

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physiques des Matériaux

Par

Kaid Zouaouia

Sur le thème

***Etude de premier principe des propriétés
physiques des Matériaux de type Perovskites
(CsGeBr₃ , CsGeCl₃)***

Soutenue le : ..06/2018 devant le jury composé de :

M ^r . Mohamed Elkeurti	Professeur	U. Saida	Président
M ^{elle} . Aïcha Bendjedid	Doctorante	U. Saida	Rapporteur
M ^r . Djaafri tayeb	M.C.A	U. Saida	Examineur
M ^r . Mohamed Messkine	M.C.A	U. Saida	Examineur

Année Universitaire 2017 - 2018

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Présentation des matériaux étudiés	
I.1 . Introduction.....	3
I.2. Structure cristallographique.....	3
I.2.1. Description de la structure pérovskite.....	3
I.2.2. Le facteur de tolérance	4
I.3. Application.....	5
Référence de chapitre I	7
Chapitre II : Méthode de Calcul	
II.1. Introduction.....	8
II.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	8
II.2.1. Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal.....	8
II.2.2.Approximation de Born-Oppenheimer	10
II.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	11
II .2.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	12
II.2.3.2. Les équations de Kohn et Sham	13
II.2.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	15
II.3. Les approximations utilisées en DFT.....	16
II.3.1. l'approximation de la densité locale LDA.....	16
II.3.1.1. L'introduction du spin (LSDA)... ..	17
II.3.2. Introduction d'un gradient (GGA).....	19
II.3.3. L'approximation LSDA + U.....	19
II.3.4. L'approximation MBJ.....	20

II.3.2. Résolution des équations de Kohn -Sham.....	21
II.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées(FP-LAPW)..	23
II.4.1. La méthode APW.....	23
II.4.2. Principe de la méthode LAPW	26
II.4.3. La méthode LAPW+lo.....	27
II.4.4. La méthode APW+lo.....	28
II.5. Le code WIEN 2K	30
II.5.1. Définition des programmes.....	30
Référence de chapitre II	34
Chapitre III : Résultats & discussions	
III.1. Introduction.....	36
III.2. Détails de calculs.....	36
III.2.1. Les propriétés structurales.....	40
III.3. Propriétés électroniques.....	46
III.3.1. Structure de bande	46
III.3.2. Les Densités d'états.....	50
III.3.3. Densité de charge électronique.....	54
III.4. Propriétés Optique	57
III.4.1. la fonction diélectrique.....	57
III.4.2. L'indice de réfraction.....	61
III.4.3. Le coefficient d'absorption.....	63
III.4.4. La réflectivité optique.....	65
Références de chapitre III	67

CONCLUSION GENERALE

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
III.1	Les différents paramètres d'entrés utilisés dans ces calculs (les Rmts, les K-point, les Rmt*Kmax).	37
III.2	Les paramètres de maille d'équilibres $a(\text{\AA})$, les modules de compressibilité $B(\text{GPa})$ et leurs dérivées B' , des composés CsGeCl_3 et CsGeBr_3 , calculés par LDA et GGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.	42
III.3	Les valeurs expérimentales et théoriques des différents gaps du composée CsGeCl_3 .	49
III.4	Les valeurs expérimentales et théoriques des différents gaps du composée CsGeBr_3 .	49
III.5	Différents propriétés optiques statiques.	58

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
I.1	Modèle de structure d'une pérovskite idéale.	5
II.1	Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.	22
II.2	Partition de l'espace selon la méthode APW : I : zone « Muffin-Tin », II : Zone interstitielle.	24
II.3	Organigramme du code WIEN 2k [4].	32
III.1	La variation de l'énergie en fonction de $R_{mt} \cdot K_{max}$ GGA.	38
III.2	La variation de l'énergie en fonction de nombre de points spéciaux GGA	39
III.3	structure cristalline de pérovskite ABX_3	40
III.4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $CsGeCl_3$ en utilisant la GGA et LDA.	44
III.5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $CsGeBr_3$ en utilisant la GGA et LDA.	45

Sommaire détaillé

III.6	Structures de Bande électronique du composé CsGeCl_3 et CsGeBr_3 , calculées avec le LDA, GGA et MBJ.	48
III.7	Structures de Bande et densité d'états totale du composé CsGeCl_3 en utilisant MBJ.	51
III.8	Structures de Bande et densité d'états totale du composé CsGeBr_3 en utilisant MBJ.	51
III.9	Densité d'états totale et partielle du CsGeCl_3 en utilisant le MBJ.	52
III.10	Densité d'états totale et partielle du CsGeBr_3 en utilisant le MBJ.	53
III.11	La densité de Charge du CsGeCl_3 dans le plan (1 1 0).	55
III.12	La densité de Charge du CsGeBr_3 dans le plan (1 1 0).	56
III.13	Calcul de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour CsGeCl_3 et CsGeBr_3 .	59
III.14	l'indice de réfraction en fonction de l'énergie du CsGeCl_3 et CsGeBr_3 .	62
III.15	l'absorption optique du CsGeCl_3 et CsGeBr_3 .	64
III.16	la réflectivité dans CsGeCl_3 et CsGeBr_3 .	66

Remerciements

. Je tiens avant à exprimer ma reconnaissance à ma directrice de mémoire, Mademoiselle Aïcha Bendjedid, doctorante à l'Université de Saïda, pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude. Je la remercie pour son implication, son soutien et ses encouragements tout long travail...

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Elkeurti Mohamed Professeur à l'université de Saïda pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire ainsi pour ses précieux conseils et son soutien qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Jaafari Tayeb, Maître de Conférences classe A à l'université de Saïda et Monsieur Messkine Mohamed, Maître de Conférences classe A à l'université de Saïda d'avoir accepté d'examiner ce travail et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté à me rencontrer et répondre à mes questions durant mes recherches.

Je remercie mes très chers parent, qui ont toujours été là pour moi.

Je remercie mes frères pour leur encouragement.

Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidée à la réalisation de ce modeste mémoire.

Introduction Générale

Introduction générale

Ces dernières années les physiciens ont porté un intérêt croissant à la simulation numérique qui est devenue aujourd'hui un outil informatique et des procédures de calcul numérique, a conduit à la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés physique et chimiques. En effet, ces matériaux sont à l'origine de la percée de nombreuses technologies modernes.

Ces nouvelles techniques de calcul sont basées en général sur des méthodes *ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses où même irréalisables en laboratoire Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte à la résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW+LO) est l'une des méthodes les plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La rapidité de calcul de la méthode (FP-LAPW+LO) est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. 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.

Notre travail consiste à étudier les propriétés des matériaux ternaires de type pérovskite ABX_3 ($X = Cl, Br$), suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés électroniques et optiques.

Ces matériaux sont utilisée dans les applications optoélectroniques, la supraconductivité et en particulier dans le domaine ultra-violet.

Introduction générale

En conséquence le manuscrit s'articule autour de trois chapitres une introduction générale et une conclusion :

Dans le premier chapitre, nous avons exposé des généralités sur les propriétés fondamentales des pérovskites et leurs domaines d'applications.

La deuxième partie rappelle le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que le principe de la méthode FP-LAPW+lo.

Le troisième chapitre résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec d'autres travaux théoriques disponibles dans la littérature. Ce dernier chapitre comporte trois grandes parties :

Dans la première partie nous rassemblons les résultats des calculs effectués sur les propriétés structurales et électroniques des deux composés. Nous avons calculé le paramètre du réseau, le module de compressibilité, sa dérivée et les densités d'états pour CsGeCl_3 et CsGeBr_3 . Concernant les structures de bandes, les calculs ont été effectués en utilisant les quatre approximations LDA, GGA, et MBJ.

La deuxième partie fait le point sur les propriétés optiques du CsGeCl_3 et CsGeBr_3 . Ainsi la détermination des deux parties de la fonction diélectrique réelle et imaginaire, nous a permis d'évaluer d'autres propriétés optiques tel que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la réflectivité.

Nous terminerons ce manuscrit par une synthèse globale des résultats obtenus, donnée sous forme de conclusion générale.

*Présentation
des matériaux étudiés
($\text{CsGeCl}_3, \text{CsGeBr}_3$)*

I.1. Introduction

La pérovskite, du nom du minéralogiste russe Lew Alexejewitsch Perovski (1792-1856), est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes. Ce nom a d'abord désigné le titanate de calcium de formule CaTiO_3 , qui fut découvert en 1839 par Gustav Rose dans l'Oural, C'est un minéral noire ou brun-rouge, d'aspect métallique, assez rare et que l'on retrouve associé à du métamorphisme de contact. les pérovskites ont pour formule générale ABX_3 , où A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition et X l'oxygène, le soufre ou un halogène. la structure pérovskite, lorsqu'elle n'est pas déformée, adopte une symétrie cubique le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande de propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments A et B : ferroélasticité (par exemple SrTiO_3), ferroélectricité (par exemple BaTiO_3), antiferroélectricité (par exemple PbZrO_3), ferromagnétisme (par exemple YTiO_3), antiferromagnétisme (LaTiO_3), etc.

I.2. Structure cristallographique

I.2.1. Description de la structure pérovskite

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes X est généralement l'oxygène, le fluor ou un halogène les faces, ou bien les positions des atomes A (0,0,0), B(0.5,0.5,0.5) et X (0,0.5,0.5). (figure I.1.) Idéalement, les ions A, B et $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ sont en contact les uns avec les autres et les longueurs des liaisons sont directement reliées au paramètre a de la maille cubique par les relations suivantes:

$$d_{\text{A-X}} = \frac{a}{\sqrt{2}} \text{ et } d_{\text{B-X}} = \frac{a}{2}$$

1.2.2. Le facteur de tolérance

Goldschmidt[1] a étudié la stabilité des structures pérovskites en utilisant des critères géométriques. En effet, ces structures sont soumises à des conditions bien définies entre les dimensions des rayons des atomes A, B et X ions (r_A , r_B , et r_X). Ainsi le facteur de tolérance a été défini par la relation :

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

sur la base de ces restrictions de taille ionique pour les cations et les anions impliqués, une gamme de stabilité et de formabilité pour les structures analogues à la pérovskite ABX_3 peut être dérivée pour laquelle le facteur de tolérance a été empiriquement trouvé de $0,8 \leq t \leq 1,0$ [2]. Un facteur de tolérance de 1,0, par exemple, indique la formation d'une pérovskite de type ABX_3 idéale avec une structure cristalline cubique. Si les valeurs du facteur de tolérance sont comprises entre 1,0 et 0,9, les pérovskites à structure cristalline cubique sont principalement formés. Si le facteur de tolérance est inférieur ($t = 0,80-0,89$), des structures de pérovskite déformées avec des structures cristallines orthorhombiques, tétraogonales ou rhomboédriques sont plus susceptibles de se former. Si $t < 0,8$, le cation A est trop petit pour la formation d'une structure de pérovskite et, par conséquent, des structures alternatives telles que $FeTiO_3$ de type ilménite sont formées à la place. Si $t > 1,0$, le cation A est trop grand pour la formation d'une structure pérovskite. Des structures hexagonales sont introduites à la place comprenant des couches d'octaèdres à partage de visages [2, 3,4].

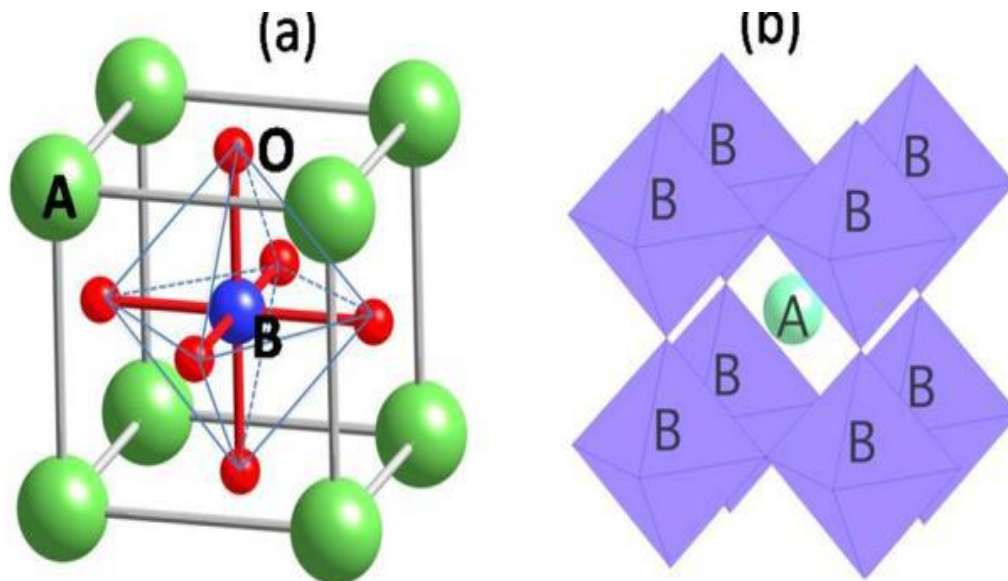


Figure (I.1) : Modèle de structure d'une pérovskite idéale

I.3. Application

Les pérovskites désignent aujourd'hui surtout un groupe de matériaux à structure cristalline de formule ABX_3 . En 2012, les scientifiques se sont aperçus que certaines pérovskites présentaient des propriétés - bonne séparation et mobilité des charges électriques mais aussi bonne absorption de la lumière du soleil - qui pourraient permettre de doper les rendements des cellules photovoltaïques.

Les pérovskites trouvent une large application dans l'électronique moderne en raison de leur forte permittivité diélectrique, de leur coefficient piézoélectrique élevé [5,6], de leur ferroélectricité [7,8], de leur semi-conductivité [9], de leur activité catalytique [10] et de leur thermoélectricité [11]. Ces propriétés se prêtent à de nombreuses applications technologiques dont les guides d'ondes optiques. Les chlorures et les Brorures qui cristallisent dans la structure pérovskite, appelés chloro-pérovskites $ABCl_3$ et brorur- pérovskites $ABBr_3$, possèdent des propriétés physiques remarquables en raison de la simplicité de leur structure. Ces matériaux sont caractérisés par un gap énergétique et une transparence dans le domaine ultraviolet, ce qui leur offre une grande potentialité pour être employés dans diverses applications

technologiques tel que : l'optoélectronique, la supraconductivité et même dans le domaine médical en radiothérapie et photovoltaïque.

Actuellement, de nombreux projets de recherche sont lancés pour identifier d'autres matériaux absorbants de pérovskite sans plomb et pour les incorporer dans des architectures de dispositifs sur mesure, donnant lieu à des progrès significatifs en PCE (l'efficacité de conversion de puissance) de cellules solaires de pérovskite sans plomb dans un proche avenir.

Référence

- [1]. H. J . Snaith. J Phys Chem Lett. 2013;4:3623. doi: 10.1021/jz4020162.
- [2]. W. Travis, E.N.K. Glover, H. Bronstein, D.O .Scanlon ,R.G.Palgrave. Chem Sci. 2016;7:4548.
- [3]. J.I. Uribe, D. Ramirez, J.M. Osorio-Guillén, J. Osorio, F.Jaramillo .*J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120 (30), pp 16393–16398.
- [4] .G. Kieslich, S.Sun ,A.K. Cheetham. Chem Sci. 2014.
- [5]. R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, P. W. Rehrig, W. Hackenberger and S.-E. Park, « Jpn, J. Appl. Phys., Part 1 40 », 5999, (2001).
- [6]. S. J. Zhang, R. Xia, C. A. Randall, T. R. Shrout, R. R. Duan, and R. F. Speyer, « J. Mater. Res. 20 », 2067, (2005).
- [7]. J. G. Bednorz and K. A. Muller, « Phys. Rev. Lett. 52 », 2289, (1984).
- [8]. C. B. Samantaray, H. Sim, and H. Hwang, « Physica B 351 », 158, (2004).
- [9]. H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber, and W. R. Hosler, « Phys. Rev. 134 », A442, (1964).
- [10]. C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler, and E. R. Pfeiffer, « Phys. Rev.163 », 380, (1967).
- [11]. V. E. Henrich, « Rep. Prog. Phys. 48 », 1481, (1985).

Méthode de Calcul

II.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci, vient la reconnaissance que presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenables. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent un matériau constituent un système à plusieurs corps, fortement interagissant; ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons qui forment un système à N corps. La physique de la matière condensée nécessite fondamentalement la compréhension de l'organisation interne de ces particules et celle des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques en interaction.

Comment résoudre le problème à N corps ? Autrement dit, comment obtenir, à partir de l'équation de Schrödinger, l'état fondamental du système, sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de répondre à cette question exactement sans faire une série d'approximations. C'est, en substance, ce pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée.

II.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.2.1. Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais

dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

où : E est l'énergie totale du système

ψ Sa fonction d'onde (fonction propre)

H Représente l'hamiltonien du système cristallin.

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

L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (II.2.)$$

Dans cette expression $\hat{T}_n$ et $\hat{T}_e$ sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles:

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

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

Les opérateurs énergie potentielle : noyau-noyau, noyau-électron, électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

L'équation (II.1.), équation d'*Erwin Schrödinger* (1926) avec $H\psi$ s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentaient de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables.

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

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

II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Selon *Born et Oppenheimer* [1], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par

rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (II.3)$$

L'approximation de *Born-Oppenheimer* est qualifiée d'*adiabatique* car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de *Schrödinger* dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\psi(R \cdot r) = \psi_n(R) \cdot \psi_e(r) \quad (II.4)$$

où : ψ_n est la fonction d'onde nucléaire.

ψ_e est la fonction d'onde électronique.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont celles de Hartree [2] et Hartree-Fock [3] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises.

Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

II.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock [2,3].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique avec les travaux de Thomas [4] et Fermi [5] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur.

Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.2.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [6].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E(\rho) \tag{II.5.}$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers cet hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{II.6.})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) d^3r \quad (\text{II.7.})$$

où $V_{\text{ext}}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(r)] = \inf_{\psi} |\hat{T} + \hat{V}| \quad (\text{II. 8.})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(r)]$.

II.2.3.2. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [7] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

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

$$E(\rho) = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{ij}(\rho) + E_{XC}(\rho) + \int \rho(r) E_{XC}(\rho)(r) d^3r \quad (II.9.)$$

où :

$T_S(\rho)$: est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant,

$T_H(\rho)$: désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge).

$E_{XC}(\rho)$: est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation .

$T_{ij}(\rho)$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$.

L'équation de Schrodinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}) \quad (II.10.)$$

où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow)}{\delta \rho(r)} \quad (II.11.)$$

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

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{occ} \phi_{i\sigma}^*(r) \phi_{i\sigma}(r) \quad (II.12.)$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (II.13.)$$

Les équations (II.12.) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues de façon auto-cohérente, i.e. en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel $V_{eff}(r)$ est obtenu pour lequel l'équation (II.13.) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, i.e. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

II.2.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

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

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

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle $\frac{1}{r-r'}$ de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde. L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en . Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

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

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

II.3. Les approximations utilisées en DFT

II.3.1. l'approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité locale (LDA, local Density Approximation) est, historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange corrélation. C'est une approximation assez radicale qu'il faut pour calculer $E_{xc}[\rho]$. Elle a été proposée par Kohn et Sham [7] pour le cas d'un gaz d'électrons faiblement inhomogène, où la densité d'électrons (dans le schéma à une particule) varie peu de sa valeur dans le cas homogène. Dans cette approximation, la fonctionnelle peut s'écrire:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (II.14.)$$

où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$, d'autres paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [8], Vosko-Wilk-Nussair [9], Perdew-Zunger [10], à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, *Variational Quantum Monte - Carlo*) de Ceperley et Alder [11] sur le gaz d'électrons.

Les approximations de ce potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. On obtient alors l'Approximation de la densité local de spin (LSDA, *Local Spin Density Approximation*). La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles LSDA ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [12, 13, 14].

II.3.1.1. L'introduction du spin (LSDA)

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique. Sur ce dernier point nous nous attardons quelques lignes afin d'expliquer les implications.

Introduire le spin considérer deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité à considérer est à formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et la corrélation : $v_{xc}^{\alpha}(\mathbf{r})$, avec $\alpha = \uparrow$ ou $\downarrow$. Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions. ε_{xc} est maintenant fonction des deux spins : $\varepsilon_{xc}(\rho^{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho^{\downarrow}(\mathbf{r}))$. Il existe pour cette énergie différents schémas de paramétrisations comme on le verra plus loin. Ainsi définiton l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}^{trou}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (II.15.)$$

$$\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow \quad (II.16.)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

$$[-\nabla^2 + v_{eff}^\uparrow(r) - \varepsilon_i^\uparrow] \psi_i(r) = 0 \quad (II.17.)$$

$$[-\nabla^2 + v_{eff}^\downarrow(r) - \varepsilon_i^\downarrow] \psi_i(r) = 0 \quad (II.18.)$$

Dans (II.18.) et (II.19) le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution d'échange et corrélation' : On écrit $v_{eff}^{(\uparrow,\downarrow)}(r)$:

$$v_{eff}^\uparrow(r) = v_{ext}(r) + \frac{\delta E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^\uparrow(r)} \quad (II.19.)$$

$$v_{eff}^\downarrow(r) = v_{ext}(r) + \frac{\delta E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{\delta \rho^\downarrow(r)} \quad (II.20.)$$

En fin le nombre d'électrons de valence Z_v et le moment magnétique m sont donnés par :

$$Z_v = n(\uparrow) + n(\downarrow) \quad (II.21.)$$

$$m = n(\uparrow) - n(\downarrow) \quad (II.22.)$$

Clairement on a un moment non nul si $n(\uparrow) \neq n(\downarrow)$, si non on a un moment magnétique nul.

II.3.2. Introduction d'un gradient (GGA)

La manière la plus "naturelle" d'améliorer la LSDA est d'introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation; ceci introduisant une correction non-locale. Ce type d'expansion donnant ce que l'on appelle la GEA (gradient expansion approximation) ne permet pas du tout d'apporter d'amélioration, au contraire, les résultats sont encore moins bons. Une des raisons évoquées est que le trou d'échange-corrélation associé avec cette expansion ne correspond pas à une situation physique quelconque. En revanche la GGA (generalized gradient approximation) de Perdew-wang 91 (PW 91) [15] qui introduit une combinaison entre les termes locaux et en gradient dans (II.23.):

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (II.23.)$$

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tient compte du spin, l'équation (II.23.) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3r f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) \quad (II.24.)$$

Donne de meilleurs résultats pour les énergies d'atomisation des molécules ainsi que pour les systèmes étendus (cristaux) où les gaps énergétiques et les éclatements de bande dans les oxydes ou les fluorures des métaux de transition sont mieux reproduits.

II.3.3. L'approximation LSDA + U

Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la correction dite "LSDA+U". U est un paramètre de répulsion électrostatique. L'idée fondamentale consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système plus

localisé (type Hubbard) en considérant les électrons "d" comme plutôt localisés donc que les corrélations électroniques sont trop importantes pour être traitées dans le cadre strict de la LSDA. Un terme supplémentaire au potentiel LSDA pour chacune des cinq orbitales "d" est ajouté utilisant un paramètre ajustable, l'interaction de Coulomb "U", afin d'obtenir le bon gap.

II.3.4. L'approximation MBJ

La fonctionnelle de Tran et Blaha [26] notée (MBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [7] et GGA [17]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article publié le 3 juin 2009 dans physical Review Letters. Une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [19], sous la forme:

$$v_{X;\sigma}^{MBJ}(r) = C v_{X;\sigma}^{BR} + (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}}} \quad (II.25.)$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2 \quad (II.26.)$$

La densité électronique.

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{La densité d'énergie cinétique.}$$

$$v_{X;\sigma}^{BR}(r) \quad \text{Le potentiel de Becke-Roussel}$$

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre C dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [19]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})}$

La forme proposée pour C est la suivante : $C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')^2} d^3 \mathbf{r}' \right)^{\frac{1}{2}}$
 α et β sont deux paramètres libres. V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

II.3.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

Ce processus commence par une superposition de densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho^{int}(\vec{r})$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(\vec{r})$ qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie est créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, on s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (II.27) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (II.27.)$$

On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après:

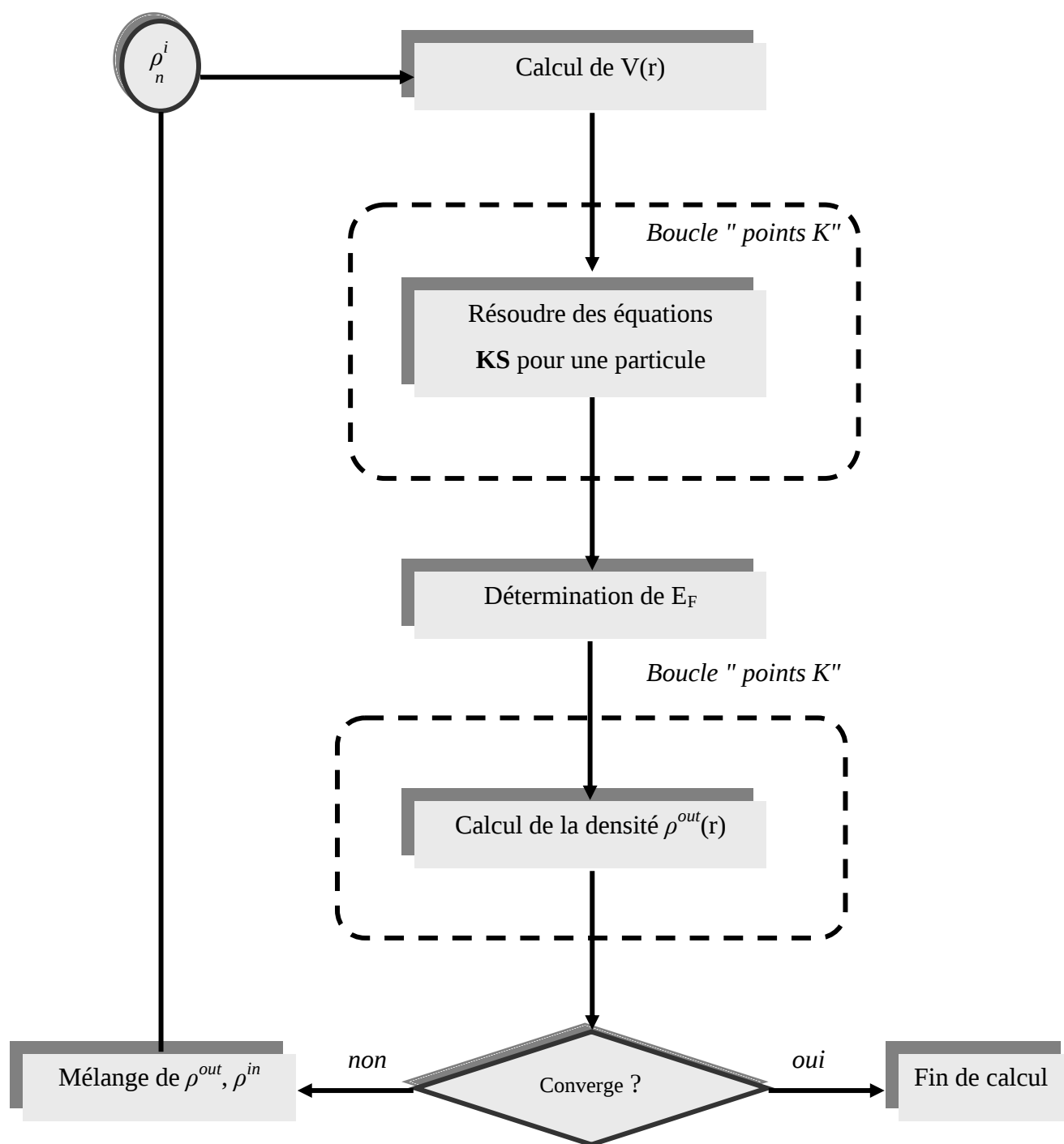


Figure (II.1) : Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

II.4. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [19, 23, 24]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

II.4.1. La méthode APW

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [23]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- ▶ Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α . (region I)
- ▶ Une région interstitielle restante. (region II)

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Fig. II.2).

Soit :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} \quad (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{pour } r < R_{\alpha} \quad (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (II.28.)$$

où $\Omega, u_l^{\alpha}(r, E), Y_{lm}(\hat{r}), A_{lm}^{\alpha}$, et R_{α} représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en harmoniques sphériques et le rayon de la sphère « Muffin-Tin ».

La base APW est une base dépendante de $\vec{k}$, comme l'est la base d'ondes plane

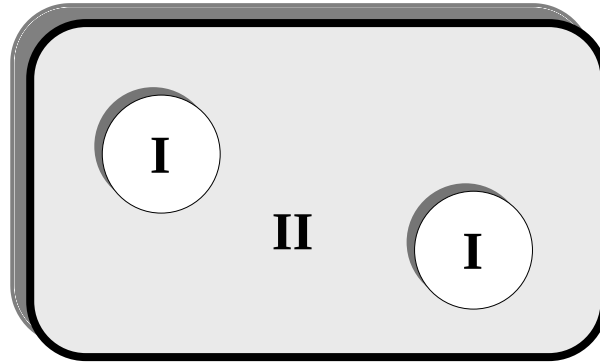


Fig (II.2) : Partition de l'espace selon la méthode APW :

I : zone « Muffin-Tin », II : Zone interstitielle.

La fonction $u_l^{\alpha}(r; E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^{\alpha}(r) - E_l \right\} r u_l^{\alpha}(r, E) = 0 \quad (II.29.)$$

Dans laquelle $V^{\alpha}(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.29.) sont orthogonales à tout état propre du cœur [21]. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme on peut le remarquer à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2 ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 ru_2}{dr^2} \quad (\text{II.30.})$$

Dans laquelle u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que : les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ; les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque E_1 est égale à une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction $\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$, une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients A_{lm}^{α} en fonction des $C_{\vec{K}}$ à partir du développement en harmoniques sphérique des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm}^{\alpha} = \frac{4\pi^{1/2}}{\Omega^{1/2} u_l^{\alpha}(R_{\alpha})} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{K}} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_{\alpha}) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) \quad (\text{II.31.})$$

De ce fait, les coefficients A_{lm}^{α} sont complètement déterminés par les coefficients $C_{\vec{K}}$ et les paramètres d'énergie E_1 qui constituent les coefficients vibrationnels dans cette méthode APW.

Les fonctions individuelles, étiquetées par $\vec{K}$, deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères « Muffin-Tin » et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves) APWs.

Dans cette méthode les fonctions APWs constituent des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais uniquement pour l'énergie E_1 . Il leur manque ainsi une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la

bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'énergie d'indice $\bar{K}$. Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k donné) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

II.4.2. Principe de la méthode LAPW

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $u_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, et de leurs dérivées, $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, par rapport à l'énergie.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (II.32.)$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales u_l et u'_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\phi_{\bar{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\bar{K}} C_{\bar{K}} e^{i(\vec{k} + \bar{K}) \cdot \vec{r}} & r > R_\alpha \quad \left(i.e. \vec{r} \in II \right) \\ \sum [A_{lm}^\alpha u_l(r) + B_{lm}^\alpha \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \quad \left(i.e. \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (II.33.)$$

où B_{lm}^α sont les coefficients correspondant à la fonction $\dot{u}_l$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm}^α . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones

interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de u_l et $\dot{u}_l$ reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « Muffin – Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par $K_{\max}$. Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthode APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{\max}$ dans lequel $R_{\alpha}^{\min}$ représente le plus petit rayon de MT.

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états de semi-cœur, intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant.

Dans ce cas de figure, la méthode LAPW+lo établie par Singh [24] offre un meilleur traitement du problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW.

II.4.3. La méthode LAPW+lo

Une première façon de remédier à cette déficience de la méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d'énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées. Cependant, il existe, pour cette méthodologie, un risque de rencontrer des problèmes d'orthogonalité entre les fonctions propres des deux fenêtres.

Une seconde méthode, plus intéressante, appelée LAPW+lo [24], correspond à l'utilisation d'une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées « lo » :

$$\phi_{\alpha',LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \left(\text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ \left(A_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_{LO}) \right) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_{\alpha} \left(\text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (II.34.)$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un l et un m données et également pour un atome α' donné. L'indique que tous les atomes dans la cellule unitaire sont considérés et non plus uniquement les atomes inéquivalents. Au-delà du traitement des états de semi-cœur, ces orbitales locales « lo » peuvent être également utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.4.4. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+lo mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+lo sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjustedt, Nordstrom et singh [24] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+lo.

Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+lo) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «APW+ lo» est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l^α :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \begin{matrix} \left(i.e. \vec{r} \in II \right) \\ \left(i.e. \vec{r} \in I \right) \end{matrix} \quad (II.35.)$$

Des orbitales locales :

$$\phi_{\alpha',lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ (A_{lm}^{\alpha',lo} u_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha',lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_l)) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \begin{matrix} \left(i.e. \vec{r} \in II \right) \\ \left(i.e. \vec{r} \in I \right) \end{matrix} \quad (II.36.)$$

Les orbitales locales ne sont plus notées « lo » comme dans le cadre de la méthode LAPW+lo mais « lo » de manière à les différencier. Les orbitales locales « lo » sont relativement similaires aux orbitales « lo » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de $\vec{k}$ et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales « lo » sont nulles en limite de sphère et normalisées. Ainsi,

les orbitales APW et les orbitales « lo » sont toutes deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+lo tout en permettant de réduire le produit $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{\max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+lo.

II.5. Le code WIEN 2K

Une application réussite de la méthode FP-APW+lo est le code WIEN 2K, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [4]. WIEN 2K consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le SHELL SCRIPT.

II.5.1. Définition des programmes

L'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (II-2).

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

LSTART : C'est une version modifiée du code LSDA de Desclaux. Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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

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

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel

$$V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}, V_{\chi c} \text{ et } V_{total} = V_{coul} + V_{\chi c}.$$

LAPW1 : Dans ce programme, la matrice H de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement S sont construits, les valeurs propres et les vecteurs propres sont aussi obtenus (dans des fenêtres prédéfinies).

LAPW2 : Ce programme Calcule les valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham) trouvées par LAPW1, et les utilisent pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point k dans la zone de Brillouin. A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.

LCORE : Il est utilisé dans la résolution des états du cœur de la partie sphérique du potentiel total.

MIXER : Dans ce programme, les densités d'électron (d'entrée et sortie) sont combinées et mixées.

1. **LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.
2. **LAPW1** : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
3. **LAPW2** : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.
4. **LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.
5. **MIXER** : Mélange la densité d'entré et de sortie.

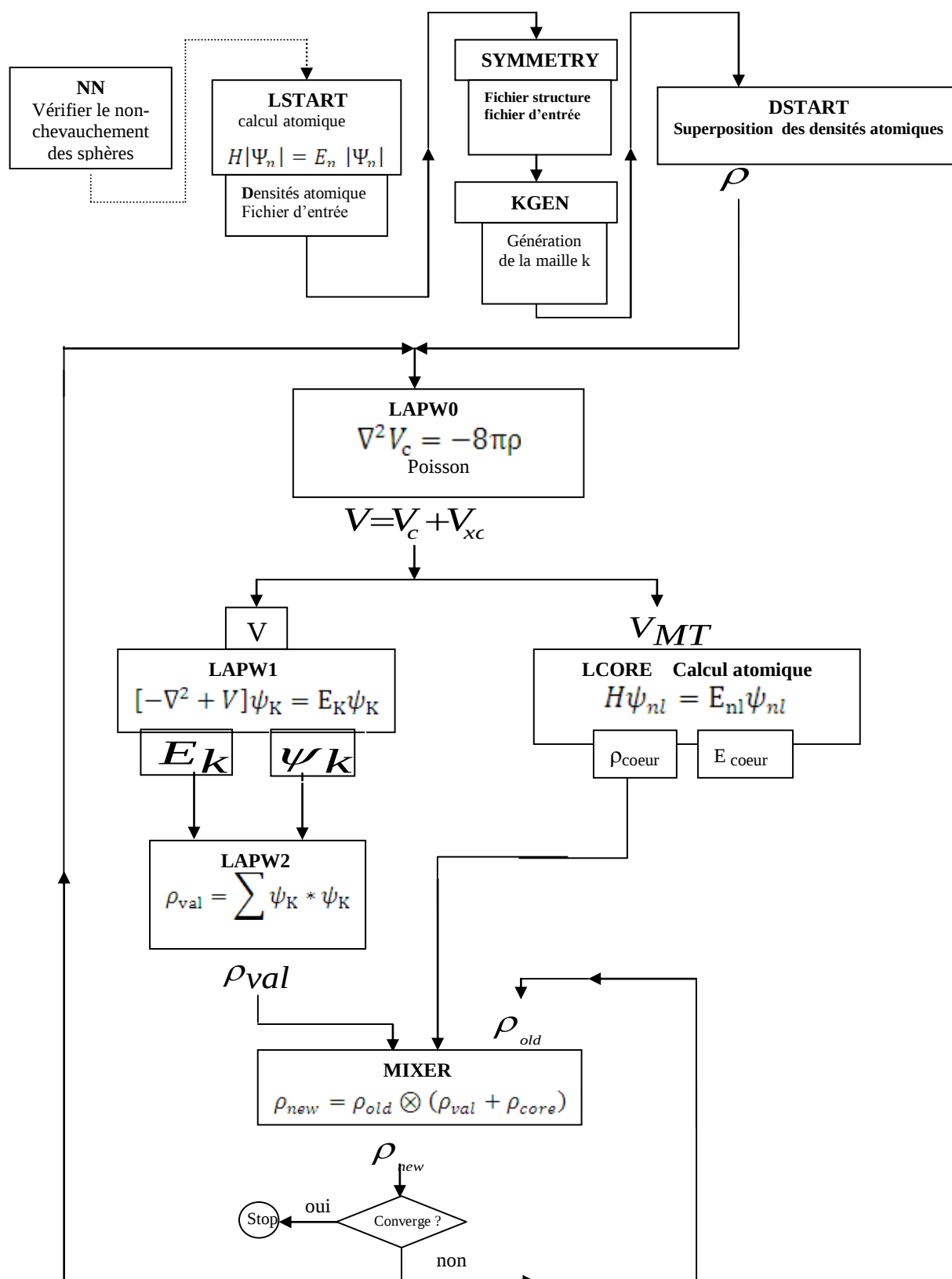


Figure (II.3) : Organigramme du code WIEN 2k [4].

Durant ce chapitre nous avons essayé d'exposer les principes généraux d'une méthode de premier principe LAPW [26] la méthode des ondes planes augmentées linéairement, qui est fondamentalement une modification de la méthode des ondes plane augmentées APW de Slater [20, 21].

Dans cette méthode, pour un cristal périodique, tout l'espace est divisé en deux régions: le premier est sphères Muffin-tin non chevauchées, et la deuxième c'est l'espace restant qui représente les régions interstitielles entre ces sphères. La fonction de base (LPAW) comprend des ondes planes dans la région interstitielle et augmentées dans les sphères.

Le but de la méthode LPAW est d'obtenir des énergies de bande précise au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, Ce n'est pas toujours possible car il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. A cette conséquence que la méthode LPAW a subi des améliorations, parmi les quels on trouve la méthode LAPW+lo, établie par Singh [24] qui offre un meilleur traitement de problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW. Ainsi que la Méthode APW+lo développée par Sjösted, Nordström et Singh [24] qui est une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de LAPW et ceux de LAPW+lo.

Référence

- [1] .M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [2] .D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [3] .V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [4] .L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)
- [5] .E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928)
- [6] .P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [7] .W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965).
- [8] .E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc., 34, 678 (1938).
- [9] .S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [10] .J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [11] .D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [12] .U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972)
- [13] .O. Gunnarson and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
- [14] .J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1993).
- [15] .J.P. Perdew, in electronic structure of solids (P. Zieche, H. Echerig, Academic verlag, Berlin, 11 (1991)).
- [16] .J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [17] .J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [18] .J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997).
- [19] .A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [20] .C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
- [21] .O.K. Andersen, phys. Rev., B12, 3060 (1975).
- [22] .D.D. koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975).

- [23] .J.C. Slater, Adv. Quantum Chem., 1, 35 (1964).
- [24] .D. Singh, Phys. Rev., B43, 6388 (1991).
- [25] .E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, Solid State Commun., 114, 5,(2000).
- [26] . F.Tran and P.Blaha,Phys Rev.Lett 102, 226401(2009).

Résultats & discussions

Chapitre III

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Nous avons, maintenant, la possibilité de calculer avec une grande exactitude les propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux CsGeCl_3 et CsGeBr_3 . A cet effet, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite des ondes planes linéairement augmentées et a potentiel total plus les orbitales locales (FP-LAPW+lo) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité.

III.2. Détails de calculs

Dans notre travail, nous avons effectué, sur les matériaux de type pérovskite CsGeCl_3 et CsGeBr_3 des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1]. En utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées et a potentiel total plus les orbitales locales (FP-LAPW+lo) [2,3]. Cette dernière est implémentée dans le code *Wien2k* [4]. L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par des approximations : l'approximation de la densité locale de LDA [5], l'approximation du gradient généralisé GGA [6]. Etant donné que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie, nous avons utilisé pour le calcul des propriétés électroniques. Une autre approximation, celle Tran et Blaha (MBJ) [7]. Cette dernière approche notée (MBJ) fournit les meilleurs gaps. Ces composés cristallisent dans la structure cubique appartenant au groupe spatial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$.

Les fonctions de base sont des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin) jusqu'à $l_{\text{max}} = 10$, quant la densité de charge de l'expansion de Fourier est à $G_{\text{max}} = 12 \text{ (u.a)}^{-1}$ et en série de fourier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}} = 8$, Le paramètre $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{mt} est le plus petit rayon muffin tin et K_{max} la

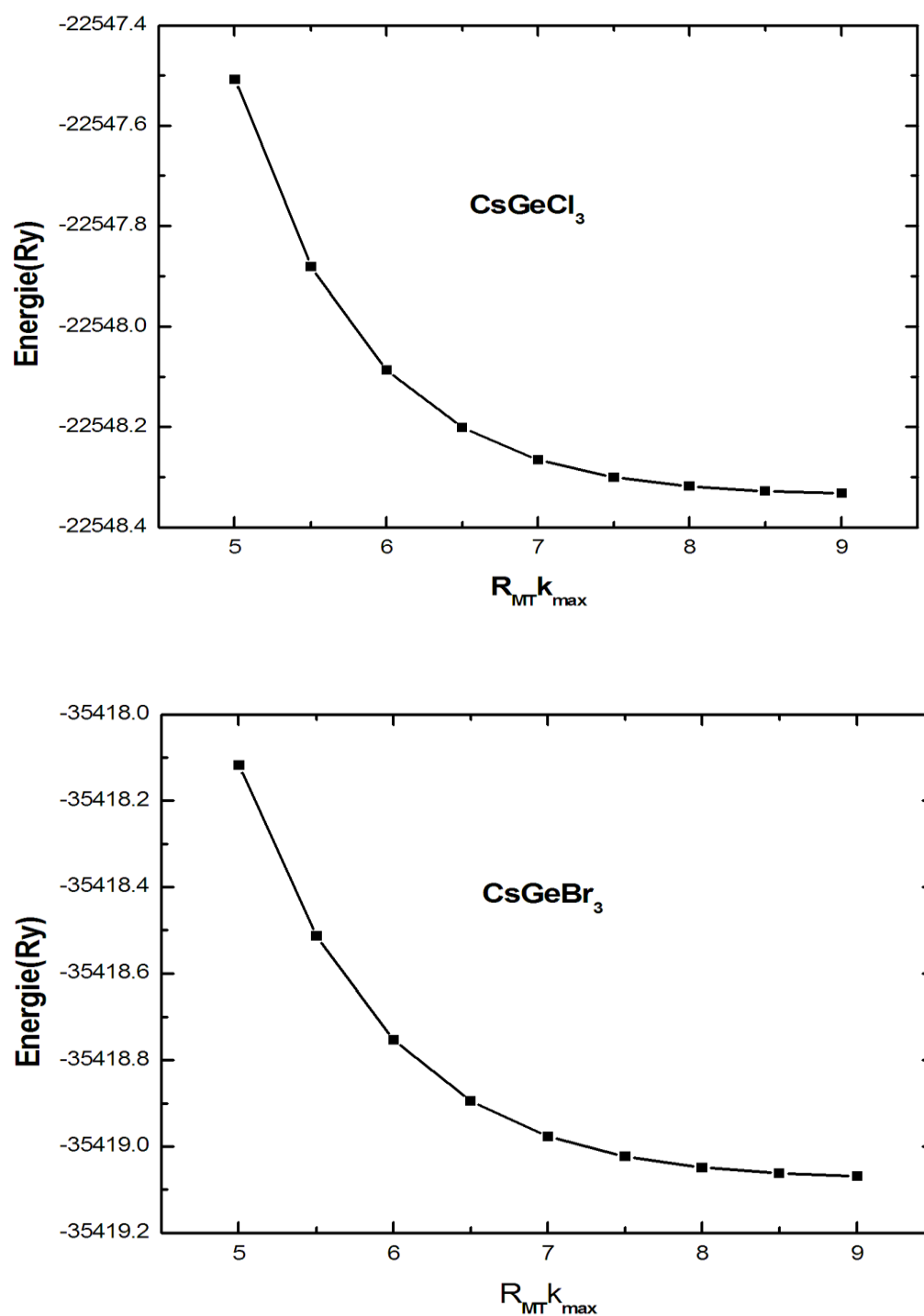
norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Du fait l'énergie total dépend du nombre de points spéciaux, on a utilisé la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [8]. En développant le calcul par 35points spéciaux pour les composés, les configurations électroniques pour les composés CsGeCl_3 et CsGeBr_3 sont: $\text{Cs}:[\text{Xe}]6s^1$, $\text{Br}:[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$, $\text{Ge}:[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$, $\text{Cl}:[\text{Ne}]3s^23p^5$. Les différents paramètres d'entrés utilisés dans ces calculs sont (les *Rmts*, les *K-point*, les *Rmt*Kmax*) classés dans le **Tableau (.III.1.)**.

Tableau(. III.1.): Les différents paramètres d'entrés utilisés dans ces calculs (les *Rmts*, les *K-point*, les *Rmt*Kmax*).

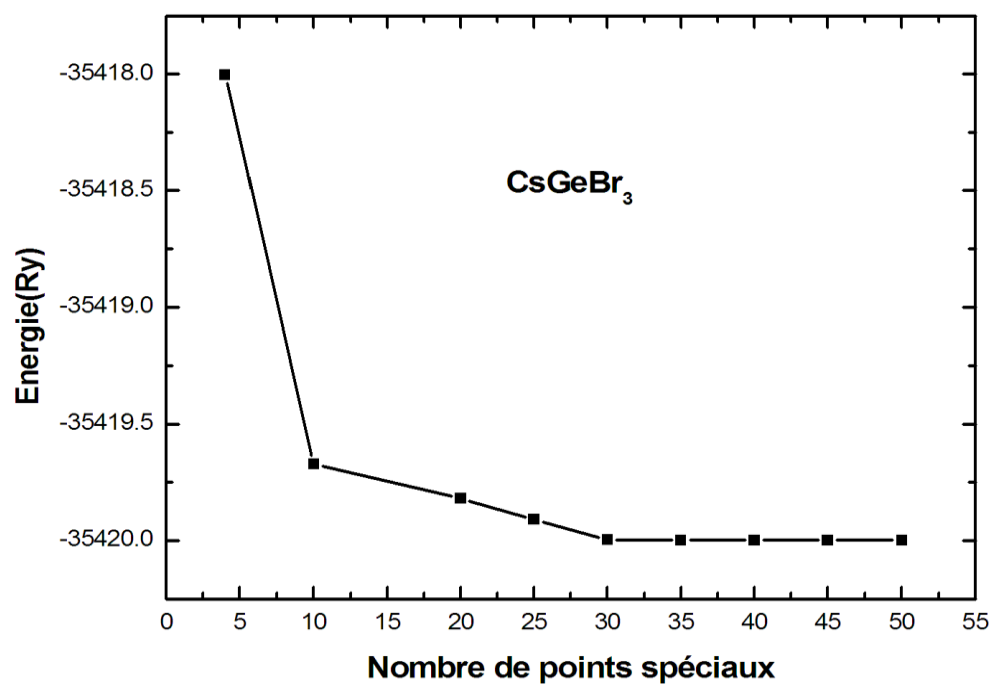
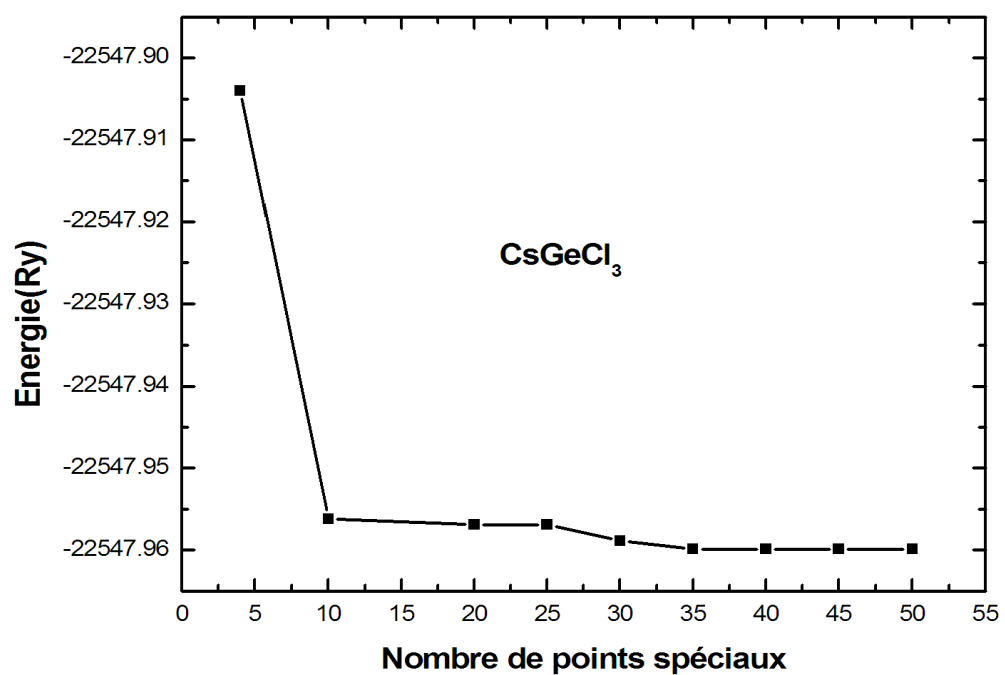
<i>Les différents paramètres</i>			
<i>Cubique (221-Pm3m)</i>	<i>Rmt</i>	<i>K-points</i>	<i>Rmt*Kmax</i>
CsGeCl₃	Cs = 2.20 Ge = 2.00 Cl = 1.80	35	8
CsGeBr₃	Cs = 2.20 Ge = 2.00 Br = 2.00	35	8

Les résultats obtenus pour la variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux et en fonction du nombre d'ondes planes $R_{mt} * K_{max}$ sont représentés par les figures **(.III.1.)**, **(.III.2.)**.

Les paramètres de réseaux, les modules de compressibilité et leurs premières dérivées sont calculés par ajustement de la courbe qui représente la variation de l'énergie en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan [9].



Figure(III.1.) : La variation de l'énergie en fonction de $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}}$ GGA.



Figure(III.2.) : La variation de l'énergie en fonction de nombre de points spéciaux GGA.

III.2.1. Les propriétés structurales

Dans cette première partie, nous sommes intéressés par la détermination des propriétés structurales qui représente le premier pas important pour la compréhension des propriétés du point de vue microscopique. L'optimisation s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume pour déterminer les paramètres structuraux du matériau. Les composés CsGeCl_3 et CsGeBr_3 appartiennent à la famille de type pérovskites et de formule générale ABX_3 , avec ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), Nos deux composés sont des pérovskites cubiques qui cristallisent dans le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Les positions des atomes A (0,0,0), B (0.5,0.5, 0.5) et X (0, 0.5,0.5). (Figure III.3).

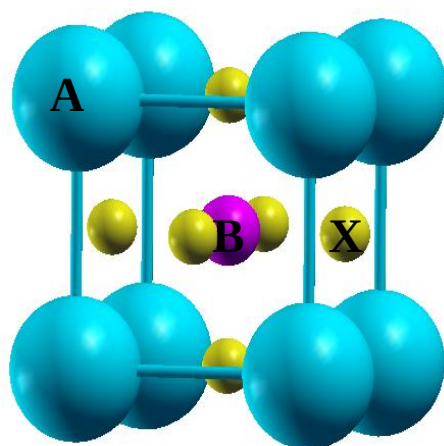


Figure (III.3.): structure cristalline de pérovskite ABX_3 .

Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale $E_{\text{tot}}(V)$ en fonction du volume, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' sont déterminé en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [9]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{\dot{B}(\dot{B}-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\dot{B}} - V_0 \right] + \frac{B_0}{\dot{B}} (V - V_0) \quad (III.1.)$$

Où : E_0 : représente l'énergie correspondante au volume V_0 .

B_0 : Le module de compressibilité qui est déterminé par la courbure de la courbe de l'équation (III.1.) selon l'équation (III.2.).

$\dot{B}$: La dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression qui est déterminée par l'équation (III.3.).

V_0 : est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre du réseau a_0 à l'état fondamental.

$$B = B_0 = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (III.2.)$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (III.3.)$$

Les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés sont représentées par les figures (III.4.) et (III.5.). Les résultats obtenus pour le paramètre de maille d'équilibre $a(\text{\AA})$, le module de compressibilité B et sa dérivée première B' sont reportée dans le tableau (III.2.).

Tableau (.III.2.) : Les paramètres de maille d'équilibres $a(\text{\AA})$, les modules de compressibilité $B(\text{GPa})$ et leurs dérivées B' , des composés CsGeCl_3 et CsGeBr_3 , calculés par LDA et GGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

CsGeCl_3	$a_0 (\text{\AA})$	$B_0(\text{GPa})$	B'	$E_{\text{mim}} (\text{eV})$
Notre calculs (LDA)	5.1303	34.8087	4.4866	-306436.16816
Notre calculs (GGA)	5.3483	25.8738	4.1969	-306787.2356
Expériences	5.475 ^a	-	-	-
Autres calculs	5.324 ^b (GGA) 5.080 ^b (LDA)	-	-	-

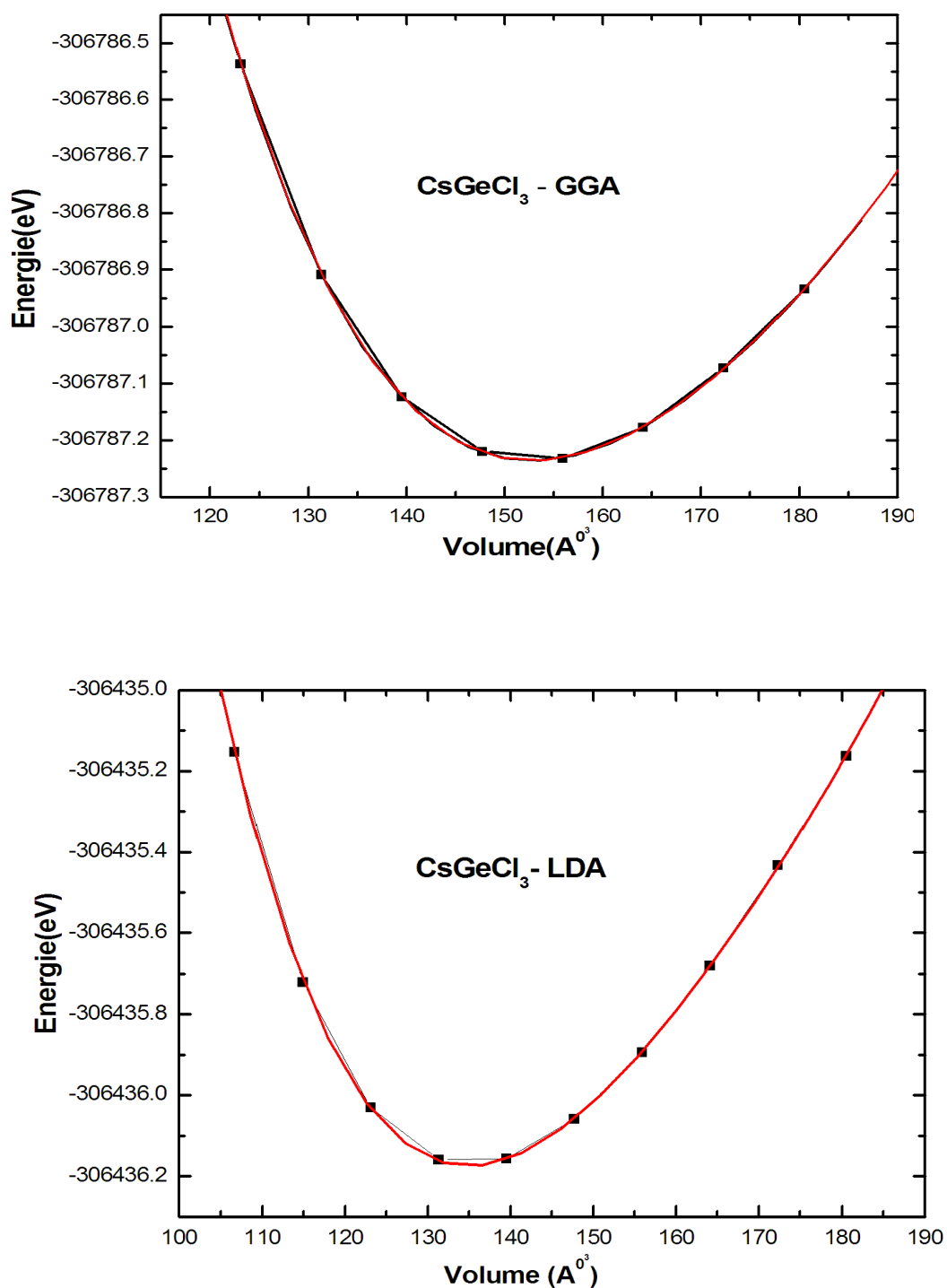
^a Ref. [14], ^b Ref. [13].

CsGeBr_3	$a_0 (\text{\AA})$	$B_0(\text{GPa})$	B'	$E_{\text{mim}} (\text{eV})$
Notre calculs (LDA)	5.3814	30.9004	4.4186	- 481391.7937
Notre calculs (GGA)	5.6106	21.6145	4.5884	- 481904.5525
Expériences	5.3600 ^a	-	-	-
Autres calculs	5.6040 ^b (GGA) 5.5066 ^c (GGA) 5.3439 ^c (LDA)	-	-	-

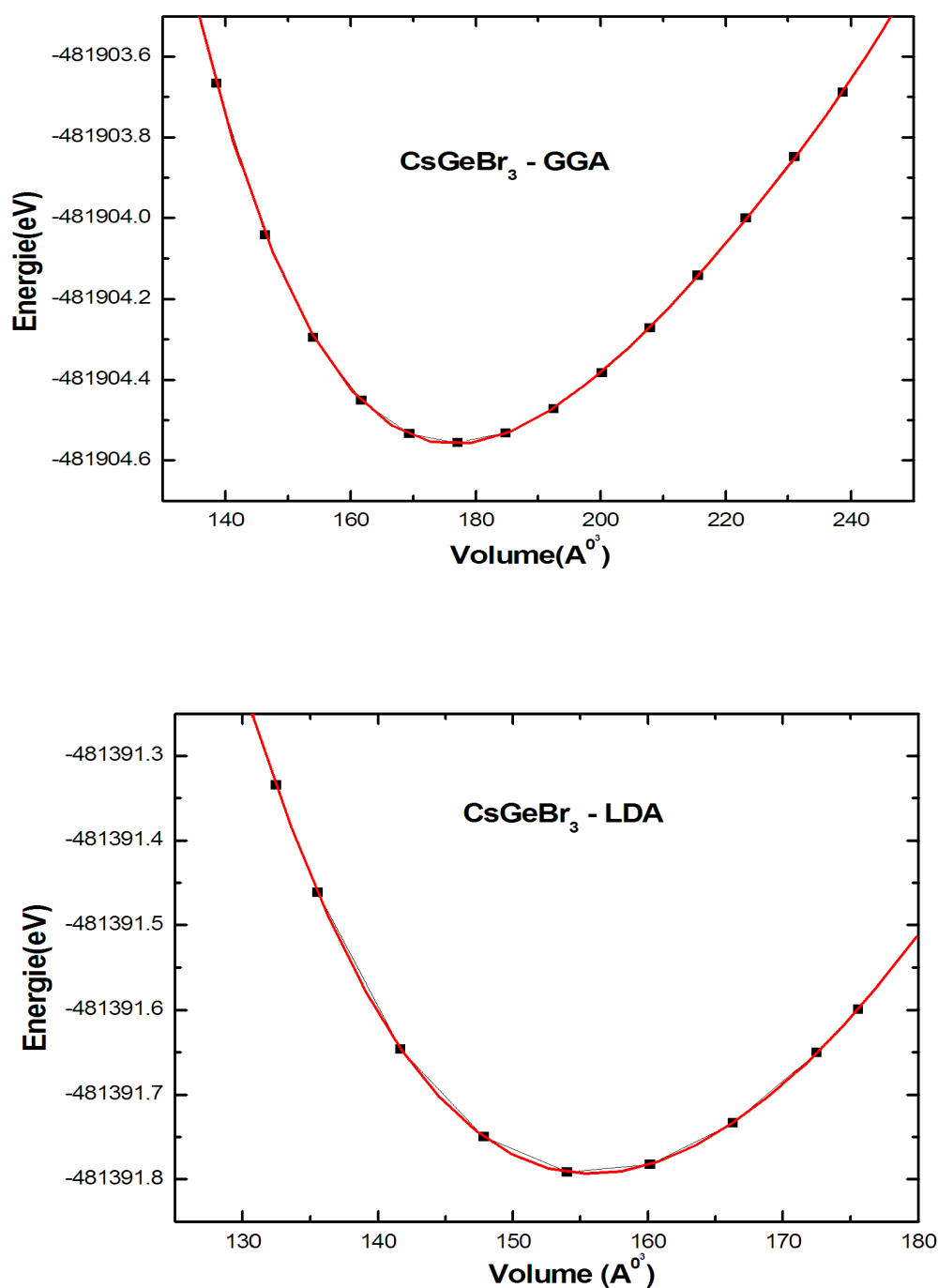
^aRef. [11], ^bRef. [10], ^c Ref. [12].

Nos résultats sur le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 obtenus par la méthode (*FP-LAPW+lo*) à partir les approximations GGA et LDA, sont ; supérieur aux donnée expérimentale [11] pour le matériau CsGeBr_3 cette surestimation est de l'ordre de 4.67% (GGA) et 0.3992% (LDA), et pour le matériau CsGeCl_3 sont inférieures a ceux trouvés expérimentaux par la référence [14] cette sous-estimation est de l'ordre de 2.314 % (GGA) et 6.295 % (LDA).

Notons que nos valeurs du paramètre de réseau à l'équilibre sont considérablement proche des données théoriques de [10] et [13] pour CsGeBr_3 et CsGeCl_3 respectivement. Cet accord s'explique par l'utilisation de la même approche de calcul.



Figure(III.4.): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CsGeCl₃ en utilisant la GGA et LDA.



Figure(III.5.): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CsGeBr₃ en utilisant la GGA et LDA.

III.3. Propriétés électroniques

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et la densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau

III.3.1. Structure de bande

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs. Seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les figures (III. 6) montrent les structures de bandes des composés CsGeCl_3 et CsGeBr_3 calculées le long des lignes de plus haute symétrie a été réalisé par la méthode FP-LAPW+LO en utilisant les approximations : LDA, GGA et MBJ.

Nous constatons que pour les matériaux CsGeCl_3 et CsGeBr_3 présentent un gap direct, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent au point de haute symétrie R. On considère ces deux matériaux comme des semi-conducteurs.

Tous les résultats des gaps d'énergie obtenus à partir des trois approximations sont regroupés dans les tableaux (III.3) et (III.4) et comparés avec d'autres calculs théoriques et expérimentaux.

On remarque :

- ❖ Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une similarité topologique.

- ❖ Le CsGeCl_3 a un gap direct dans la direction (R-R). Donc, il est considéré comme un semi-conducteur. Il est clair que la valeur de gap d'énergie calculée avec MBJ (1.742eV) montre une amélioration significative par rapport à GGA (1.358eV) et LDA (0.852eV). On notera que nos résultats obtenus sont sous-estimés avec l'expérience (3.67eV) [14] et sont surestimée avec les résultats théoriques 1.2eV(GGA) et 0.2eV(LDA) [13].

- ❖ Le CsGeBr_3 a un gap direct dans la direction (R-R). Donc, il est considéré comme un semi-conducteur. Il est clair que la valeur de gap d'énergie calculée avec MBJ (1.169eV) montre une amélioration significative par rapport à GGA (1.077eV) et LDA (0.704eV). On notera que nos résultats obtenus sont surestimés par rapport aux résultats théoriques 0.55eV(GGA) et 0.0eV(LDA) [12] au point de haute symétrie R, et sont sous-estimées avec les résultats théoriques 1.48eV(GGA) et 1.97eV(HSE) [19],et avec l'expérience (3.67eV) [20]

On remarque que la modification apportée par l'approximation MBJ apparaît surtout dans les bandes de conduction.

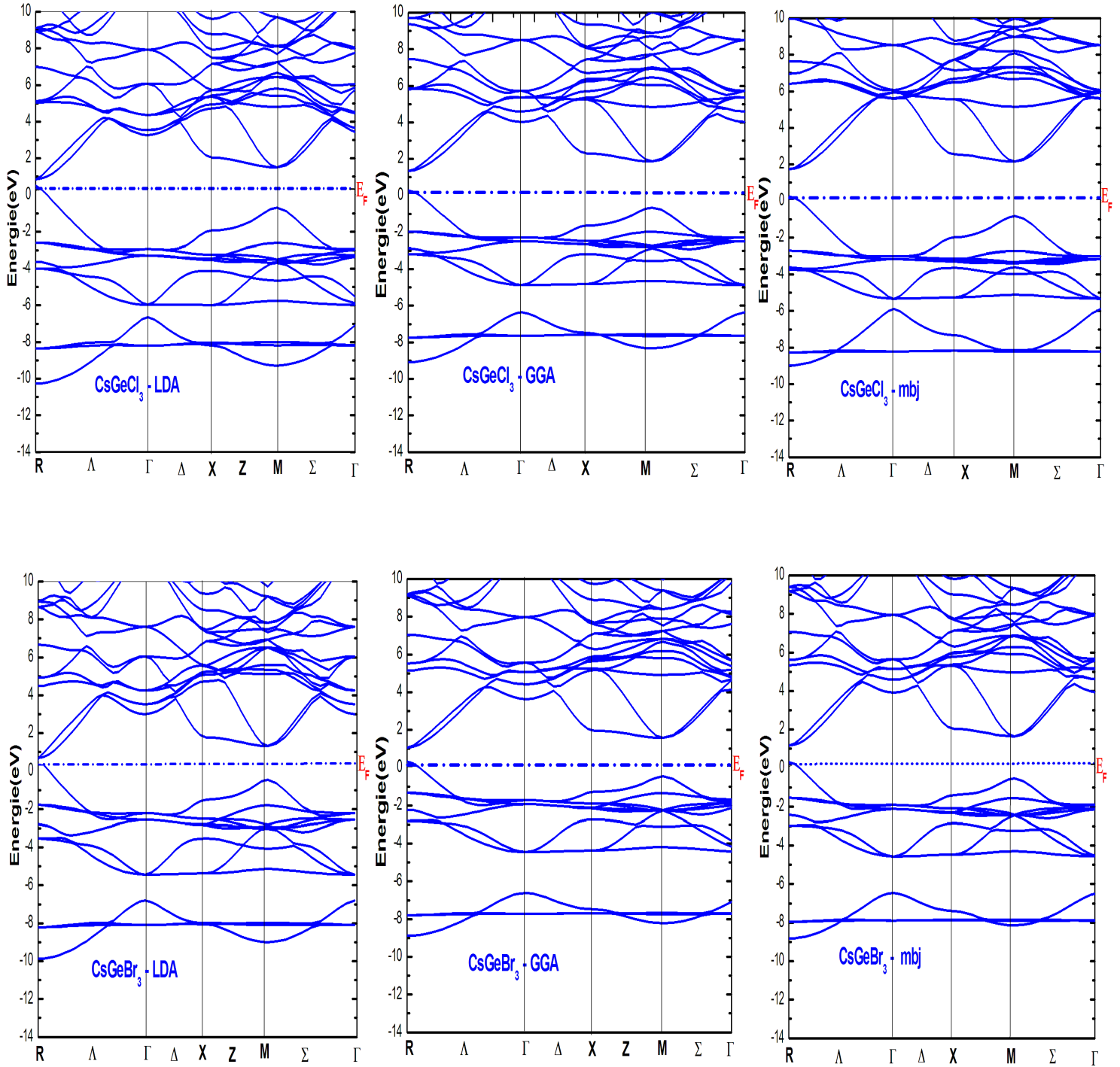


Figure (.III.6.): Structures de Bande électronique du composé CsGeCl_3 et CsGeBr_3 , calculées avec le LDA, GGA et MBJ.

Tableau (III.3): les valeurs expérimentales et théoriques des différents gaps
Du composé CsGeCl_3 .

Gaps énergétiques (eV)				
CsGeCl_3	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	$R \rightarrow R$	$X \rightarrow X$	$M \rightarrow M$
LDA	6.210	0.852	3.965	2.199
GGA	6.305	1.358	3.942	2.525
MBJ	8.607	1.742	4.528	2.993
GGA ^{a,b}		2.17 ^a , 1.2 ^b		
HSE ^a		2.84 ^a		
LDA ^b		0.2 ^b		
Expt ^c		3.67 ^c		

^aRef. [19], ^bRef. [13], ^cRef. [14]. Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE)

Tableau (III.4): les valeurs expérimentales et théoriques des différents gaps
Du composé CsGeBr_3 .

Gaps énergétiques (eV)				
CsGeBr_3	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	$R \rightarrow R$	$X \rightarrow X$	$M \rightarrow M$
LDA	5.220	0.704	3.264	1.782
GGA	5.353	1.077	3.246	2.047
MBJ	5.8319	1.169	3.417	2.172
GGA ^{a,b}	5.57 ^b	0.55 ^b	3.27 ^b	1.99 ^b
HSE ^a	-	1.48 ^a	-	-
LDA ^b	5.27 ^b	1.97 ^a	3.30 ^b	1.82 ^b
Expt ^c		0.00 ^b		
		2.32 ^c		

^aRef. [19], ^bRef. [12], ^cRef. [20].

III.3.2. Les Densités d'états :

La densité d'état est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un composé. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un composé en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique et par conséquent le transfert de charge entre les atomes.

Les figures (III.7-III.10), illustrent les densités d'états totales et partielles des composés CsGeCl_3 et CsGeBr_3 obtenues par l'approximation MBJ.

Ces Figures, montrent clairement l'existence de trois régions distinctes séparées par le gap énergétique de chaque composé:

- ❖ Pour CsGeCl_3 , la première région est localisée à environ $[-8.9\text{eV}, -6.34\text{eV}]$, elle est composée principalement des états 5p-Cs avec une faible contribution des états 4s-Ge. La seconde région comprise entre $[-5.32\text{eV}, 0\text{eV}]$ due majoritairement à la contribution de l'état orbital 3p-Cl avec une faible contribution de l'état 4p-Ge. La troisième bande comprise entre $[1.84\text{eV}, 5.72\text{eV}]$, est constituée par les états 4p-Ge avec une petite contribution du caractère 3p-Cl. La dernière région $[5.82\text{eV}, 10\text{eV}]$, une bande de conduction constituée principalement par des états 4d-Cs avec une faible contribution des états 3p-Cl avec 3d-Ge on résulte une hybridation P-d (Cl-Ge).
- ❖ Pour CsGeBr_3 , la première région est localisée à environ $[-8.05\text{eV}, -7.62\text{eV}]$, elle est composée principalement des états 5p-Cs avec une faible contribution des états 4s-Ge. La seconde région comprise entre $[-4.51\text{eV}, 0\text{eV}]$ est dominée par les états 4p-Br avec une faible contribution de l'état 4p-Ge. La troisième bande comprise entre $[1.28\text{eV}, 6\text{eV}]$, est constituée par les états 4p-Ge avec une petite contribution du caractère 4p-Br. La dernière région $[6\text{eV}, 8\text{eV}]$, une bande de conduction constituée principalement par des états 4d-Cs avec une petite contribution du caractère 3d-Ge et 4p-Br on résulte une hybridation d-P (Ge-Br).

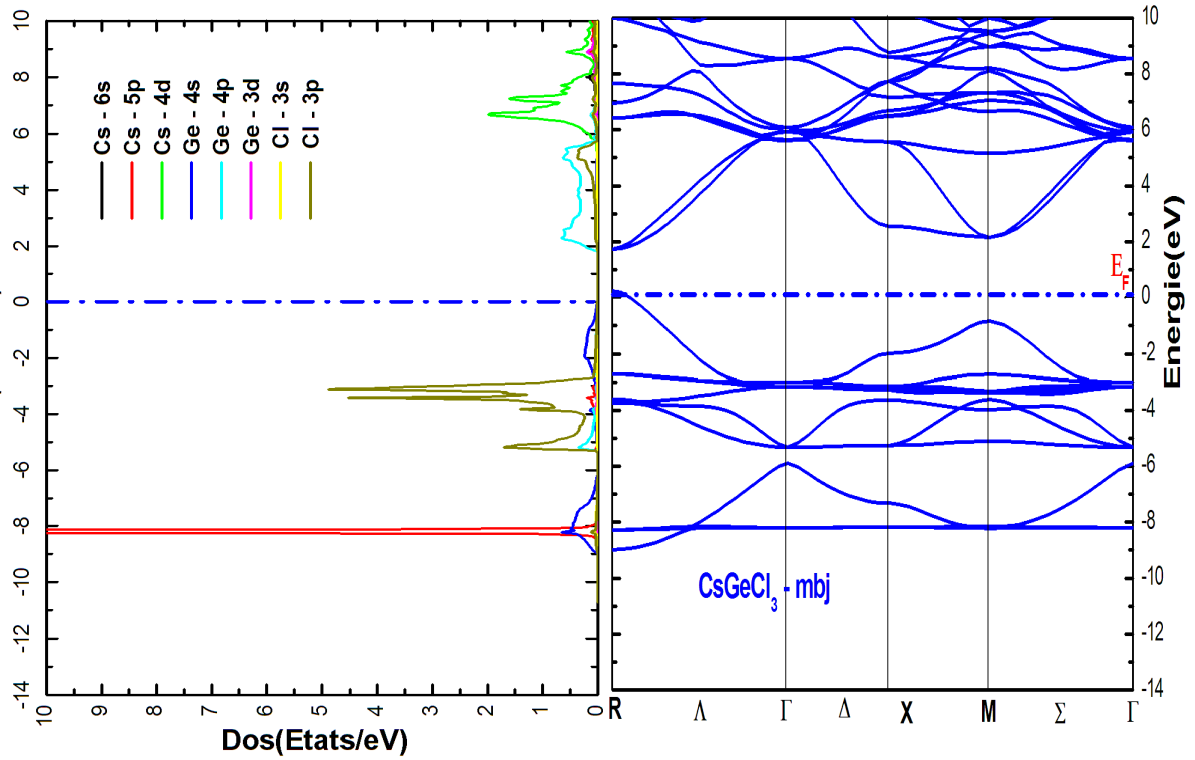


Figure (.III.7.): Structures de Bande et densité d'états totale du composé

CsGeCl₃ en utilisant MBJ.

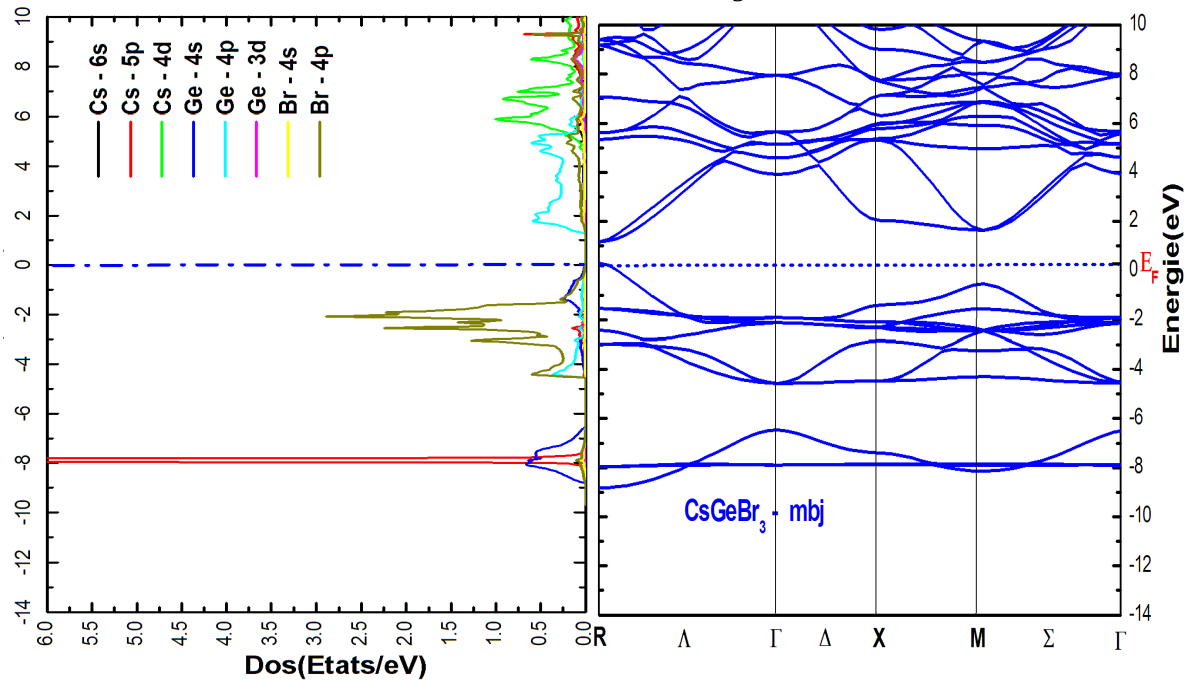


Figure (.III.8.): Structures de Bande et densité d'états totale du composé
CsGeBr₃ en utilisant MBJ.

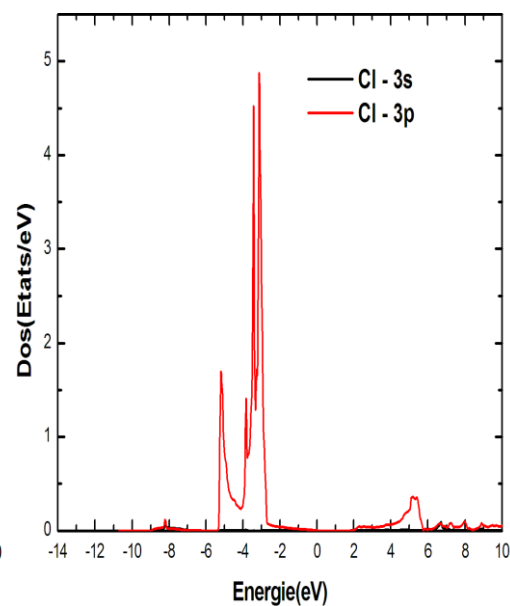
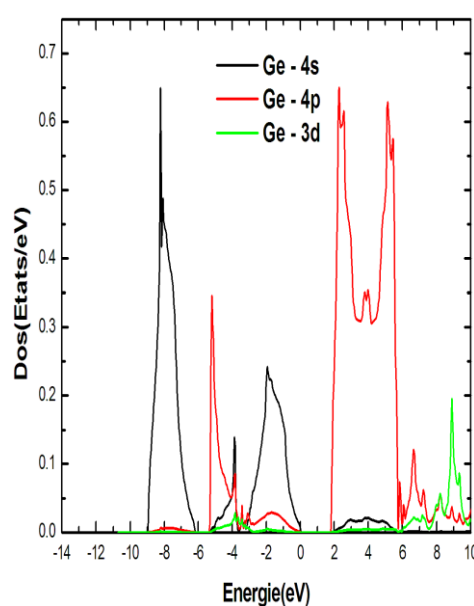
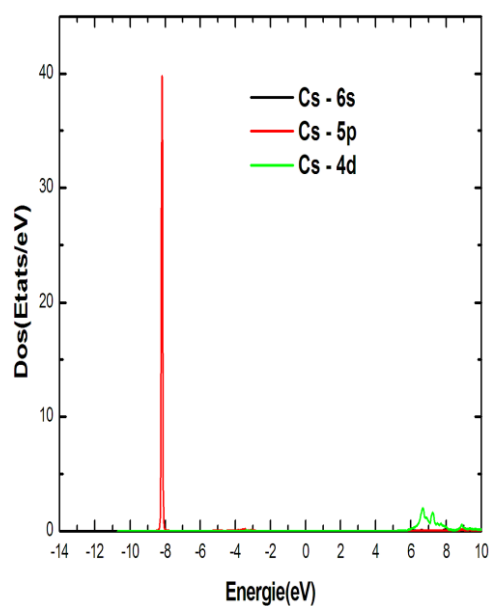
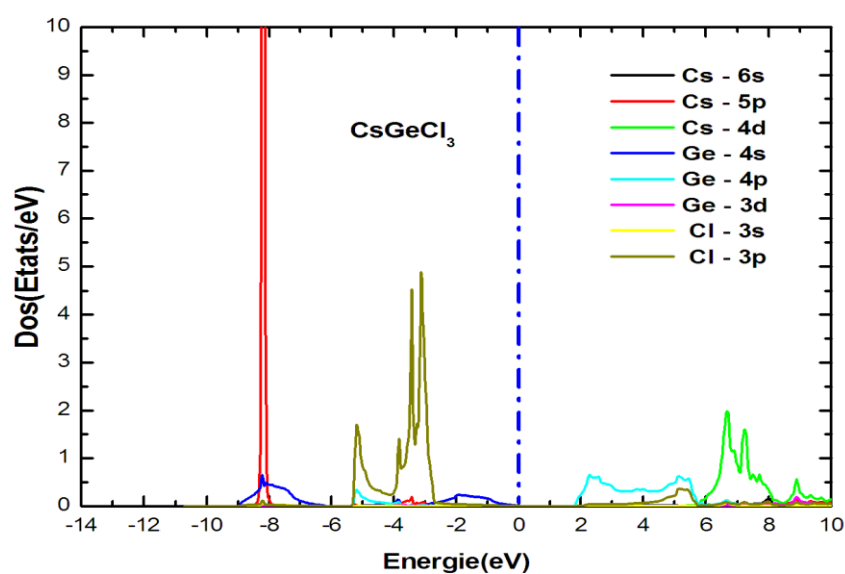


Figure (.III.9.):Densité d'états totale et partielle du CsGeCl_3 en utilisant le MBJ.

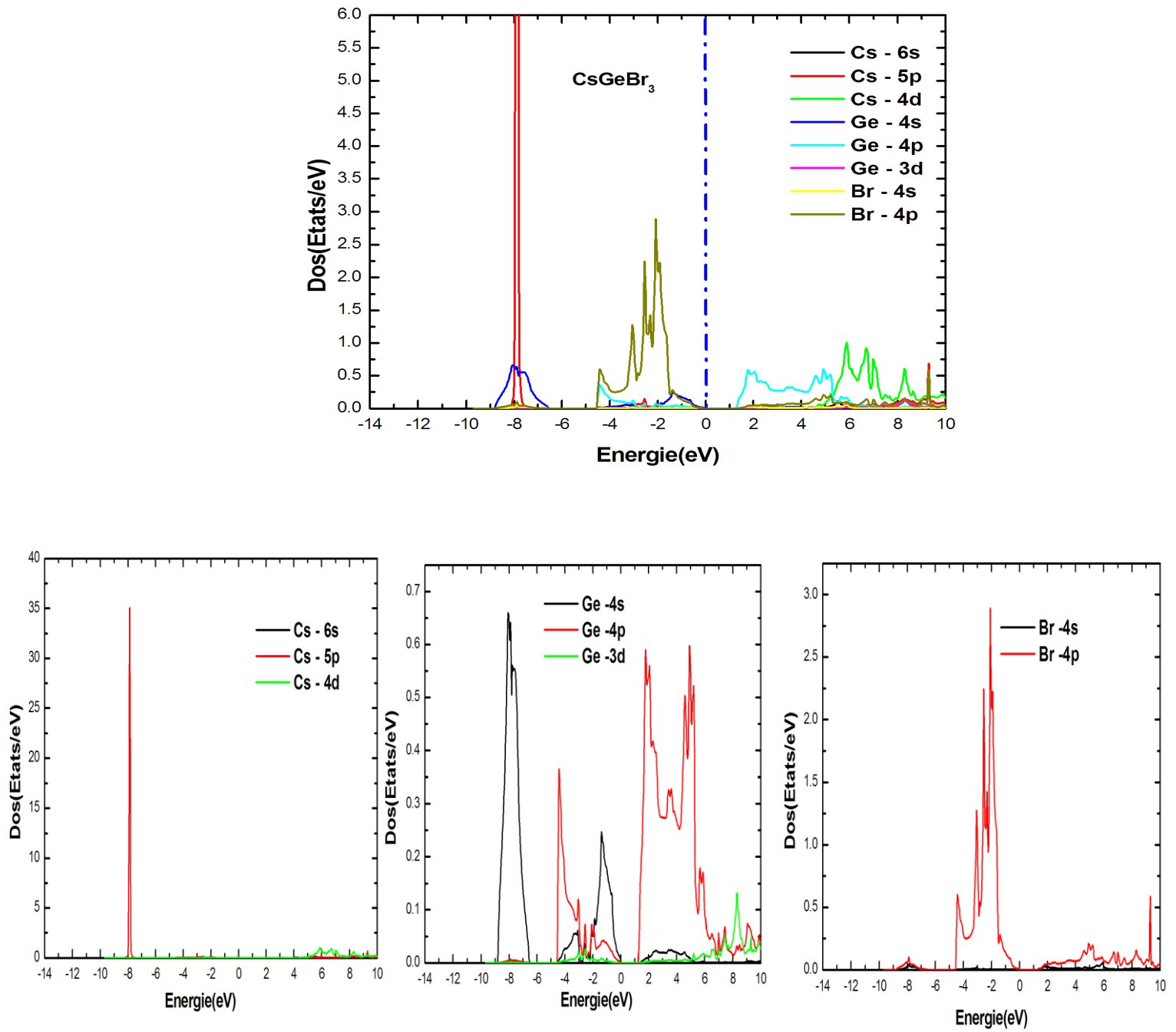
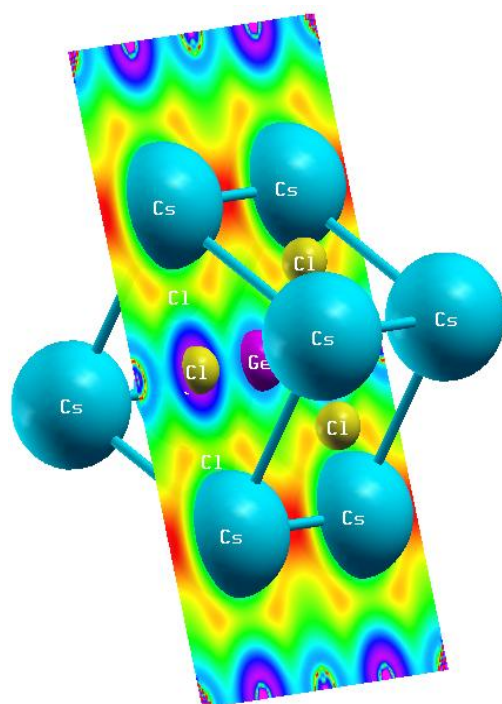


Figure (.III.10.) :Densité d'états totale et partielle du CsGeBr_3 en utilisant le MBJ

III.3.3. Densité de charge électronique

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur les liaisons dans le matériau, à savoir le caractère ionique ou covalent de la liaison. Pour mieux comprendre les caractères des liaisons chimiques dans CsGeCl_3 et CsGeBr_3 , nous avons obtenu une distribution de densité de charge d'espace d'électrons dans la cellule unitaire calculée dans le plan (110) **Figure(III.11-12)**. La distribution de la densité de charge autour des ions A (A=Cl et Br) et Ge et Cs-A sont sphérique, cependant l'aspect circulaire autour de l'atome d'Chlorure (Cl) et bromure (Br) est légèrement modifié en raison de la polarisation induite par la présence d'un atome Ge. Par conséquent, le lien Ge-Cl et Ge-Br avons un caractère significatif covalent en raison de l'hybridation entre les états Ge "*d*" et Cl ou Br "*p*" comme indiqué dans le haut de la bande de valence dans le spectre de la densité d'états.les liaison ionique entre Cs-Cl et Cs-Br en raison de l'hybridation entre les états.

(a)



(b)

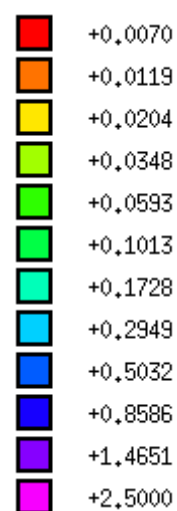
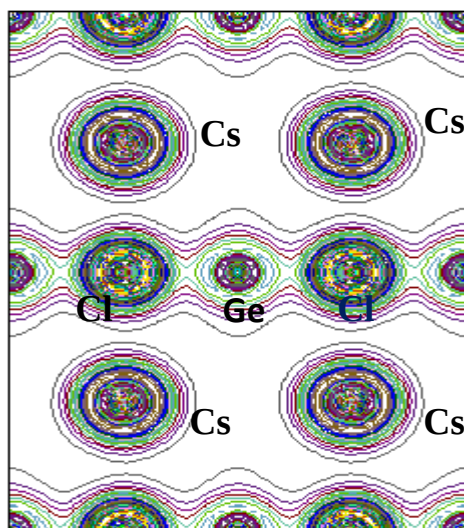


Figure (.III.11.): La densité de Charge du CsGeCl_3 dans le plan (1 1 0)

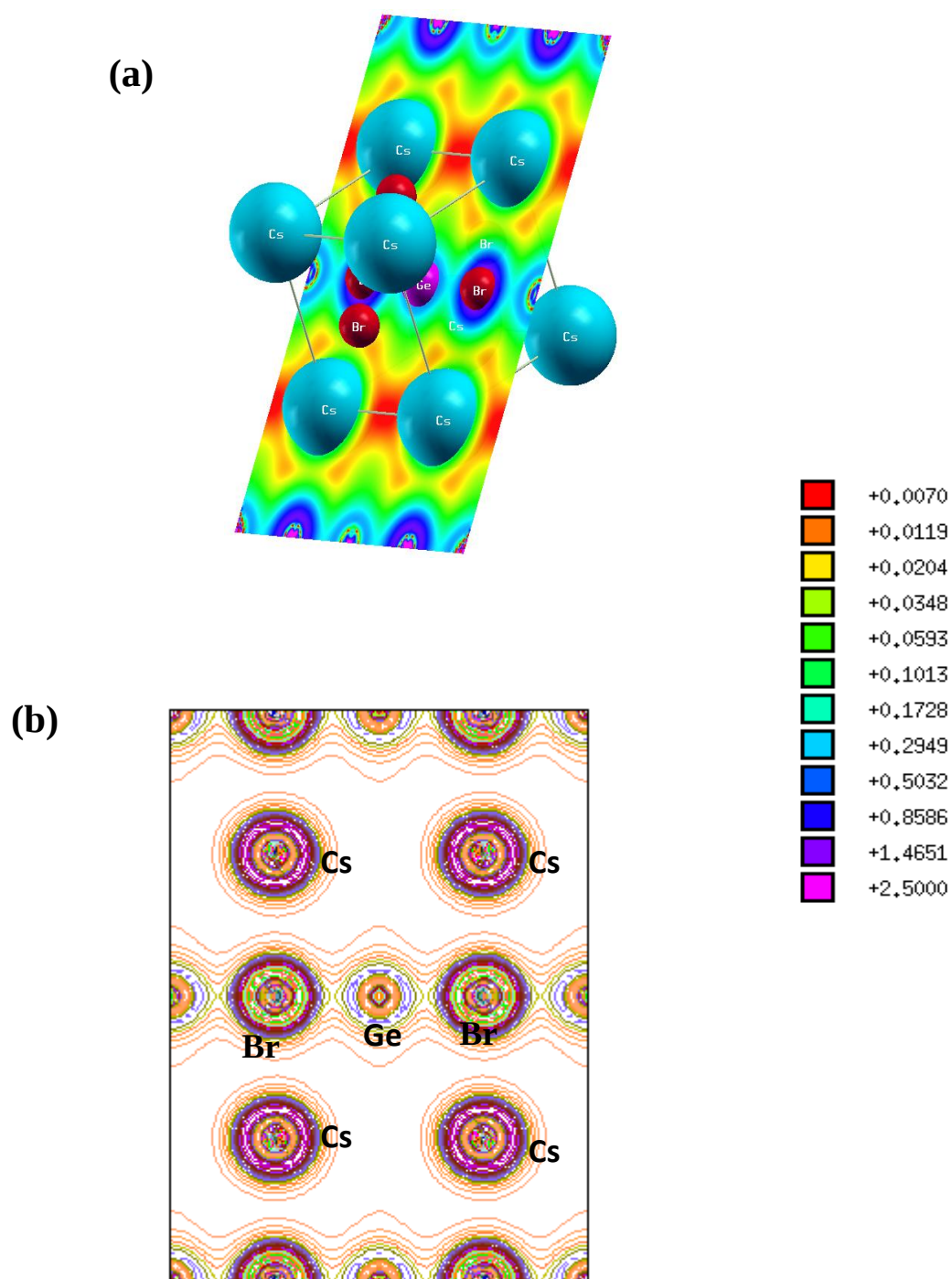


Figure (.III.12.): La densité de Charge du CsGeBr_3 dans le plan $(1\ 1\ 0)$.

III.4. Propriétés Optique

L'étude des propriétés optiques des cristaux semi-conducteurs, est consacrée à la compréhension des phénomènes d'interaction d'une radiation lumineuse avec la matière, notamment l'interaction des photons avec le solide. Dans cette partie on étudie les différentes propriétés optiques des matériaux CsGeCl_3 et CsGeBr_3 qui présentent un intérêt technologique très important à cause de leurs applications en optoélectroniques.

III.4.1. la fonction diélectrique

Plusieurs propriétés optiques comme par exemple la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption etc....sont reliés a la structure de bande du cristal. la plupart de ces propriétés peuvent être déduit de la fonction diélectrique complexe [15-16] par des relations appropriées.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.4})$$

Ou $\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire de cette fonction, sont calculés a partir de l'équation suivante:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \langle i|M|j \rangle^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (\text{III.5})$$

Ou M est la matrice dipôle, i et j sont respectivement les états initiaux et finaux, f_i

est la fonction de distribution de Fermi assurant seulement les transition des états occupé et inoccupés qui sont calculés et $\delta(E_f - E_i - \omega)$ est la condition pour la conservation de l'énergie totale.

La sommation sur la zone de brillouin est calculée en utilisant une interpolation linéaire sur la maille des points distribués uniformément, c'est -a- dire, la méthode du tétraèdre. La partie réelle de la fonction diélectrique, c'est -a- dire $\varepsilon_1(\omega)$ est obtenue par la transformation de relation Kramers Kronig [17-18];

(III.6)

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Où P implique la principale valeur de l'intégrale. Le reste des propriétés optiques, telles que La constante diélectrique statique $\varepsilon(0)$ de la fonction $\varepsilon(\omega)$ qui présente un intérêt technologique très important, l'indice de réfraction $|\varepsilon_1(0)|^{\frac{1}{2}}$ à la fréquence ($\omega = 0$) et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ ainsi que la réflectivité $R(\omega)$ sont obtenues facilement à partir de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)$ ont été calculés et sont regroupés dans le **Tableau (.IV.5)**. Nous avons utilisé l'approximation de **mbj** qu'elle produise des énergies gaps proche à l'expérience et théorique.

Les figures (III.13.) montrent la variation de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, dont l'énergie varie de 0eV jusqu'à 30eV.

Tableau (.III.5.): Différents propriétés optiques statiques.

	$\varepsilon_1(0)$			$n(0)$			$R(0)$		
	Nos résultats	Théorie	Expt	Nos résultats	Théorie	Expt	Nos résultats	Théorie	Expt
CsGeCl ₃	4.32	-	-	2.08	-	-	0.124	-	-
CsGeBr ₃	6.02	-	-	2.45	2.62 ^a (GGA) 2.83 ^a (LDA)	2.31 ^b	0.178	-	-

^aRef. [12], ^bRef. [21].

A partir du tableau, on remarque le bon accord entre nos résultats et ceux des autres travaux théoriques [12] et expérimentaux [21].

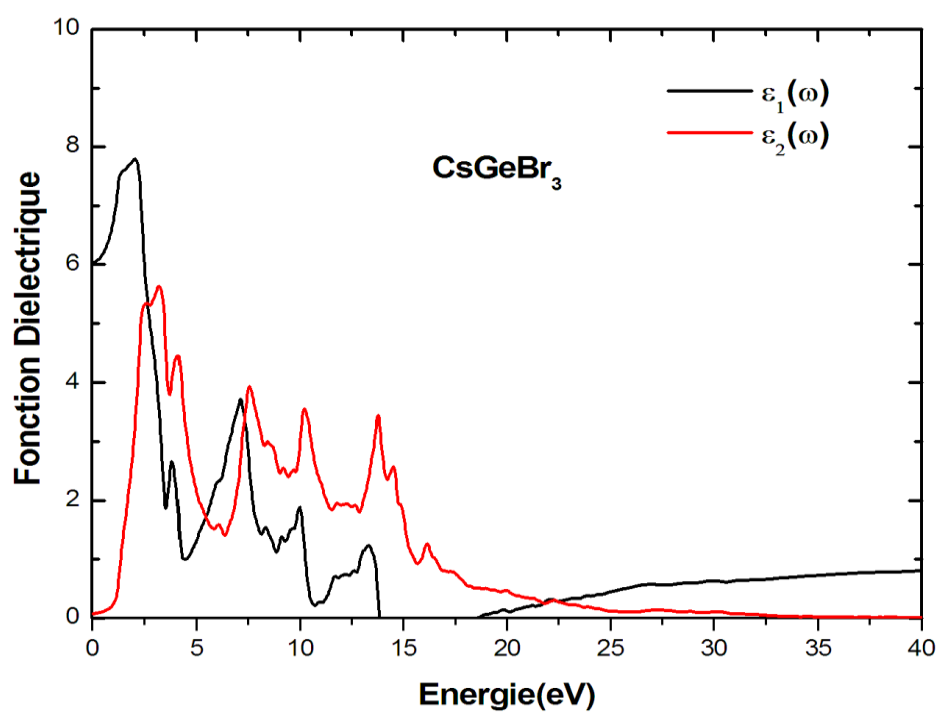
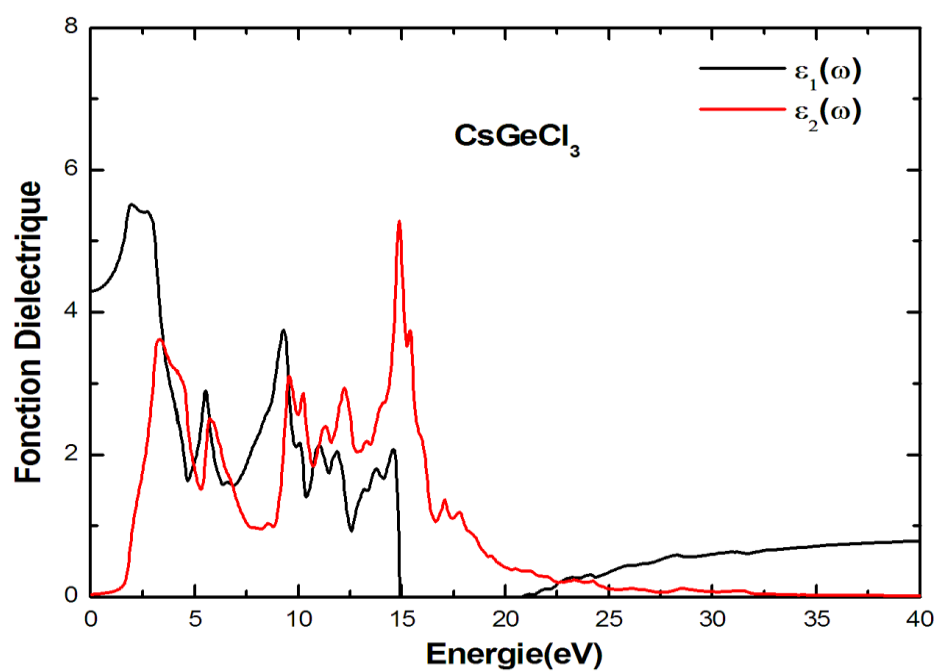


Figure (.III.13.) : Calcul de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour CsGeCl_3 et CsGeBr_3 .

A partir de ces courbes nous avons déterminé les valeurs statiques de la fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(0)$ et sont regroupées dans le tableau (.III.5.) A première vue, la topologie de nos courbes est semblable à celle des courbes tracées par *M.G.Brik* et al [12] pour le matériau CsGeBr_3 .

Nous remarquons également que pour nos deux matériaux, l'intensité maximale de $\varepsilon_1(\omega)$ coïncide 1.95eV et 2.09eV pour CsGeCl_3 et CsGeBr_3 respectivement.

Quand on analyse les pics de la partie imaginaire de la fonction diélectrique des deux matériaux on a :

1. Pour CsGeCl_3 , le seuil de pic est localisé à niveau d'énergie 1.735eV qui relié a la transition directe $R_{1V} \longrightarrow R_{1C}$ entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction. Il est suivi par un pic principal est localisé à niveau d'énergie 3.29eV qui relie a la transition direct $M_{1V} \longrightarrow M_{1C}$ entre la bande supérieure de valence et la bande inférieure de conduction au dessus de l'énergie de fermi au niveau du point M. ce dernier pic suivi par des pics situé aux niveaux d'énergies 5.713eV, 9.55eV, 10.27eV, 12.18eV et 14.74eV respectivement. le premier pic est relié à une transition $M_{4V} \longrightarrow M_{1C}$. Le seconde correspond à une transition $X_{2V} \longrightarrow X_{3C}$, le troisième pic est relie a une transition $R_{2V} \longrightarrow R_{5C}$, le quatrième pic dûs à une transition $M_{5V} \longrightarrow M_{6C}$ et le cinquième pic est relie a une transition $\Gamma_{5V} \longrightarrow \Gamma_{3C}$.
2. Pour CsGeBr_3 le seuil de pic est localisé à niveau d'énergie 1.168eV qui relié a la transition directe $R_{1V} \longrightarrow R_{1C}$ entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction. Il est suivi par un pic principal est localisé à niveau d'énergie 3.23eV qui relie à la transition direct $M_{2V} \longrightarrow M_{1C}$. Le pic principal est suivi des pics situés à 4.081 eV, 7.569eV, 10.197eV, 13.7457eV respectivement. Le premier pic est relié à une transition $X_{2V} \longrightarrow X_{1C}$. Le seconde correspond à une transition $M_{2V} \longrightarrow M_{3C}$, le troisième pic est relie a une transition $R_{4V} \longrightarrow R_{4C}$, le quatrième pic dûs à une transition $\Gamma_{5V} \longrightarrow \Gamma_{4C}$.

Finalement, on peut déduire que toute les propriétés optiques obtenues dans cette étude accord avec les valeurs théoriques [12].

III.4.2. L'indice de réfraction:

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.7})$$

Cette quantité (III.7) peut être obtenue facilement car on connaît la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

L'indice de réfraction réelle $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ peuvent être donnés par les deux équations suivantes:

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.8})$$

$$k(\omega) = \left[-\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.9})$$

La Figure (.III.14.) montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie. Dans le Tableau (.III.5.), nous avons reportés les valeurs que nous avons obtenues pour les constants diélectriques statiques par la méthode des ondes planes linéairement augmentés LAPW sous le code wien2k, en utilisant l'approximation mbj. Les indices de réfraction statique $n(0)$ sont (2.08 et 2.45) pour **CsGeCl₃** et **CsGeBr₃** respectivement.

On constate que l'indice de réfraction croît avec l'augmentation de l'énergie jusqu'à atteindre un maximum (2.878eV, 2.23eV) pour **CsGeCl₃** et **CsGeBr₃** respectivement, puis commence à diminuer.

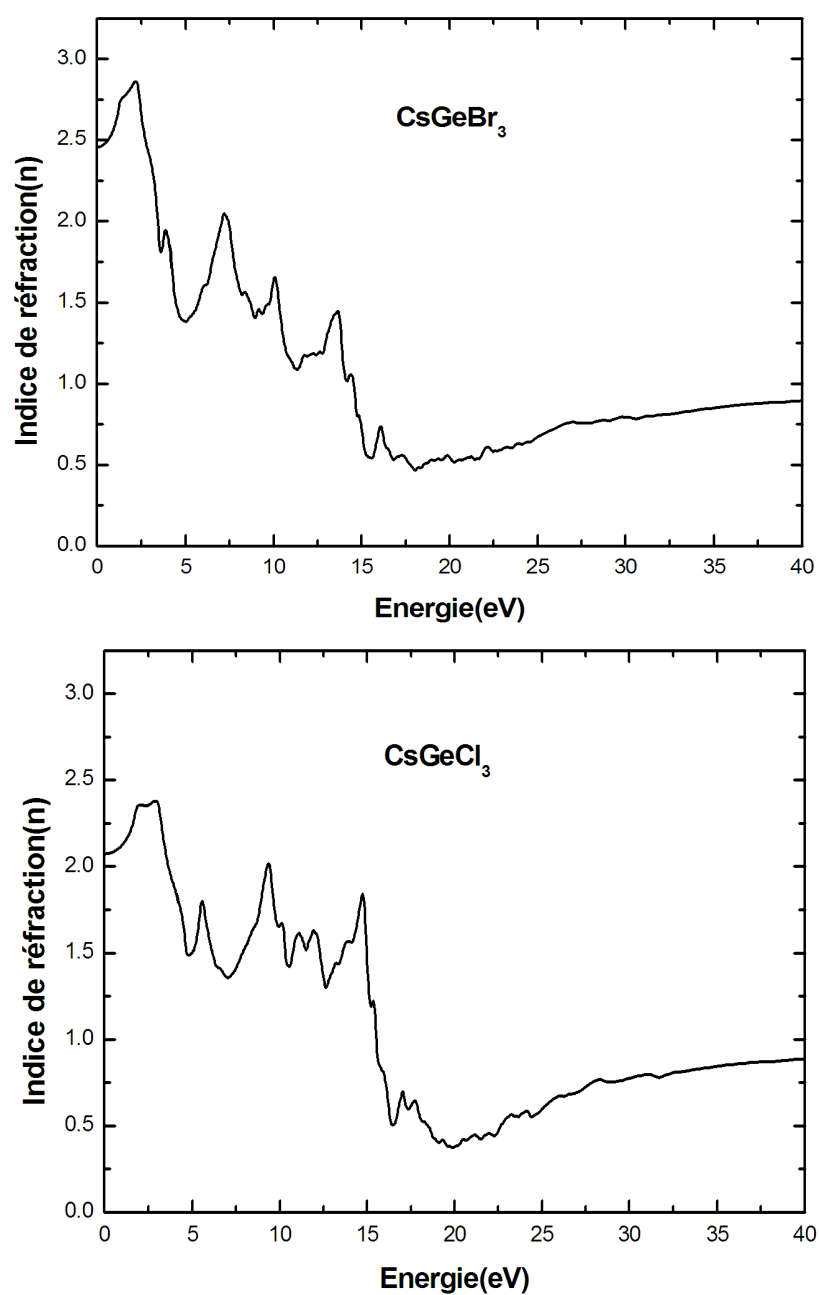


Figure (.III.14.) :l'indice de réfraction en fonction de énergie du CsGeCl_3 et CsGeBr_3 .

III.4.3. Le coefficient d'absorption:

Le coefficient d'absorption $I(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide, il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction par la relation:

$$\alpha(\omega) = 2\omega K(\omega) \quad (\text{III.10})$$

Donc $\alpha(\omega)$ peut être calculé aussi à partir de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$

en utilisant l'équation (III.9) par la relation :

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\left(\epsilon_{1(\omega)}^2 + \epsilon_{2(\omega)}^2 \right)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_{1(\omega)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.11})$$

Le coefficient d'absorption des nos matériaux est représenté en fonction de l'énergie sur la Figure (.III.15.).

La limite d'absorption fondamentale commence a partir d'environ 1.726eV pour le CsGeCl_3 et 1.166eV pour CsGeBr_3 . On observe presque une coïncidence entre les positions des ces pics d'absorption et celles des pics du spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

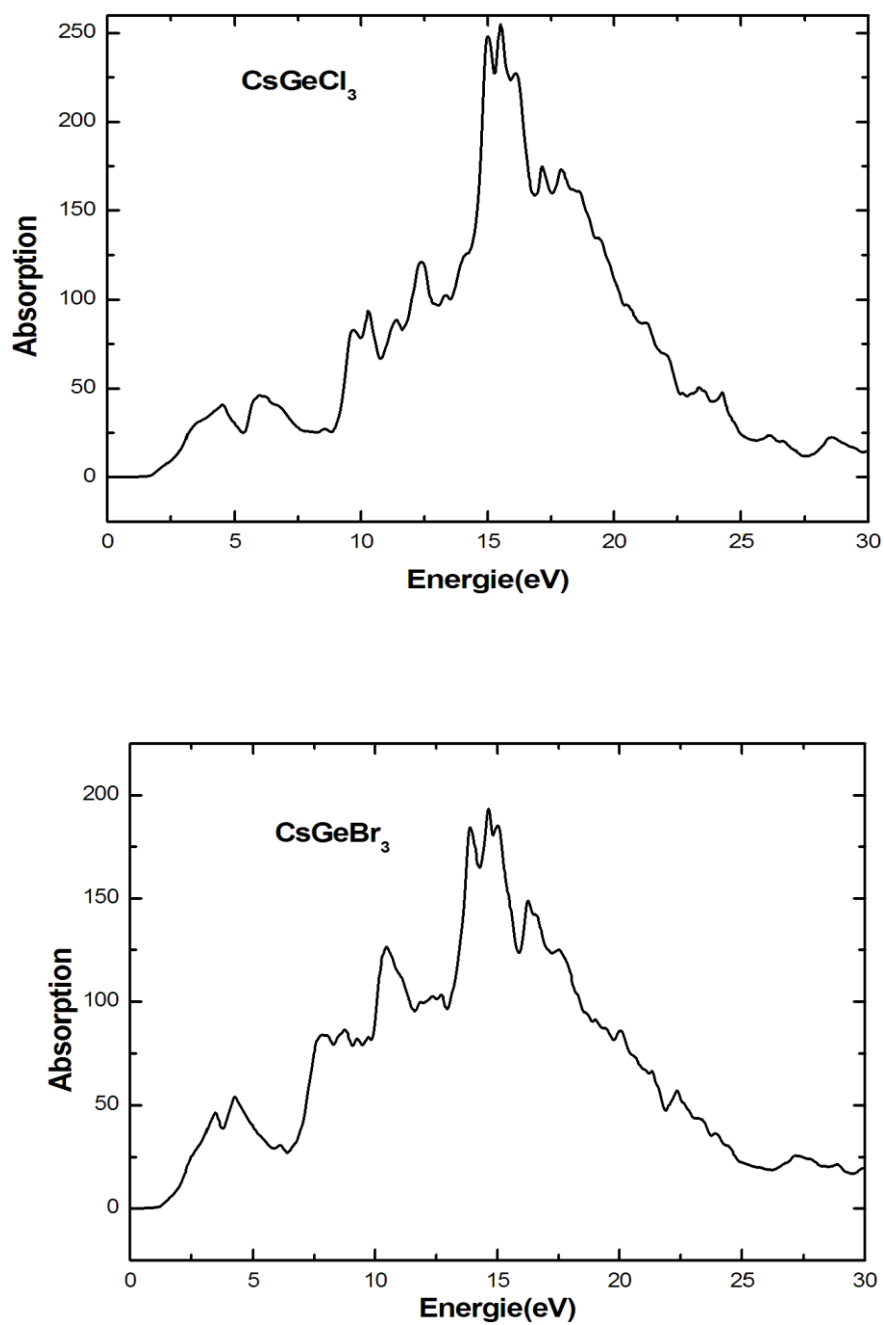


Figure (.III.15.) : l'absorption optique du CsGeCl_3 et CsGeBr_3 .

III.4.4. La réflectivité optique :

Un autre paramètre très important est le coefficient de réflexion (R). Ce dernier représente la partie d'énergie réfléchie à l'interface du solide et peut déduit de l'indice de réfraction:

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + k(\omega)^2}{[n(\omega) + 1]^2 + k(\omega)^2} \quad (\text{III.12})$$

Les variations de la réflectivité optique de CsGeCl₃ et CsGeBr₃ en fonction de l'énergie sont représentées sur la figure (**III.16.**).

Notre analyse des spectres de réflectivité des deux composés présentés par la figure

(**III.16.**), montre que la réflectivité débute avec de faibles pics jusqu'à la valeur d'énergie 14 eV pour le CsGeCl₃ et 13 eV pour le CsGeBr₃. Dans cet intervalle d'énergie, les pics les plus intenses se situent environ à 3.084 eV et 2.302 eV pour CsGeCl₃ et CsGeBr₃ respectivement et correspondent à une réflectivité de 20 % et 26% pour CsGeCl₃ et CsGeBr₃ respectivement. Ensuite, on constate une croissance de la réflectivité qui atteint la valeur maximale d'environ 46% pour CsGeCl₃ et 38% pour CsGeBr₃. Cette réflectivité maximale se produit entre (14 – 25) eV pour CsGeCl₃ et entre (13 - 25) eV pour CsGeBr₃. On remarque que ces deux intervalles appartiennent au domaine de l'ultraviolet et donc nos deux composés peuvent servir comme matériaux possible pour les rayons ultraviolets.

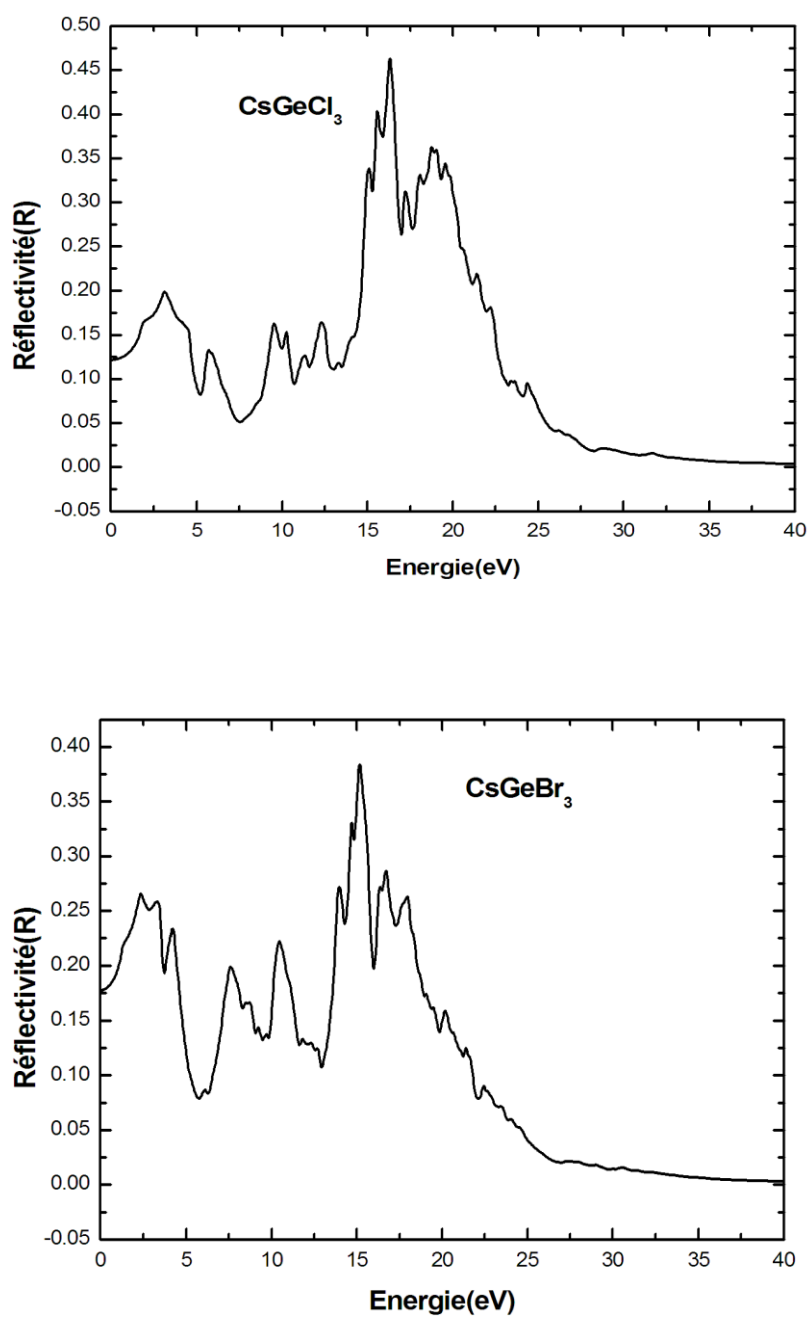


Figure (.III.16.) : la réflectivité dans CsGeCl_3 et CsGeBr_3

Référence

- [1]. P. Honenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 867 (1964).
- [2]. K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat, Y. Lei, J. Appl. Phys. 114, 034901 (2013).
- [3]. K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Y. Fang, Y. Lei, J. Appl. Phys. 113, 014304 (2013).
- [4]. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, (2001).
- [5]. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [6]. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [7]. F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [8]. H.J Momkhorst, J.D Pack. Phys. Rev. B13 (1976) 5188.
- [9]. F.D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 30, 5390 (1944).
- [10]. Wu-Jun Shi, Junwei Liu, PHYSICAL REVIEW B92, 205118 (2015).
- [11]. U. Schwarz, H. Hillebrecht, M. Kaupp, K. Syassen, H.G. Von Schnering, J. Solid State Chem. 118 (1995) 20.
- [12]. M.G. Brik / Solid State Communications 151 (2011) 1733-1738
- [13]. Dr. Srijan Kumar SAHA. DEPARTEMENT DE PHYSIQUE: Physique Theorique des Matériaux 28 September 2012.
- [14]. R. L. Moreira and Anderson Dias, J. Phys. Chem. Solids 68 1617 (2007).
- [15]. M. Poumellec, R. Mercury and C. Dupas (Dunod. Paris) 1983.
- [16]. W.R.L. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B51, 13516 (1995).
- [17]. H.A. Kramers Collected Science Papers, North Holland, Amsterdam, 1956, P. 333.
- [18]. R. De L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.

[19].Sabine Körbel, Miguel A.L. Marques, and Silvana Botti , Electronic Supplementary Material (ESI) for Journal of Materials Chemistry C This journal is © The Royal Society of Chemistry (2016).

[20].U.Schwarz,F.Wagner,K.Syassen,H.Hillebrecht,Phys.Rev.B53(1996)12545.

[21].LC.Tang, J.Y.Huang. C.S.Chang. M.H.Lee, L.Q, Liu, J, Phys, : Condens. Matter 17(2005)7275.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des deux matériaux, CsGeCl_3 et CsGeBr_3 , en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées et a potentiel total plus les orbitales locales (FP-LAPW+lo) implémentée par le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre des trois approximations: l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation modification Beck-Johnson (MBJ).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales à l'équilibre en déterminant le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' . Les résultats obtenus pour les deux composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement.

Nos calculs de structures de bandes électroniques pour les deux composés, révèlent la présence d'un gap énergétique, direct au point R pour les deux composés qui sont des semi-conducteurs. Il faut remarquer que les valeurs des gaps énergétiques déterminées à partir des approximations LDA et GGA sont assez faibles, ceci est une limitation bien connue de la (DFT). Cependant l'utilisation de l'approximation MBJ a amélioré les valeurs des gaps de façon considérable, ce qui nous rapproche des résultats expérimentaux

Parmi les grandeurs déterminées figurent la densité d'états totale et partielle des composés CsGeCl_3 et CsGeBr_3 . Ces courbes ont donné une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales. Les composés ont une forte liaison ionique dans Cs-Cl et Cs-Br, et une forte liaison covalente entre le Ge-Cl et Ge-Br.

Conclusion générale

Pour les propriétés optiques nous avons fait des études qualitatives pour certaines constantes optiques, c'est-à-dire que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, coefficient d'extinction et la réflectivité, ont été évalués dans la gamme d'énergie (0-40) eV et nous avons identifié l'origine microscopique des principaux comportements des spectres optiques à partir des schémas de bandes.

Les perspectives à la suite de ce travail sont nombreuses. Il semblerait intéressant d'étudier les propriétés élastiques et thermiques de ces deux composés.

Résumé

Dans ce travail nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées et a potentiel total plus les orbitales locales (FP-LAPW+lo), basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code de WIEN2K, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés CsGeCl_3 et CsGeBr_3 . Le potentiel d'échange et corrélation (XC) est traité par l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation modifiée de Beck Jonhson (mBJ).

Les propriétés structurales à savoir le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec autres résultats disponibles.

Les résultats obtenus pour la structure de bandes et les densités d'états (DOS) montrent que les composés CsGeCl_3 et CsGeBr_3 ont un gap direct (R-R). En outre, l'utilisation du potentiel modifié de Beck Jonhson (mBJ) comme correction des termes d'échange et de corrélation nous a permis d'obtenir des gaps d'énergie qui sont en approche avec les résultats expérimentaux. Ainsi, ces résultats montrent une amélioration considérable par rapport à ceux trouvés en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Mots clés: DFT, LDA, GGA, mBJ, FP-LAPW+LO, WIEN2K.

Abstract

In this work we have performed a theoretical study using the full potential linearized augmented plane wave plus local orbitals (FP-LAPW+lo), based on the theory of density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2K code, to determine the structural, electronic and optic properties of CsGeCl_3 et CsGeBr_3 . The exchange and correlation potential is treated by the local density approximation (LDA), the generalized approximation (GGA) and the modified approximation of Beck Jonhson (mBJ). The structural properties such as the lattice constant, bulk modulus and pressure derivative of the modulus are in good agreement with the results available. The obtained results for the band structure and the density of states (DOS) show that the compounds CsGeCl_3 and CsGeBr_3 have an direct gap (R-R). In addition, the use of the modified Beck Jonhson (mBJ) potentials as a correction of the terms of exchange and correlation allowed us to have energy gaps in approach with the experimental results. This results show a significant improvement over other theoretical work.

Key words: DFT, LDA, GGA, mBJ, FP-LAPW+LO, WIEN2K.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية و الالكترونية للمركبات CsGeBr_3 , CsGeCl_3 وذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية خطيا (FP-LAPW+lo) التي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT). لأجل حساب كمون التبادل و الارتباط (XC) تم استعمال تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA) بالإضافة إلى تقريب Beck Jonhson (mBJ).

إن الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية و مشتقه موافقة مع النتائج التجريبية المتوفرة. أما بالنسبة للخصائص الالكترونية فقد بينت النتائج المتحصل عليها للبنية الالكترونية و كثافة الحالات أن المركبات CsGeCl_3 et CsGeBr_3 تتميز بفجوة طاقوية مباشرة (R-R). بالإضافة إلى هذا فإن استخدامنا للتقريب الجديد mBJ لحساب الفجوات الطاقوية اثبت أن النتائج المتحصل عليه جد ايجابية مقارنة مع نتائج تقريب الكثافة الموضع (GGA) و تقريب التدرج المعمم (LDA).

الكلمات المفتاحية: DFT, LDA, GGA, mBJ, FP-LAPW, WIEN2K