes H occupent les sites interstitiels octaédriques. La phase prédite  $P6_3/mmc$  a été observée très récemment expérimentalement. La supraconductivité

a été révélée dans ces deux phases. Ces résultats ont des implications significatives pour les matériaux riches en hydrogène sous haute pression en utilisant des électrodes Pt pour mesurer la résistance électrique.

### **Partie B. La structure électronique et magnétique des pérovskites $M\text{CoO}_3$ ( $M = \text{Bi}, \text{La}$ ) sous haute pression à partir des calculs *ab-initio***

Nous avons effectué une étude détaillée sur les états fondamentaux structuraux et magnétiques des pérovskites fortement corrélées,  $\text{BiCoO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$  en utilisant la méthode DFT de premier principes et les calculs LSDA+ $U$ . Nous avons trouvé une valeur critique de  $U_{\text{eff}} = 6$  eV qui induit une transition d'état de spin dans la structure rhomboédrique  $\text{LaCoO}_3$ . La variation de  $U$  provoque une transition structurale du rhomboédrique au tétragonale dans la pérovskite  $\text{BiCoO}_3$ . Notre résultat montre que la structure AFM-C tétragonale est stable pour des valeurs  $U_{\text{eff}}$  supérieures à 4,0 eV. Selon ces deux valeurs critiques de  $U_{\text{eff}}$  (entre 4,0 eV et 6,0 eV), le composé  $\text{BiCoO}_3$  adopte l'état antiferromagnétique avec un ordre de spin de type C et la pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  a été trouvé non magnétique avec une configuration de spin faible des électrons Co  $d$ . Les paramètres structuraux du composé  $\text{BiCoO}_3$  dans la structure tétragonale-AFM-C et du système  $\text{LaCoO}_3$  dans la structure rhomboédrique-NM en utilisant  $U_{\text{eff}} = 6$  eV, sont trouvés en bon accord avec d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Les structures de bandes de ces composés confirment le caractère isolant pour les deux matériaux avec une large bande interdite. Nous avons également examiné la densité d'états des composés synthétisés T- $\text{BiCoO}_3$ -AFM-C et R- $\text{LaCoO}_3$ -NM, ainsi que les composés hypothétiques T- $\text{LaCoO}_3$ -AFM-C et R- $\text{BiCoO}_3$ -NM. Les calculs ont montrés la présence des forts effets d'hybridation sur les états O  $2p$ -Co  $3d$  et Bi ( $6s, 6p$ ) -O  $2p$ . Les liaisons covalentes Co-O affaibliront les répulsions à courte portée et réduiront l'énergie totale, ce qui est favorable à la transition de phase ferroélectrique.

En outre, l'état de Bi est entièrement occupé et agit comme un état de 'lone pair' provoquant le décentrement de l'ion Co. D'autre part, les hybridations de Co-O provoquent la forte diminution des moments magnétiques de spin des ions Co 2,97  $\mu\text{B}$  par rapport à la configuration  $d^6$  (4  $\mu\text{B}$ ).

Nos résultats montrent l'état de spin élevé (HS) pour le composé BCO-T avec un moment magnétique de 2.97  $\mu\text{B}$  réduit par la liaison covalente Co-O. Il y a une division des orbitales de

Cobalt due à l'effet Jahn-Teller qui résulte de la déformation octaédrique pour briser la symétrie cubique. D'après nos calculs, il existe des similitudes évidentes entre les composés BCO-R et LCO-R. Cependant, l'absence d'hybridation entre les orbitales La *s* et les orbitales O *p* n'induit pas l'effet '*lone pair*' et par conséquent la phase ferroélectrique n'est pas favorisée.

Durant ce travail de thèse de Doctorat, nous avons utilisé deux types d'approximations, non locale (GGA) et locale (LDA+*U*). La théorie des fonctionnelles de densité (non) locales est un moyen très utile à mesure que le désir de traiter plus de matière augmente et le désir d'enquêter sur ces fonctionnelles augmente également. Cependant, commencer à étudier les fonctionnelles (non) locales ouvre immédiatement un nouvel horizon, avec des conséquences qui ne peuvent être imaginées. En utilisant la DFT, une nouvelle série de questions se pose. Une ou deux de ces questions auraient pu trouver une réponse dans cette thèse, mais la grande majorité reste.

Pour la suite de cette étude, quelques perspectives importantes se dégagent :

- ✓ Aller vers des pressions plus élevées, autrement dit, d'autres structures cristallines pour la prédiction de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques.
- ✓ Examiner d'autres hydrures de métaux nobles.
- ✓ Incorporer l'élément de terre rare dans les systèmes étudiés pour chercher d'autres couplages de propriétés intéressantes.
- ✓ Simuler l'effet de la température dans ces systèmes.

## Résumé

L'objectif principal de cette thèse est de montrer le rôle que joue la pression en science des matériaux. Elle a une double vocation, prédire de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques et assurer plusieurs couplages entre les propriétés. Dans un premier temps, nous avons étudié les transitions de phase induites par la pression du composé PtH en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). La supraconductivité a été révélée dans deux phases, hexagonale à 73 GPa et cubique à 94 GPa de symétries  $P6_3/mmc$  et  $Fm-3m$  respectivement. Ces deux structures ont été observées très récemment expérimentalement. En second lieu et en utilisant la méthode  $DFT+U$ , nous avons effectué une étude détaillée sur la stabilité de phase magnétique, les comportements structuraux et les propriétés électroniques sous haute pression des perovskites de types  $MCoO_3$  ( $M = Bi, La$ ). Les calculs  $LSDA+U$  montrent que la phase antiferromagnétique AFM-C dans les composés tétragonaux  $La/BiCoO_3$  est énergétiquement plus favorable que les autres configurations, et que les deux matériaux rhomboédriques sont non magnétiques. A partir des densités d'états totales et partielles, nous avons montré le rôle important des hybridations  $O p-Co d$  et  $Bi/La s-O p$  dans les deux systèmes.

## Abstract

The main objective of this thesis is to show the role that plays the pressure in materials science. It has a double vocation, to predict new materials with specific properties and to ensure several couplings between the properties. First, we investigated pressure-induced phase transitions of the PtH compound using the Generalized Gradient Approximation (GGA). Superconductivity was revealed in two phases, hexagonal at 73 GPa and cubic at 94 GPa of symmetries  $P6_3/mmc$  and  $Fm-3m$  respectively. These two structures have been observed very recently experimentally. Secondly and using the  $DFT+U$  method, we carried out a detailed study on the magnetic phase stability, structural behaviors and the high-pressure electronic properties of perovskites of types  $MCoO_3$  ( $M = Bi, La$ ).  $LSDA+U$  show that the AFM-C antiferromagnetic phase in the tetragonal compounds  $La/BiCoO_3$  is energetically more favorable than the other configurations, and that the two rhombohedral materials are non-magnetic. From the total and partial state densities, we have shown the important role of the hybridizations  $O p-Co d$  and  $Bi / La s-O p$  in both systems.

## ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو إظهار الدور الذي يلعبه الضغط في علوم المواد. لديه مهمة مزدوجة، التنبؤ بمواد جديدة مع خصائص محددة وضمان عدة ترابطات بين الخصائص. أولاً، قمنا بدراسة تحولات المراحل الانتقالية التي يسببها الضغط لدى المركب PtH باستخدام طريقة (GGA). تم الكشف عن الموصلية الفائقة على مرحلتين، السداسية عند 73 GPa والمكعب عند 94 GPa في التماثل  $P6_3/mmc$  و  $Fm-3m$  على التوالي. وقد لوحظ هذان الهيكلان مؤخراً بشكل تجريبي. ثانياً، وباستخدام طريقة  $DFT+U$ ، أجرينا دراسة مفصلة عن استقرار المرحلة المغناطيسية، والسلوكيات الهيكلية والخصائص الإلكترونية ذات الضغط المرتفع لمواد البيروفسكيت  $MCoO_3$  ( $M = Bi, La$ ). تظهر  $LSDA+U$  أن AFM-C في المركبات رباعية الزوايا  $La/BiCoO_3$  هي أكثر إيجابية من التكوينات الأخرى، وأن مادتي الرومبوهدرال هي غير مغناطيسية. إنطلاقاً من دراسة كثافة الحالات الجزئية و العامة، أظهرنا الدور الهام للتهجين  $O p-Co d$  و  $Bi / La s-O p$  في كلا النظامين.