

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique du Rayonnements

Par

Aidi Djamila

Sur le thème

Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques et optoélectroniques du pérovskite $CsPbCl_3$

Soutenu le : 27/06/2019 devant le jury composé de :

Mr. Boutaleb Habib	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. Elkeurti Mohammed	Professeur	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. Marbouh Noredine	Doctorant	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
Mme. Saadaoui Fatiha	Docteur	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinatrice

Année Universitaire 2018 - 2019

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail, également je remercie infiniment mes parents, qui mon encouragé et aidé à arriver à ce stade de ma formation.

Je tiens à remercier tous ceux et celle qui ont contribué à finaliser ce modeste travail.

Mes plus grands remerciements vont à Professeur **Mohammed Elkeurti** mon encadreur pour leurs disponibilité et conseils et Dr. **Marbouh Norreddine** mon Co-encadreur pour m'avoir guidé pour la réalisation de ce projet.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur **Boutaleb Habib**, maitre de conférence B à l'université de saïda, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire.

Mes remerciements les plus élogieux à Monsieur **Amara Kadda**, maitre de conférence A, et Mademoiselle **Saadaoui Fatiha**, Docteur à l'université de Saida, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je remercie vivement les étudiants Master Physique des Rayonnements pour leur aide morale durant toute la période de préparation.

J'exprime enfin mes vifs remerciements à tous mes amies et enseignants de graduation et de post-graduation et à tous mes collègues de promotion.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

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

Mon père Ali, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privatio

ns pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sort que ce travail porte son fruit, Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutient permanent venu de toi.

Mes frères Khalifa, Ibrahim et Nassira ont également distingué ma sœur Fatima, son mari Muhammad et ses merveilleux fils Zakaria et Youssef qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

Je dédie également ce travail à mon futur mari M.B qui m'a aidé matériellement et moralement à mener à bien ce travail.

Mes professeurs d'université Dr. Moulay Tahar de Saida qui doivent voir dans travail la fierté d'un savoir bien acquis.

Résumé :

Des calculs de premier principe ont été effectués sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du composé de pérovskite CsPbCl_3 . La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol). Les propriétés structurales calculées tels que paramètre de maille et le module de compressibilité sont comparables aux données expérimentales et théoriques disponibles. Dans l'étude des propriétés élastiques du CsPbCl_3 , les constants élastiques obtenus indiquent que le composé CsPbCl_3 est mécaniquement stable et ductile. La structure de bande révèle que le composé CsPbCl_3 est un semi-conducteur à gap direct (R-R) avec une bande interdite énergétique d'environ 1.82 eV. Nous analysons également les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, la réflectivité et le coefficient d'absorption. La nature de la bande interdite directe et la puissance d'absorption élevée de ce composé dans la gamme d'énergie ultraviolette visible implique que cette pérovskite peut être utilisée dans des dispositifs optiques et optoélectroniques fonctionnant dans cette gamme du spectre.

Mots clés : Pérovskite, bande interdite, coefficient d'absorption, propriétés optiques.

Abstract:

First principle calculations were performed on the structural, elastic, electronic and optical properties of the perovskite CsPbCl_3 compound. The full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on the theory of density functional theory (DFT) was used. The exchange and correlation potential is treated by the generalized gradient approximation (GGA-PBEsol). The calculated structural properties such as lattice parameter and compressibility module are comparable to the available experimental and theoretical data. In the investigation of the elastic properties of CsPbCl_3 , the obtained elastic constants denote that CsPbCl_3 is mechanically stable and ductile. The band structures reveal that CsPbCl_3 is semiconductor with direct band gap (R-R) with energy band gap of about 1.82 eV. We also analyse the optical properties such as the dielectric function, refractive index, reflectivity and absorption coefficient. The direct band gap nature and high absorption power of this compound in the visible ultraviolet energy range imply that this perovskite can be used in optical and optoelectronic devices working in this range of the spectrum.

Key words: Perovskite, band gap, absorption coefficient, optical properties.

ملخص:

تم استخدام حسابات المبادئ الأولى لدراسة الخصائص الهيكلية والمرونية والإلكترونية والضوئية لمركب بيروفسكايت CsPbCl_3 . تم استخدام طريقة تقريب الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) القائمة على نظرية الكثافة الدالية (DFT). تتم معالجة كمون التبادل والارتباط بواسطة تقريب التدرج المعمم (GGA-PBEsol). الخصائص الهيكلية المحسوبة مثل ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط موافقة تماما مع البيانات التجريبية والنظرية المتاحة. في دراسة الخواص المرنة لـ CsPbCl_3 ، تشير ثوابت المرونة التي تم الحصول عليها إلى أن مركب CsPbCl_3 مستقر ميكانيكياً وصلب. تكشف بنية العصابة أن المركب CsPbCl_3 هو شبه ناقل ذات فجوة مباشرة (R-R) مع وجود فجوة في نطاق طاقة تبلغ حوالي 1.82 eV . نحلل أيضاً الخصائص الضوئية مثل الدالة الثنائية، معامل الانكسار، الانعكاسية ومعامل الامتصاص. إن طبيعة فجوة النطاق المباشر وقدرة الامتصاص العالية لهذا المركب في نطاق الطاقة فوق البنفسجية المرئية تعني أن هذا البيروفسكايت يمكن استخدامه في الأجهزة الضوئية والإلكترونية الضوئية التي تعمل في هذا النطاق من الطيف.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت، فجوة طاقة، معامل الامتصاص، الخواص الضوئية.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1 Introduction.....	5
I.2 Equation de Schrödinger.....	5
I.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	6
I.4 Approximation de Hartree- Fock	7
I.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité	8
I.5.1 Introduction	8
I.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	8
I.5.3 Méthode de Kohn et Sham.....	9
I.5.4 Approximation de la densité locale (LDA).....	12
I.5.5 Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	12
I.6 Méthode des calculs.....	13
I.6.1 Introduction.....	13
I.6.2 La méthode de l'onde plane augmentée linéarisées (FPLAPW).....	14
I.6.3 La méthode de l'onde plane augmentée (APW).....	15
I.6.4 Principe de la méthode LAPW	17
I.6.5 Le concept de la méthode FP-LAPW.....	17
I.6.6 Le code Wien2k.....	18
Références	21

Chapitre II : Présentation du matériau étudié CsPbCl₃

II.1 Introduction.....	24
-------------------------------	-----------

II.2 Description de la structure pérovskite.....	24
II.3 Condition de stabilité de la structure pérovskite.....	26
II.4 Structure cristalline et la synthèse du composé CsPbCl_3	26
Références	29

Chapitre III : Résultat et Discussion

III.1 Introduction.....	31
III.2 Détails de calcul.....	31
III.3 Propriétés structurales.....	31
III.4 Propriétés élastiques.....	34
III.5 Propriétés électroniques.....	35
III.5.1 Structure de bande.....	35
III.5.2 Densités d'états.....	37
III.6 Propriétés optiques.....	38
III.6.1 La fonction diélectrique.....	38
III.6.2 Indice de réfraction.....	40
III.6.3 Réflectivité.....	41
III.6.4 Absorption.....	42
Références	43
Conclusion générale	46

Liste des figures

Figure I.1 : Processus de la $n^{\text{ième}}$ itération dans le cycle auto-cohérent des équations de Kohn et Sham.....	11
Figure I.2 : potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimension : (a) potentiel totale, et (b) potentiel muffin-tin.....	14
Figure I.3 : Potentiel «MuffinTin».....	15
Figure I.4 : Structure du code Wien2k.....	20
Figure II.1 : Arrangement des octaèdres dans la maille pérovskite idéale (ABO_3).....	25
Figure II.2 : (a) maille élémentaire de la pérovskite, (b) maille élémentaire de la pérovskite Simple cubique ABO_3 (origine en A). Simple cubique ABO_3 (origine en B).....	25
Figure II.3 : Projections de la structure du $CsPbCl_3$ dans le plan [010] à chaque phase.....	28
Figure III.1 : Structure cristalline du composé $CsPbCl_3$	33
Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour le composé $CsPbCl_3$	33
Figure III.3 : Structure de bande électronique du $CsPbCl_3$	36
Figure III.4 : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du pérovskite $CsPbCl_3$	38
Figure III.5 : (a) Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et (b) partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique du perovskite $CsPbCl_3$	40
Figure III.6 : La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie incidente des photons du perovskite $CsPbCl_3$	40
Figure III.7 : La variation de, (a) Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et (b) la reflectivity $R(\omega)$ en fonction de la fréquence du perovskite $CsPbCl_3$	41
Figure III.8 : Le coefficient d'absorption du composé $CsPbCl_3$	42

Liste des tableaux

- Tableau III.1** : Le paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B_0 (en GPa) et sa dérivée B' pour le composé CsPbCl₃ comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentales.....**32**
- Tableau III.2** : Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), rapport de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G pour le composé CsPbCl₃.....**35**
- Tableau III.3** : Gap énergétique du perovskite CsPbCl₃ comparés à d'autres valeurs théoriques et expérimentaux.....**36**
- Tableau III.4** : Limites de fréquence nulle de la partie réelle $\epsilon_1(0)$, l'indice de réfraction $n(0)$ et la réflectivité $R(0)$ du composé CsPbCl₃.....**42**

Introduction

Générale

Introduction générale :

Le rôle de la physique des solides est d'interpréter et éventuellement de prévoir, à l'aide de théories microscopiques, les propriétés structurales des solides et leurs propriétés mécaniques, électroniques, thermiques, magnétiques et optiques. Selon la nature des atomes qui les composent, les solides se rangent dans des catégories variées : métaux, semi-conducteur, isolants, supraconducteurs, solides magnétiques, polymères, verres, etc., aux propriétés extraordinairement diversifiées. Les retombées technologiques de la physique des solides sont immenses, tant par leur diversité que par leur importance économique : maîtrise des procédés métallurgiques, transistors et puces de tous les systèmes informatiques, laser à semi-conducteur, mémoires magnétiques pour la lecture de l'information, détecteurs de rayonnements et de particules, etc. Au cours des années 1980, des découvertes très importantes ont été faites, tant du point de vue fondamental que des applications, on peut citer l'effet Hall quantique, les quasi-cristaux, les supraconducteurs à haute température critique, les super réseaux à semi-conducteur et les multicouches métalliques magnétiques.

La simulation numérique dans le domaine des matériaux connaît, depuis une quinzaine d'années, un formidable essor lié au caractère prédictif des calculs de structures électroniques. Les méthodes de calcul de structure électronique ab-initio permettent, depuis le début des années 90, simuler les propriétés des matériaux cristallins parfaits. Ces méthodes utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Les méthodes ab-initio (ou du premier-principes), fondées sur la mécanique quantique et plus spécifiquement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, offrent la possibilité de prédire, dans une large gamme de matériaux et avec une précision de quelques pour cent, la plupart des propriétés simulable par un volume de plusieurs dizaines d'atomes.

Les pérovskites révèlent de nombreuses propriétés fascinantes à la fois théoriques ainsi que du point de vue expérimental. Haute thermoélectrique puissance, ferroélectricité, supraconductivité, ordonnancement de la charge, spin transport dépendant, magnétorésistance colossale, et le jeu des propriétés structurales, magnétiques et optiques sont les caractéristiques observées dans ces matériaux [1]. Ces matériaux sont fréquemment utilisés comme capteurs, substrats et électrodes catalytiques dans piles à combustible et sont également des candidats prometteurs pour l'optoélectronique [1-2].

Le cristal ionique contenant du plomb du CsPbCl_3 type a été étudié car il est de bon candidat pour détecteurs rapides d'irradiation à haute énergie, conducteurs ioniques et dispositifs optoélectroniques [3,4].

Introduction générale

Expérimentalement, le plomb-halogénures de césium se trouve dans le cube structure pérovskite avec groupe d'espace $Pm-3m$ [4,5]. Les propriétés électroniques, thermodynamiques et optiques de ce composé sont étudiés expérimentalement [6,7], le paramètre de réseau du $CsPbCl_3$ est prédit à l'aide des rayons ioniques des ions respectifs [8]. D'autre part les propriétés électroniques et optiques de ce composé sont également calculées avec l'utilisation la méthode pseudo potentielle avec approximation de la densité locale [9] et schéma de consolidation empirique [10]. Ce qui précède la discussion précise qu'il existe un peu de travail théorique sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de ce composé, mais (à notre connaissance) aucun travail n'a été signalé les propriétés élastiques de ce pérovskite par densité théorie fonctionnelle (DFT).

Dans les enquêtes actuelles, nous explorons les aspects des propriétés structurales, élastiques, électronique et optiques du $CsPbCl_3$ en utilisant la méthode des ondes planes linéarisée et augmentée (FP-LAPW). Ce travail fournira une bonne base théorique pour comprendre la stabilité mécanique, la structure et nature optoélectronique de ce composé. Basé sur les propriétés calculées de ce composé leur utilisation dans certaines technologies les appareils peut être prédite. La présente étude couvrira également les manques de données théoriques sur le composé plomb-halogénure de césium. Le travail de ce mémoire porte une étude ab-initio sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du pérovskite $CsPbCl_3$.

Après une introduction générale, nous présentons dans le premier chapitre le détail de la méthode de calcul.

Le second chapitre présente un aperçu historique sur le développement de pérovskite ainsi qu'une description des caractéristiques physiques du matériau étudié. Dans le troisième chapitre, on présentera les résultats de l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du pérovskite $CsPbCl_3$. Les résultats seront résumés dans une conclusion générale.

Références:

- [1] G. Murtaza, I. Ahmad, B. Amin, A. Afaq, M. Maqbool, J. Maqsood, I. Khan, M. Zahid., *Opt. Mater.* 33.553 (2011).
- [2] C. Weeks, M. Franz, *Phys. Rev. B* 82. 085310 (2010).
- [3] A. Voloshynovskii, P. Savchyn, I. Karbovnyk, S. Myagkota, M.C. Guidi, M. Piccinini, A.I. Popov, *Solid State Commun.* 149.593 (2009).
- [4] S. Myagkota, A. Gloskovskii, R. Gladyshevskii, A. Voloshynovskii, *Condens. Matter Phys.* 6. 325 (2003).
- [5] R.L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solids* 68.1617 (2007).
- [6] D.M. Trots, S.V. Myagkota, *J. Phys. Chem. Solids* 69. 2520 (2008).
- [7] M. Nikl, K. Nitsch, J. Chval, F. Somma, A.R. Phani, S. Santucci, *J. Phys.: Condens. Matter* 12. 1939 (2000).
- [8] A.S. Verma, A. Kumar, S.R. Bhardwaj, *Phys. Status Solid. B* 245. 1520 (2008).
- [9] Y.H. Chang, C.H. Park, *J. Korean Physical Soc.* 44. 889 (2004).
- [10] K. Heidrich, W. Schafer, M. Schreiber, J. Sochtig, G. Trendel, J. Treusch, T. Grandke, H.J. Stolz, *Phys. Rev. B* 24. 5642 (1981).

Chapitre I

**Le fondement de la
théorie de la
fonctionnelle de la
densité**

I.1 Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode les plus importantes utilisées en physique et en chimie théorique pour définir les propriétés d'un système multi particulaire, c'est l'un des calculs quantiques les plus utilisés car il peut être appliqué à divers système à grande vitesse.

Les méthodes traditionnelles de résolution de ces problèmes sont basées sur l'équation de Schrödinger pour un système a plusieurs atomes, en particulier la théorie d'Hartrée-Fock est les méthodes qui sont déduites sur la fonction d'onde a $3N$ variable (ou N est le nombre totale de molécules).

L'objectif principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité est le remplacer la fonction d'onde par la fonction de la densité de seulement trois variable et de la transformer en base de calcul, il est donc beaucoup plus facile de gérer ce concept mathématique, la DFT est un remaniement de la matière quantique et sa transformation d'un système multi-particule en un système mono-particule.

I.2 Equation de Schrödinger :

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction :

Les électrons qui sont des particules légères et les noyaux qui sont beaucoup plus lourds.

Définie les positions des électrons par, r_1, r_2, \dots et par, R_1, R_2, \dots celles des noyaux.

Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{I.1})$$

Où H est l'opérateur hamiltonien du cristal, ψ sa fonction propre et E l'énergie propre du système.

L'hamiltonien H est donné par :

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{I.2})$$

Tel que :

T_e : Est énergie cinétique des électrons.

$$T_e = -\frac{\hbar}{2m} \sum_I \Delta_I \quad (\text{I.3})$$

T_N : Est énergie cinétique des noyaux.

$$T_N = -\frac{\hbar}{2M} \sum_I \Delta_I \quad (\text{I.4})$$

V_{e-e} : Interaction répulsive (électron-électron).

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.5})$$

V_{N-N} : Interaction répulsive (noyaux-noyaux).

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum \frac{z_k z_l e}{4\pi\epsilon |\vec{R}_l - \vec{R}_k|} \quad (\text{I.6})$$

V_{e-N} : Interaction attractive (noyaux-électron).

$$V_{e-N} = \sum U_{ik} = \frac{1}{2} \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{I.7})$$

e : la charge de l'électron. m : la masse de l'électron. M : masse du noyau.

r_i et r_j : définissent respectivement, les positions des électrons (i) et (j).

R_k et R_l : définissent respectivement, les positions des noyaux (k) et (l).

Z_k et Z_l : sont respectivement, les nombres atomiques des noyaux (k) et (l).

L'équation de Schrödinger (I.1) contient $3(Z+1)N$ variables, N étant le nombre d'atomes, en posant $Z=14$, le nombre des variables sera égale $2.1024 \approx 1024$ [1]. Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

I.3 L'approximation de Born – Oppenheimer

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [2], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau périodique rigide des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux, l'énergie potentielle *noyaux-noyaux* V_{N-N} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

Tel que :

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{I.8})$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (I.1) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

I.4 Approximation de Hartree-Fock :

En 1930 Fock [3] a montré que les solutions de l'hamiltonien violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{I.9})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Ou, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i . Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « *déterminant de Slater* ».

La fonction ϕ conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{Ne} \int d^3 r' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^{Ne} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3 r' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r})\right) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.10})$$

Où σ représente le spin.

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions *électrons-électrons* produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'*approximation de Hartree-Fock (AHF)*, qui sont appelés termes *d'énergie de corrélation* selon Wigner [4]. Toute une catégorie de méthodes, dites *d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction)* s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croît rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes. En principe l'*AHF* pose un problème du fait du caractère non local du potentiel *d'échange*. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

I.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.5.1 Introduction :

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* [5] et *Hartrée-Fock* [3].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique trouve son origine dans les travaux de *Thomas* et *Fermi* qui ont tentés 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 *Hartrée-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.

I.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

- ❖ Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} *Hohenberg* et *Kohn* ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique (r) [6].
- ❖ Le deuxième théorème (*principe variationnel*) : Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique (r), valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$.

L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité $\rho_0(r)$ correspondante est la densité exacte de l'état fondamental.

De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante [6]:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \quad (I.11)$$

Les théorèmes de *Hohenberg-Kohn* n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'*échange-corrélation* restent toujours inconnues. Puisque la contribution du première terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme E_{xc} .

I.5.3 Méthode de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [7] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$.

Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{I.12})$$

Où :

T_0 : est l'opérateur de l'énergie cinétique du système sans interaction.

V_H : désigne l'opérateur du potentiel de *Hartree* (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{XC} : Le terme qui comprend les effets de l'*échange* et de la *corrélation*.

V_{ext} : 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. 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* $E_{XC}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \int \frac{d^3r_j}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + V_{ext}r \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.13})$$

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

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I.14})$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.15})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (I.13), appelées équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{XC} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC} + V_{ext} \quad (\text{I.16})$$

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

La méthode de Kohn et Sham demeure exacte dans sa formulation, car tous les termes de l'énergie ainsi que leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation, qui n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif.

Plus la connaissance de ce dernier sera précise, plus la densité sera obtenue avec précision, et donc plus proche sera l'énergie déterminée par rapport à l'énergie exacte. De ce fait, la fonctionnelle d'échange et de corrélation doit être approchée de manière à fournir une description aussi précise que possible du système. Dans tous les cas, il est nécessaire de recourir à diverses approximations dont nous allons présenter les plus utilisées.

Ces équations, du fait de leur interdépendance, doivent être résolues de manière auto-cohérente, c'est-à-dire à l'aide d'un processus itératif à partir d'une densité initiale tel que montré sur le schéma suivante :

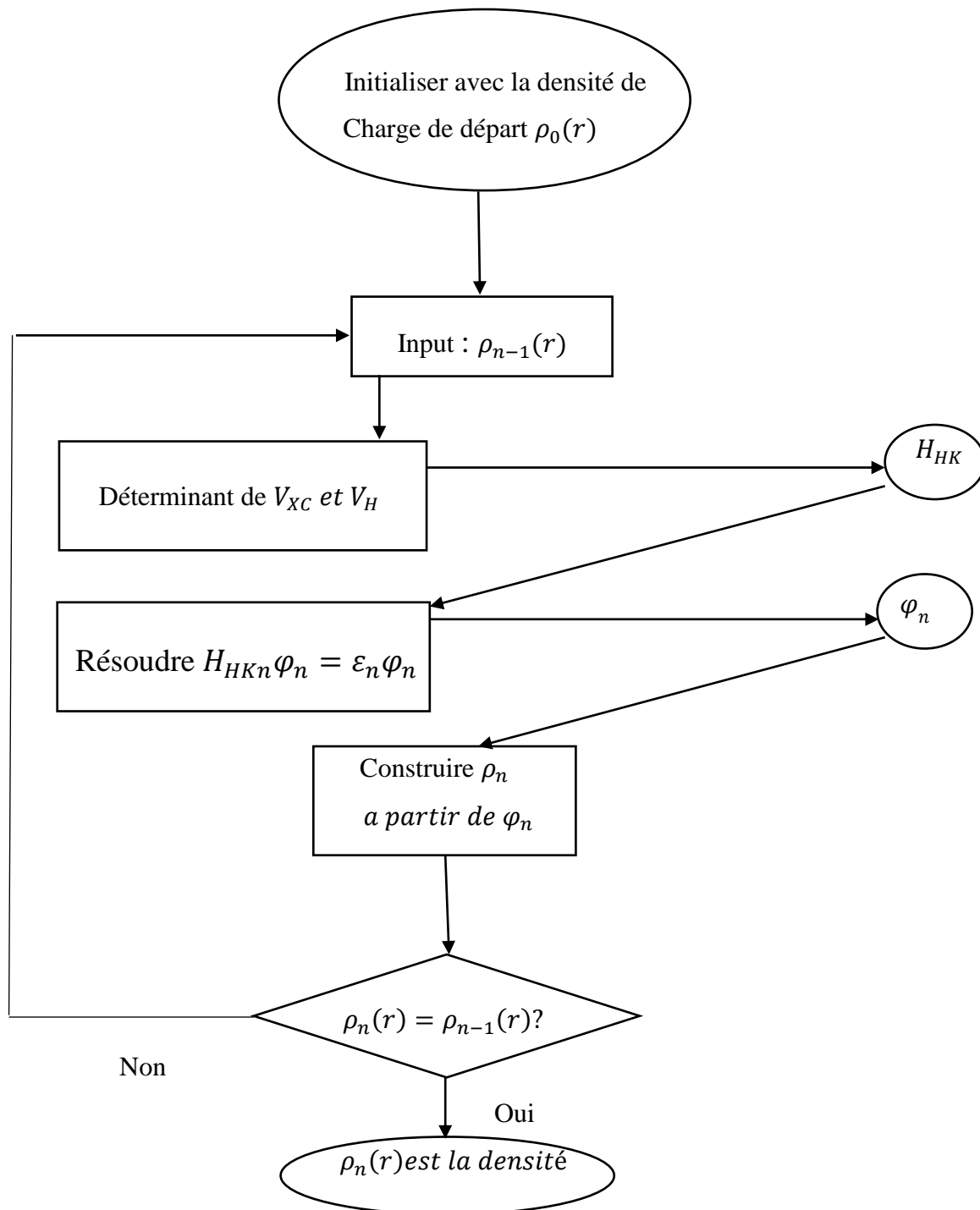


Figure I.1 : Processus de la $n^{\text{ième}}$ itération dans le cycle auto-cohérent des équations de Kohn et Sham.

I.5.4 Approximation de la densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{XC} [r]$, Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [8], qui traite un système inhomogène

comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (I.17)$$

Où $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité que l'on connaît sa forme.

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.18)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (I.19)$$

I.5.5 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(r)$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}n(r)$.

C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation [9] :

$$E_{XC}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \varepsilon(n(r), \vec{\nabla}n(r)) \quad (I.20)$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\varepsilon(n(r), \vec{\nabla}n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhoft [9] en 1996.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de

prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N .

I.6 Méthode des calculs :

I.6.1 Introduction :

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

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [10,11], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalités (*OPW*) [11,12] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (*APW*) [13] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (*KKR*) [14,15] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [16] : Ondes planes augmentées linéarisées (*LAPW*) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (*LMTO*), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

I.6.2 La méthode de l'onde plane augmentée linéarisée (FPLAPW) :

En 1937, Slater [17] a développé la méthode de l'onde plane augmentée (*APW*). Après plusieurs modifications faites par Anderson [16]. Cette méthode devient la méthode des ondes planes augmentées linéairement (*FP-LAPW*).

Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon $[U(r) = U(|r|)]$ et assumé constant à l'extérieur $[U(r) = U_0]$. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle $[U_0=0]$.

Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{Pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{I.21})$$

Avec $r=|r|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FPLAPW).

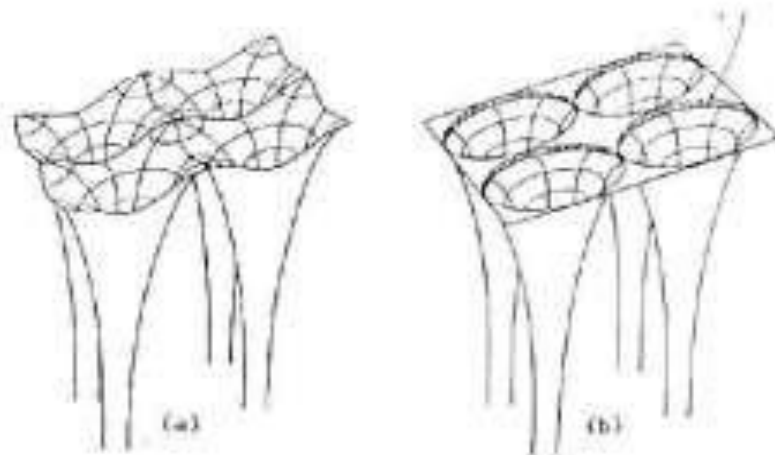


Figure I.2 : potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimension : (a) potentiel totale, et (b) potentiel muffin-tin.

I.6.3 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [18]. Au voisinage d'un 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_a . 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 (Figure I.3).

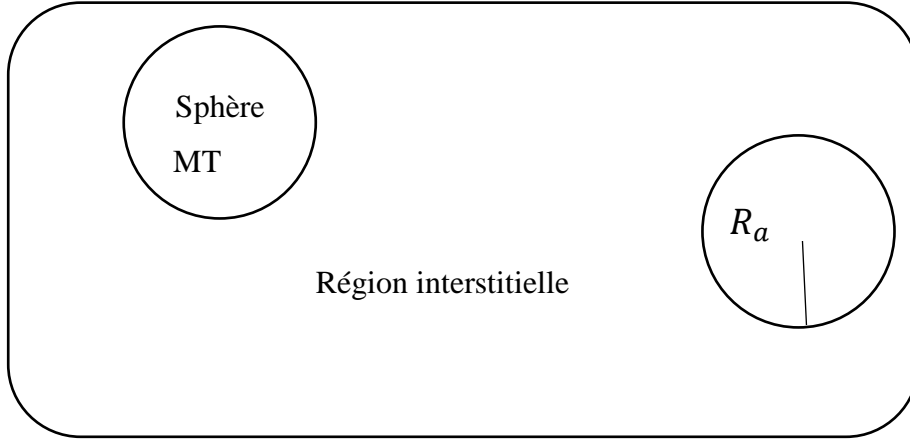


Figure I.3 : Potentiel «Muffin-Tin».

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{I.22})$$

Où R_a représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques A_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (\text{I.23})$$

Où $V(r)$ représente le potentiel muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (I.22) sont orthogonales à tout état propre du cœur.

Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [19] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2U_2}{dr^2} \quad (\text{I.24})$$

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

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les

Coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du C_G coefficient des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_a)} \sum_G C_G J_l(|k + g|) R_a Y_{lm}^*(k + g) \quad (\text{I.25})$$

L'origine est prise au centre de la sphère; les coefficients A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G ; les paramètres E_l constituent les coefficients variationnels dans cette méthode.

Les fonctions individuelles, d'indice G , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères MT et correspondent, de ce fait, à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

Ce formalisme fournit une description relativement satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie et de la coordination de la structure du matériau. En outre, les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger mais uniquement pour l'énergie E_l . Il leur manque 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 G . Ce qui 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.

En raison de certaines limitations de la méthode APW, d'autres méthodes de calcul de structure électronique (dérivées de la méthode APW) ont été développées, notamment les méthodes LAPW, LAPW+lo et APW+lo [20.21.22].

I.6.4 Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (I.22), mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G c_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{I.26})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{I.27})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{I.28})$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l , ils sont de la même nature que A_{lm} .

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

I.6.5 Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [23] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles.

Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

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

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & r > R_a \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{I.29})$$

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_k V \rho_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & r > R_a \\ \sum_{lm} V \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{I.30})$$

I.6.6 Le code Wien2k :

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Blaha* et *Karlheinz Schwartz* de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwartz et Luitz [24]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [25,26], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [27], les oxydes non ferromagnétiques [28] et même les molécules [29].

Wien2k [30] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le CSHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la (figure I.4) Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

- *NN* : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- *LSTART* : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.
- *SYMMETRY* : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- *KGEN* : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- *DSTART* : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifiée.

Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- *LAPW0* : Génère le potentiel à partir de la densité.
- *LAPW1* : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- *LAPW2* : Calcul les densités de valence.
- *LCORE* : Calcul les états du coeur et les densités.
- *MIXER* : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la figure I.4.

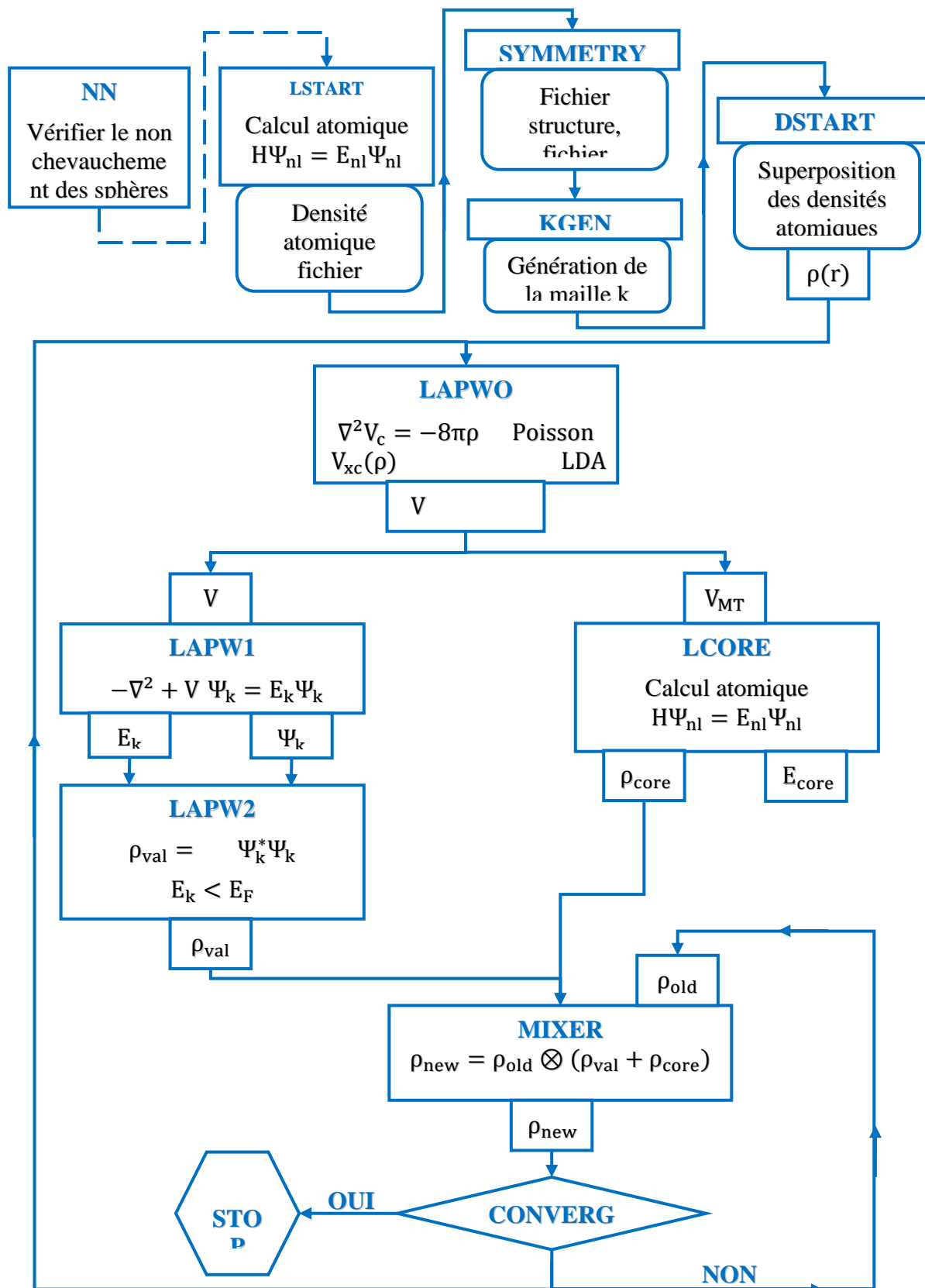


Figure I.4 : Structure du code Wien2k. [31].

Références :

- [1] N.W. Ashcroft, and N. d. Mermin .solid state Physic Ed. Holt, Rene hart and Winston hiladelphia, (1976).
- [2] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87, 457 (1927).
- [3] V.A. Fock, Z. Phys., **15**, 126 (1930).
- [4] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc., **34**, 678 (1938).
- [5] D.R. Hartee. The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts i, ii, iii. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24:89, 111, 426, (1928).
- [6] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.136. 864 (1964).
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [8] L. J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev 145. 561 (1966).
- [9] M. Ferhat, B. Bouhafis, A. Zaoui et al, J. Phys. : condens-Matter. 10. 7995 (1995).
- [10] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555(1928).
- [11] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [12] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [13] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [14] J. Korryng, Physica 13, 392 (1947).
- [15] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [16] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [17] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [19] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [20] D. J. Singh and L. Nordström, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Second Edition, Springer (2006).
- [21] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction (Instituutvoor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at [Http ://www.wien2k.at/reg user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg user/textbooks)).
- [22] [http ://www.wien2k.at/lapw/](http://www.wien2k.at/lapw/).
- [23] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna,(1997).
- [25] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989).
- [26] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).
- [27] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).

- [28] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* **81**, 545 (1996).
- [27] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1387 (1995).
- [29] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1038 (1998).
- [30] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

Chapitre II

**Présentation du matériau
étudié CsPbCl₃**

II.1 Introduction :

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral CaTiO₃ qui présente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski.

La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique, mais un nombre important d'exceptions sont connues, celles-ci présentent des structures voisines plus ou moins distordues. La composition chimique d'un oxyde à structure pérovskite est le plus souvent constitué d'un cation alcalino-terreux (A), un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxyde. Cette description (A^{II}B^{IV}O₃) correspond à la composition de référence CaTiO₃ dont la structure est orthorhombique.

Cependant, des compositions A^{III}B^{III}O₃ et A^IB^VO₃ sont également connues depuis longtemps. [1]. Les matériaux possédant une structure pérovskite suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques et de leur comportement optique. Ces propriétés sont sensibles à la température, la pression et aux changements de phase.

II.2 Description de la structure pérovskite :

La pérovskite idéale ABO₃ est décrite dans le groupe d'espace Pm-3m. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées (Figure.II.1). En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première A se trouve à l'origine, dans la position **1a** (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position **1b** (1/2, 1/2, 1/2), et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face, dans la position **3d** (0, 1/2, 1/2) (Figure II.2.a). Dans la deuxième façon, l'origine est déplacée d'un vecteur (1/2, 1/2, 1/2), ce qui amène A à occuper la position **1b** (1/2, 1/2, 1/2), B la position **1a** (0, 0, 0), les oxygènes se trouvant au milieu de chaque arête, dans la position **3c** (1/2, 0, 0) (Figure II.2.b). [2]

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une

structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O. [1].

On peut distinguer deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : BaTiO₃, KNbO₃, NaTaO₃, PbTiO₃....
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃, Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃,... [3].

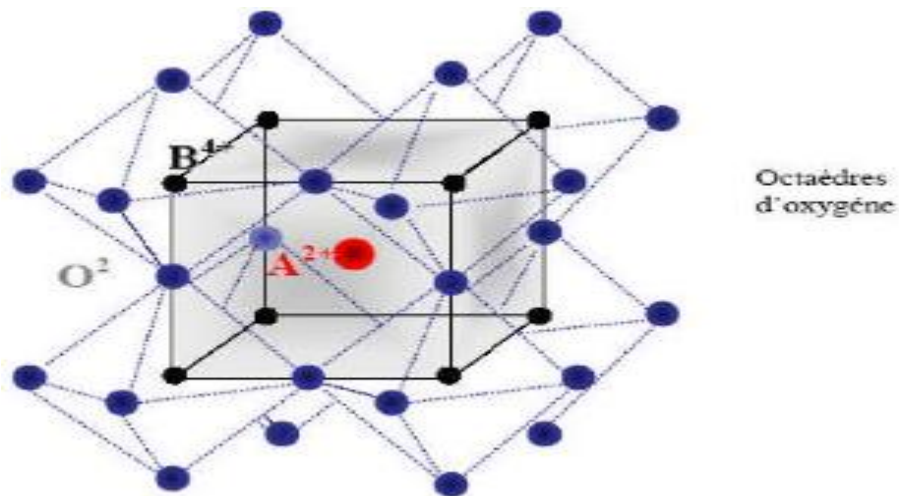


Figure II.1 : Arrangement des octaèdres dans la maille pérovskite idéale (ABO₃).

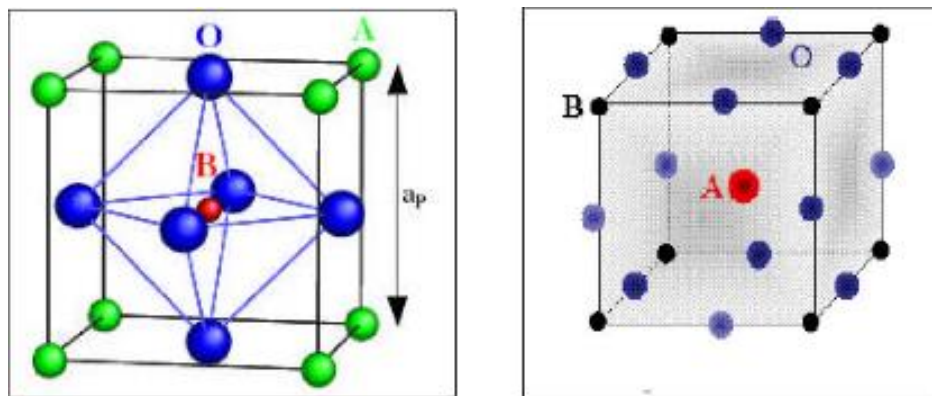


Figure II.2 : (a) maille élémentaire de la pérovskite, (b) maille élémentaire de la pérovskite Simple cubique ABO₃ (origine en A). Simple cubique ABO₃ (origine en B).

II.3 Conditions de stabilités de la structure pérovskite :

Pour une structure pérovskite idéale, les ions sont tangents entre eux et les octaèdres BX₆ sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. La stabilité de cette structure idéale dépend deux facteurs :

- Le rapport du volume du polyèdre du cation A (V_A) à celui du cation B (V_B) est exactement de 5. Ce rapport V_A/V_B est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. Plus il est petit, plus la distorsion de structure est grande.

A titre d'exemple, citons le cas de SrTiO₃ dont la structure est proche de la structure idéale décrite ci-dessus : $a = 3.905$ (Å), $V_A = 49.623$ (Å³), $V_B = 9.925$ (Å³), $t = 1.002$, $V_A/V_B = 4.9998$.

- Le facteur de tolérance : $\frac{(R_X+R_A)}{\sqrt{2}(R_X+R_B)}$ qui est égal à 1 et tout écart à cette égalité implique une déformation de la structure où R_A , R_B et R_X sont les rayons ioniques respectifs des cations A, B et de l'anion X.

II.4 Structure cristalline et la synthèse du composé CsPbCl₃ :

Des monocristaux de CsPbCl₃ ont été cultivés par fusion d'un mélange de poudres de CsCl et de PbCl₂ selon la méthode Bridgman. À température ambiante, le cristal est de couleur jaune pâle et translucide. Les orientations du cristal étaient identifiées à l'aide d'un microscope optique polarisant. La dépendance angulaire des spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) a été mesurée avec le champ situé respectivement dans les plans cristallographiques ab , bc et ca . *A.R. Lima, S.-Y. Jeong* [4] ont mesurés les signaux de résonance magnétique nucléaire de ¹³³Cs dans le monocristal de CsPbCl₃ avec l'utilisation un spectromètre RMN Varian 400 FT. Le champ magnétique statique était de 9.4 T et la fréquence centrale centrale était réglée sur $\frac{\omega_0}{2\pi} = 52.484$ MHz. Les spectres RMN de ¹³³Cs ont été enregistrés avec une séquence de 908 impulsions, 8192 balayages et un intervalle d'impulsions de 0.5 s.

Le monocristal de CsPbCl₃ appartient à la famille des pérovskites et subit trois transitions successives de phases structurales au-dessus de la température ambiante. Lors du refroidissement, les cristaux se transforment à partir de la phase cubique (phase I). à la phase tétragonale (phase II) à $T_{C1} = 47$ °C, puis à la phase orthorhombique (phase III) à $T_{C2} = 42$ °C

et finalement à la phase monoclinique (phase IV) à $T_{C3} = 37$ °C [5-8]. Ces transitions de phase structurale du CsPbCl₃ sont attribuées aux changements d'orientation de l'octaèdre PbCl₆ [9]. Trois transitions de phase structurale entre 47 °C et 37 °C, d'une phase cubique à haute température à une phase monoclinique, sont des transitions de phase ferroélastique (Les matériaux ferroélastiques peuvent contenir une très forte densité de parois de domaines polaires, ce qui pourrait permettre de les utiliser comme unité de mémoire nanométrique et robuste). Des domaines sont présents dans tous les cristaux ferroélastiques en raison de la réduction de la symétrie entre la haute et la basse température [10,11]. La perte des éléments de symétrie dans la phase prototypique cubique donne lieu à une structure de domaine très compliquée dans la phase monoclinique à température ambiante. Le CsPbCl₃ appartient à l'espèce $m\bar{3}mF2/m(p)$ et possède 12 domaines et 45 parois de domaine à température ambiante, ce qui en fait une des espèces ferroélastiques les plus complexes. Cette ferroélasticité du cristal de CsPbCl₃ a été étudiée par Chabin et Gilletta [12,13]. Les domaines présents à température ambiante restent inchangés jusqu'à 478 °C, où la structure cristalline devient cubique [5]. Le motif du domaine ferroélastique dans les cristaux de CsPbCl₃ a été discuté par plusieurs auteurs [7,14]. Ces rapports montrent que le cristal CsPbCl₃ a du domaine murs de deux types, W et S Wall [9].

Le monocristal CsPbCl₃ subit une transition de phase de premier ordre à $T_{C1} = 47$ °C, une transition de phase de second ordre à $T_{C2} = 42$ °C et une autre transition de phase de premier ordre à $T_{C3} = 37$ °C. Ce cristal a (O_h^1) idéal en phase I. Les paramètres de réseau sont $a=b=c=5.605$ Å. La phase II est tétragonale avec le groupe spatial $P4/m\bar{b}m$ (D_{4h}^5). La phase III est orthorhombique avec le groupe spatial $Cmcm$ (D_{2h}^{17}) et le volume cellulaire unitaire est octuplé avec huit unités de formule CsPbCl₃. Le groupe spatial de la phase IV est $P2_1/m$ (C_{2h}^2) et la cellule unitaire monoclinique contient quatre motifs de formule CsPbCl₃. Les structures cristallines des phases II, III et IV sont représentées dans la figure II.3.

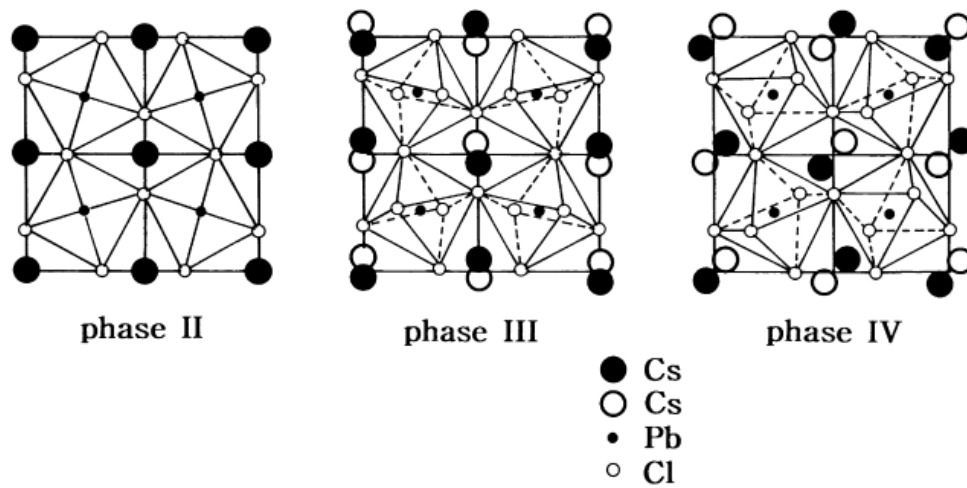


Figure II.3 : Projections de la structure du CsPbCl₃ dans le plan [010] à chaque phase.

Références :

- [1] Ciprian Bogdan JURCA « Synthèse et caractérisation de pérovskites double Magnéto-résistives dérivées de Sr₂FeMoO₆ » thèse doctorat, Université Paris XI (2004).
- [2] Cristian PERCA « Structure cristalline et magnétique de pérovskites RBaMn₂O_{6- δ} (où $\delta = 0$ et 0,5) » thèse doctorat, Université Paris XI (2005).
- [3] Abdelhadi Aydi « Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule M₂SnO₃-NaNbO₃ (M= Ba, Ca) » thèse doctorat, Université Bordeaux 1. (2005).
- [4] A.R. Lima, S.-Y. Jeong « Twin structure by ¹³³Cs NMR in ferroelastic CsPbCl₃ crystal », Solid State Communications 110. 131–136 (1999).
- [5] S. Hirotsu, S. Sawada, Phys. Lett. A28. 762 (1969).
- [6] S. Hirotsu, J. Phys. Soc. Jpn. 31. 552 (1971).
- [7] H. Ohta, J. Harada, S. Hirotsu, Solid State Commun. 13. 1969 (1973).
- [8] Y. Fujii, S. Hoshino, Y. Yamada, G. Shirane, Phys. Rev. B 9. 4549 (1974).
- [9] S. Hirotsu, Y. Kunii, J. Phys. Soc. Jpn. 50. 1249 (1981).
- [10] K. Aizu, J. Phys. Soc. Jpn. 27. 387 (1969).
- [11] C. Boulesteix, Phys. Stat. Sol. (a) 86. 11 (1984).
- [12] M. Chabin, F. Gilletta, J. Appl. Crystallogr. 13. 533 (1980).
- [13] M. Chabin, F. Gilletta, J. Appl. Crystallogr. 13. 539 (1980).
- [14] E.J. Shin, H.T. Jeong, H.K. Kim, S.Y. Jeong, J. Korean Assoc. Cryst. Growth 7. 117 (1997).

Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1 Introduction:

Dans ce chapitre nous avons discuté les différents résultats obtenus, concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du pérovskite CsPbCl_3 . A cet effet, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. Cette partie sera donc consacrée à l'interprétation de nos résultats ainsi qu'à leur comparaison avec certains travaux théoriques disponibles dans la littérature.

III.2 Détails de calculs :

Le calcul à été fait dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [1,2] par la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2K [3,4]. En effet, l'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par l'approximation GGA-PBEsol [5].

Un degré de convergence satisfaisant est atteint en considérant un nombre de fonctions de base FP-LAPW a une énergie de coupure (cuttof) de $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}} = 9$ (R_{mt} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} est la valeur maximum du module du vecteur d'onde de la maille du réseau réciproque). Les résultats sont obtenus avec une convergence de l'ordre de 10^{-4} Ry. Pour l'intégration nous avons utilisé une maille de $9*9*9$ points-k dans la première zone de Brillouin. Les rayons muffin-tin R_{mt} des éléments constitutifs du matériau étudié sont Cs:2.5, Pb:2.5 et Cl:2.5. L'énergie de coupure, qui définit la séparation entre les états de cœur et les états de valence, est choisie égale à -6 Ry.

III.3 Propriétés structurales :

La composé CsPbCl_3 appartient à la famille des pérovskites, de formule générale ABX_3 . Notre composé est de perovskite cubique avec le groupe spacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. L'atome Cs occupe les positions (0.5, 0.5, 0.5), l'atome Pb occupe les positions (0, 0, 0) et l'atome Cl occupe les positions (0.5, 0, 0). La structure cristalline du composé CsPbCl_3 est illustrée dans la figure III.1.

Les paramètres structuraux à l'équilibre, du composé CsPbCl_3 ont été déterminés en calculant l'énergie totale pour différents paramètres de maille et en ajustant les valeurs calculées à l'équation de Birch-Murnaghan [6] donnée par la formule suivante :

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

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre, B est le module de compressibilité et B' sa dérivée par rapport à la pression à température constante :

$$B' = \left(\frac{\delta B}{\delta P} \right)_T \quad (\text{III.2})$$

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par la courbure à V_0 (équation III.3).

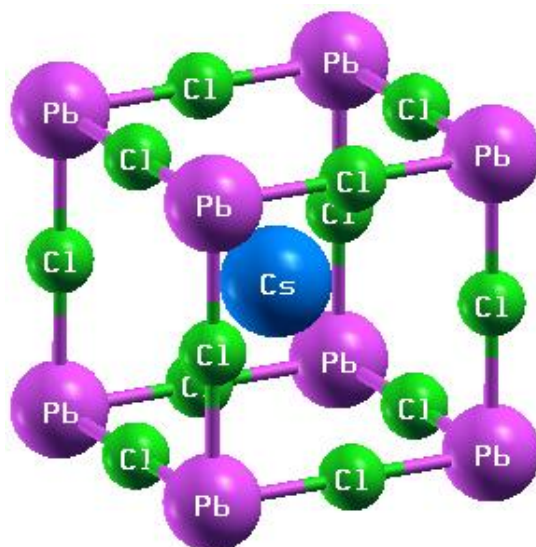
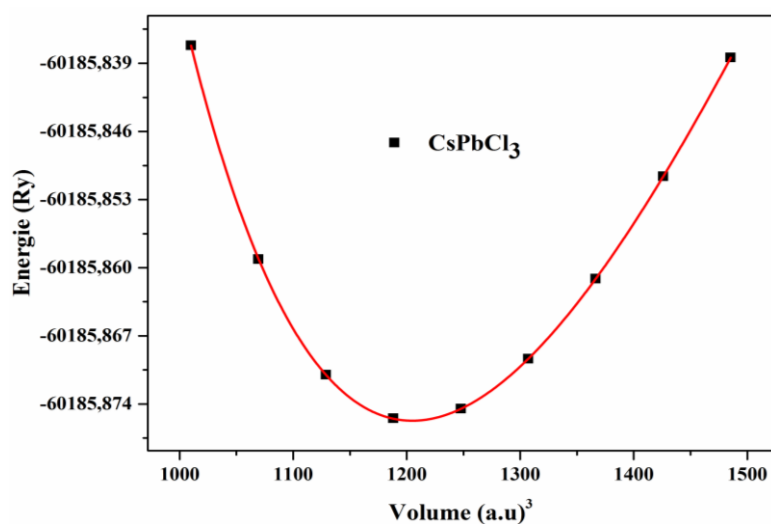
$$B_0 = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (\text{III.3})$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé est représentée par la figure III.2. Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, sont illustrés dans le tableau III.1. Afin de confronter nos résultats avec d'autres travaux, nous avons reporté dans le tableau III.1 les résultats théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature relatifs au le composé CsPbCl₃.

Tableau III.1 : Le paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B_0 (en GPa) et sa dérivée B' pour le composé CsPbCl₃ comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentales.

CsPbCl ₃	a (Å)	B (GPa)	B'	V (Å) ³
Nos calculs	5.63	25	4.91	178.4535
Autre calculs	5.732 ^a , 5.56 ^b , 5.73 ^c	31 ^f		
Expérimentale	5.61 ^d , 5.605 ^e			

^a:Réf[7], ^b:Réf[8], ^c:Réf [9], ^d:Réf [10], ^e:Réf [11], ^f:Réf [12]

Figure III.1 : Structure cristalline du composé CsPbCl₃.Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume Pour le composé CsPbCl₃.

Les résultats obtenus des propriétés structurales de nos composés peuvent être discutés comme suit :

- Une concordance du paramètre de maille avec les valeurs expérimentales, avec une surestimation de l'ordre 0.3% par rapport au Réf [10] et de 0.4% au Réf [11].
- Notre paramètre de maille est plus proche à l'expérimentale par rapport à ceux trouvés théoriquement par les références [7-9].
- Une bonne concordance entre notre module de compressibilité B et les résultats théoriques de Réf [12].

III.4 Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques jouent un rôle important dans l'étude de la stabilité structurales et des propriétés mécaniques d'un matériau et peuvent être déterminées à partir des constantes élastiques C_{ij} en utilisant les relations "contrainte-déformation" [13]. Dans cette étude, les constantes élastiques C_{ij} , sont obtenues en utilisant la méthode IR-elast [14] qu'implémentée dans le code WIEN2k [4] pour le composé CsPbCl_3 . Il est bien connu que la réponse élastique de tout cristal cubique est caractérisée par trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ces constantes nous permettent de calculer d'autres grandeurs élastiques telles que le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E , le rapport de Poisson ν et le facteur d'anisotropie A , selon les formules suivantes donnée ci-dessous [15-19] :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III.4})$$

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

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.6})$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III.7})$$

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (\text{III.8})$$

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)} \quad (\text{III.9})$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.10})$$

On observe que les constantes de C_{ij} pour le composé CsPbCl_3 sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques [20] :

$$C_{11} - C_{12} > 0; \quad C_{11} > 0; \quad C_{44} > 0; \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{III.11})$$

Les forces de liaison dans les solides sont décrites par le coefficient de Poisson ν , si ν est compris entre 0.25 et 0.50 [21], la force interatomique dans un matériau est centrale. La valeur ν obtenue est 0.311 pour le composé CsPbCl_3 , ce qui signifie que les forces

interatomiques dans le composé sont centrales. Conformément au critère de Pugh [22], le rapport B/G permet d'évaluer la fragilité ou la ductilité d'un matériau. Il est clair que la valeur du rapport de Pugh de notre composé est supérieure à 1.75 qui signifie que le composé CsPbCl₃ est ductile. Le facteur d'anisotropie (A) est une autre grandeur élastique importante, qui indique la direction de la mesure dans un matériau. Pour un composé totalement isotrope, le facteur A proche de l'unité, tandis que la déviation de l'unité donne le degré d'anisotropie élastique. Dans notre étude, le facteur A obtenu du composé CsPbCl₃ est de A= 0.2333 montrant qu'il est bien anisotrope. Le module de Young E fournit de l'information de la rigidité du solide. D'autre part, la relation de pression de Cauchy C₁₂-C₄₄ peut être utilisée pour caractériser le type de liaison. Dans nos calculs, CsPbCl₃ donne la valeur positive de la pression de Cauchy, indiquant une caractéristique covalente directionnelle. Nous énumérons dans le tableau 2 les constantes calculées C_{ij} avec les autres grandeurs élastiques. Il n'existe pas de données expérimentales ou théoriques pour les constantes élastiques C_{ij} du composé CsPbCl₃. Ainsi, nous considérons cette étude comme une prédiction théorique.

Tableau III.2 : Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G pour le composé CsPbCl₃.

Composé	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	B	G	E	ν	A	B/G
CsPbCl ₃	57.0696	8.4409	5.6730	24.650	10.655	27.939	0.311	0.2333	2.313

III.5 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.5.1 Structure de bande :

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc 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.

L'accès à la structure de bande est le paramètre essentiel pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques. Le point critique de la structure de bande correspond à la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence du minimum de la bande de conduction

(gap du matériau). De coté théorique, plusieurs méthodes ont été utilisées au cours de ces deux dernières décennies pour calculer la structure électronique. La structure de bande du composé CsPbCl_3 est illustrée dans la figure III.3. Les résultats montrent que le minimum de la bande de conduction (CB) et le maximum de la bande de valence (VB) est au point de symétrie R. Par conséquent, ce pérovskite d'halogénure de plomb à base de césium est un semi-conducteur à gap directe R-R, la valeur de gap est de 1.82 eV.

Nous avons reporté dans le tableau III.3 la valeur de la largeur de la bande interdite de semi-conducteur CsPbCl_3 et nous la comparons aux résultats théoriques et expérimentaux. Nous remarquons que nos calculs de la valeur du gap énergétique sont mieux que ceux des références [12, 8].

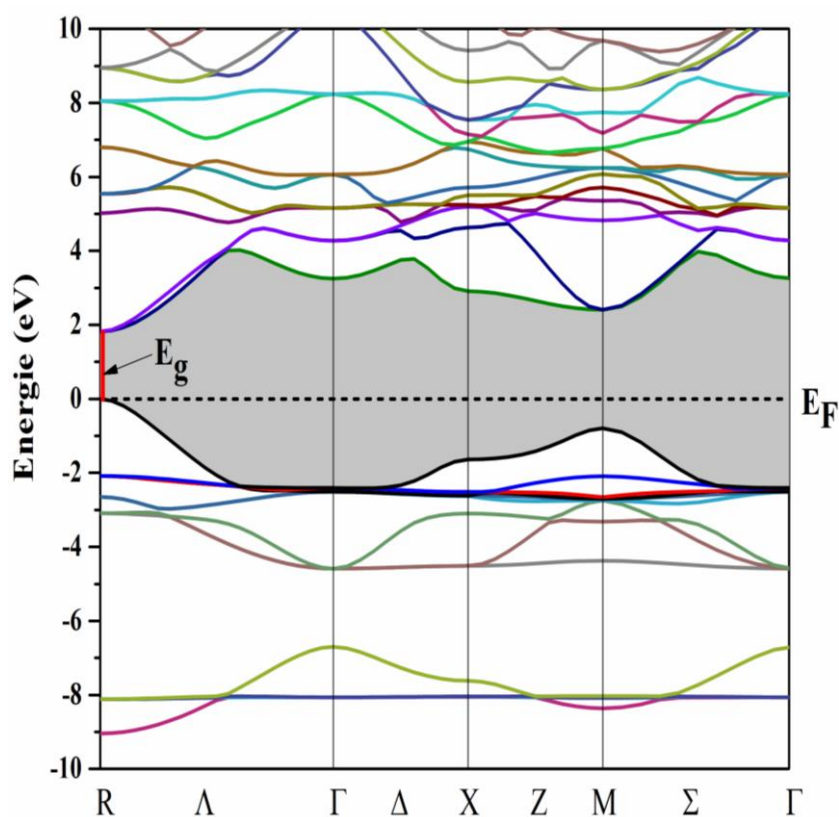


Figure III.3 : Structure de bande électronique du CsPbCl_3 .

Tableau III.3 : Gap énergétique du perovskite CsPbCl_3 comparé à d'autres valeurs théoriques et expérimentaux.

CsPbCl_3	Nos calculs	Autre calculs	Expérimentale
$E_g^{\text{R-R}}$ (eV)	1.82	1.46 ^a , 1.8 ^b	3.0 ^c

^a:Réf [12], ^b:Réf [8], ^c:Réf [23]

III.5.2 Densités d'états :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques. La majeure partie, des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

La figure III.4 illustre la densité d'état totale et partielle du composé CsPbCl_3 obtenue par l'approximation GGA-PBEsol. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies. Cette figure montre clairement l'existence de trois régions distinctes séparées par des gaps énergétiques:

- La première région est localisée à environ (-10 eV à -7 eV), elle est composée principalement des états $Cs-P$ avec une faible contribution des états $Pb-S$.
- La seconde région comprise entre (-5 eV à 0 eV), est dominée par les états $Cl-P$ et faible contribution des états $Pb-P$.
- La bande de conduction est constituée par les états $Pb-P$ et à son état mixte avec l'état $Cs-d$.

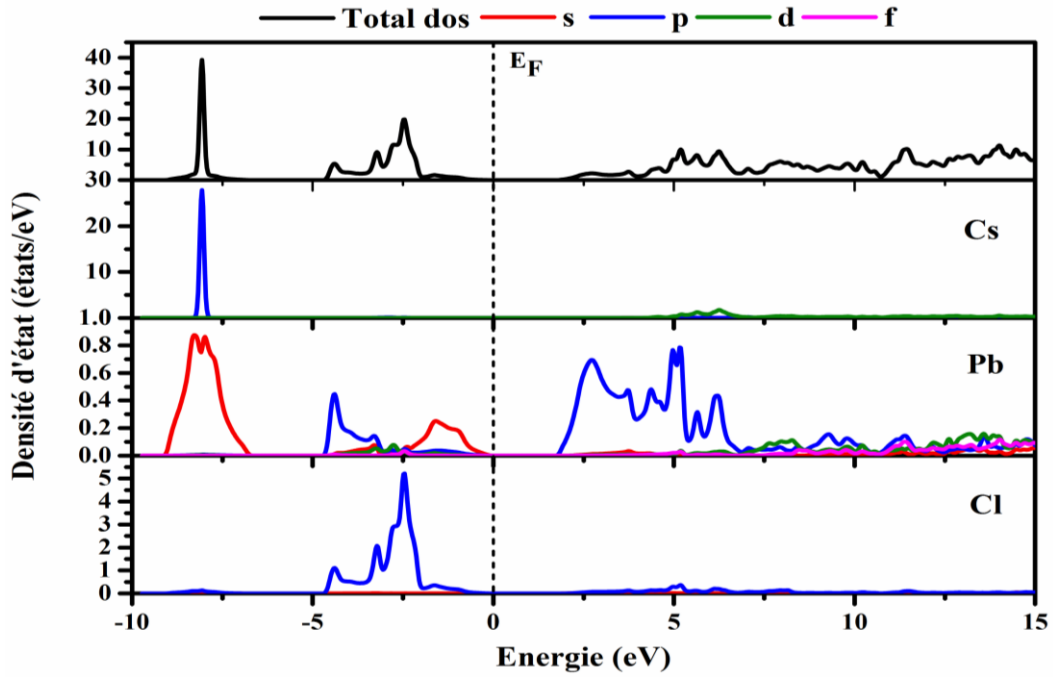


Figure III.4 : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du pérovskite CsPbCl₃.

III.6 Propriétés optiques :

Dans la physique de l'état solide, il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. En premier lieu, nous présenterons la fonction diélectrique dans le cadre de la mécanique quantique, ensuite nous déterminerons le lien existant entre la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et l'indice complexe à travers les relations de Kramers-Kronig.

III.6.1. la fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ [24] donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (\text{III.12})$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante [25] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i | M | j \rangle|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III.13})$$

Dans cette équation, e est la charge de l'électron et m sa masse, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit

$\langle i | M | j \rangle^2 f_i(1-f_i) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [26] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega \quad (\text{III.14})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Les figures III.5(a et b) reportent l'évolution de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique dans la gamme d'énergie [0,30] eV pour la perovskite CsPbCl₃. Dans les spectres, la grandeur la plus importante est la limite de fréquence zéro $\varepsilon_1(0)$, qui est la partie électronique de la constante diélectrique statique. Notre valeur statique de la fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(0)$ du perovskite CsPbCl₃, comparer avec d'autres résultats théoriques est regroupée dans le Tableau III.4. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de ce composé commence à augmenter à partir de la limite de fréquence zéro, atteint sa valeur maximale, puis diminue et s'annule en deux points qui correspondent aux valeurs d'énergie : 14.13 eV et 18.1 eV, et dans certaines gammes d'énergie, il descend en dessous de zéro. Dans ces plages, le faisceau de photons incident est complètement atténué. En remarque aussi que, la topologie de nos courbes est semblable à celle de *G. Murtaza et al* [8].

La figure III.5(b) représente la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du composé CsPbCl₃ en fonction de l'énergie. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ a une relation directe avec l'énergie de bande interdite du matériau, donnée par le modèle de Penn [27] et décrit son comportement d'absorption. Le point critique (apparition) dans le spectre de $\varepsilon_2(\omega)$ se situe à 1.78 eV. Ce point est étroitement lié à l'écart de bande interdite (gap). Différents pics caractéristiques au-delà des points critiques pourraient être identifiés par la densité des états. Le premier pic (E_1) est dû à la transition des électrons des états *Cl-p* de la bande de valence aux états *Pb-p* de la bande de conduction. Le second pic (E_2) provient de la transition électronique des états *Cl-p* de la bande de valence au *Cs-d* inoccupé et de ses états mixtes avec l'état *Pb-p* dans la bande de conduction. Le troisième pic (E_3) est dû aux transitions électroniques des états *Cs-p* vers les états *Pb-p* en la bande de conduction. Le dernier pic (E_4) apparaît en raison de la transition de l'état *Cs-p* et *Cl-p* à *Cs-f* dans la bande de conduction.

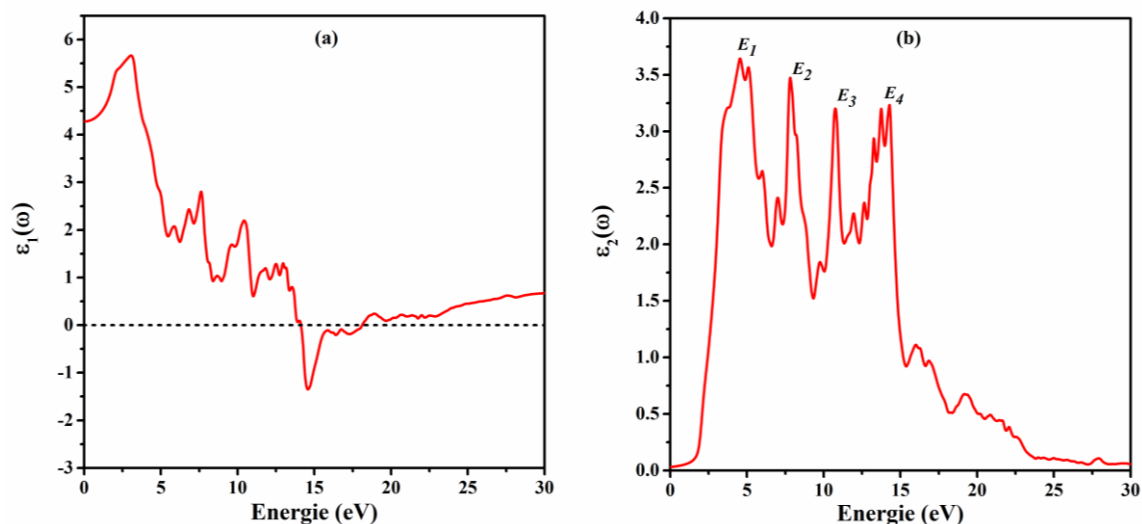


Figure III.5 : (a) Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et (b) partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique du perovskite CsPbCl_3 .

III.6.2. Indice de réfraction :

Pour les matériaux optiques, la connaissance de l'indice de réfraction $n(\omega)$ est essentielle pour son utilisation comme dispositifs photoniques et optiques, guides d'ondes, cellules solaires et détecteurs. La figure III.6 montre la variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ du composé CsPbCl_3 en fonction de l'énergie incidente des photons. Il est clair de la figure III.6 que l'indice de réfraction de ce matériau augmente à partir des limites de fréquence nulle et atteindre la valeur maximale de 2.42. Ce résultat concorde bien avec celle de *G.Murtaza et al* (2.448) [8]. Nous avons énuméré dans le tableau III.4 l'indice de réfraction à fréquence nulle $n(0)$, selon la relation suivante :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon(0)} \quad (\text{III.15})$$

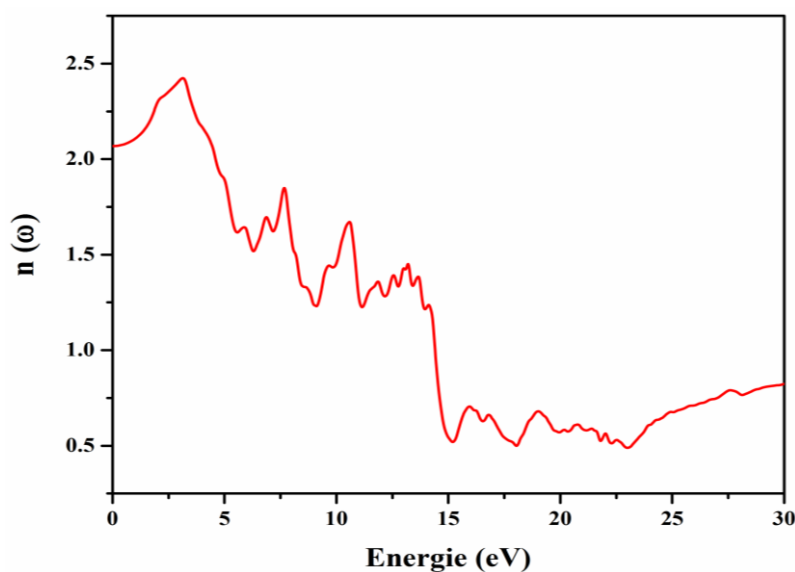


Figure III.6 : La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie incidente des photons du perovskite CsPbCl_3 .

III.6.3. Réflectivité :

La réflectivité dépendant de la fréquence $R(\omega)$ pour le composé CsPbCl_3 est indiquée à la figure III.7(b), tandis que la réflectivité de la fréquence zéro est présentée dans le tableau III.3. Il est à noter que $R(0)$ augmente également comme $\varepsilon_1(0)$. La relation entre la réflectivité et la fonction diélectrique est définie par la relation suivante :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (\text{III.16})$$

Il est intéressant de noter que le maximum de réflectivité se produit lorsque $\varepsilon_1(0)$ descend en dessous de zéro, ce qui peut être clairement vu dans la figure. 7(a, b). Pour les valeurs négatives de $\varepsilon_1(0)$, le matériau présente une nature métallique [28]. La Réflectivité augmente avec la métalllicité d'un composé et est donc maximale pour la plage dans laquelle $\varepsilon_1(0)$ est négatif. La réflectivité commence à partir de 12.1 % et atteint une valeur maximale de 41.2 % pour le composé CsPbCl_3 . Tendence décroissante similaire est également rapporté par *G.Murtaza et al* [8].

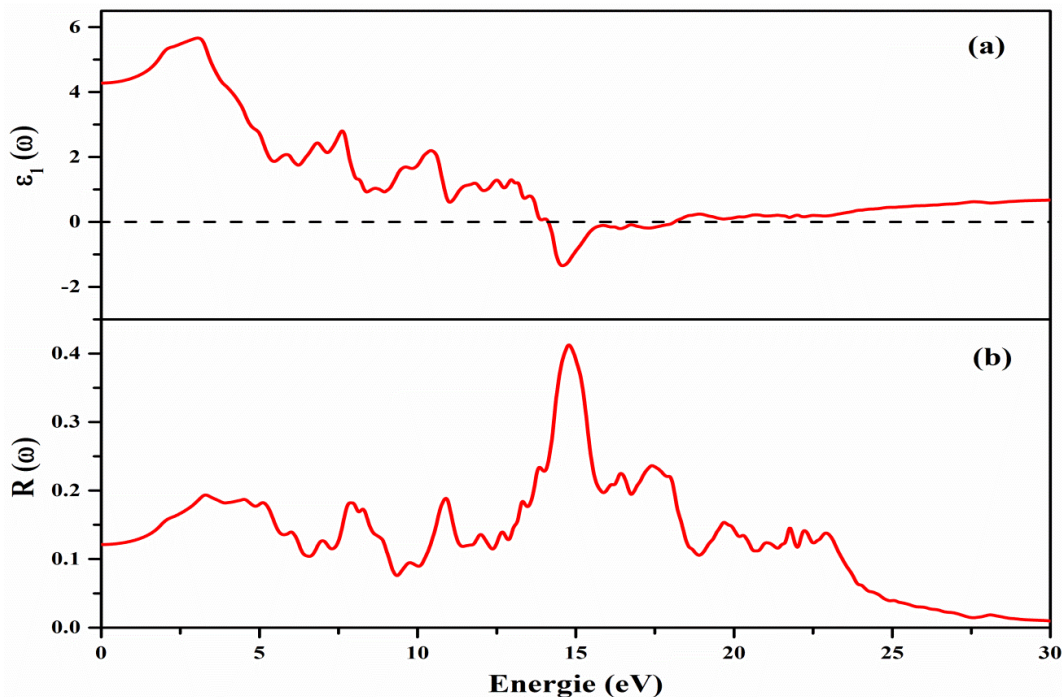


Figure III.7 : La variation de, (a) Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et (b) la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de la fréquence du perovskite CsPbCl_3 .

III.6.4. Absorption :

Le coefficient d'absorption est calculé par les relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda} \quad (\text{III.-} \quad (17))$$

Ou $k(\omega)$ est le coefficient d'extinction et λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide. L'absorption des photons est à l'origine de la transition optique interbande. L'évolution du coefficient d'absorption est représentée sur la figure III.8. D'après cette figure, on remarque que l'absorption commence à partir de l'énergie 1.91 eV. L'absorption commence à augmenter jusqu'à arriver au maximum pour énergie de 14.43 eV. On note qu'une absorption maximale correspond à une conduction maximale et à une dispersion minimale, c'est-à-dire à une valeur minimale de ε_1 .

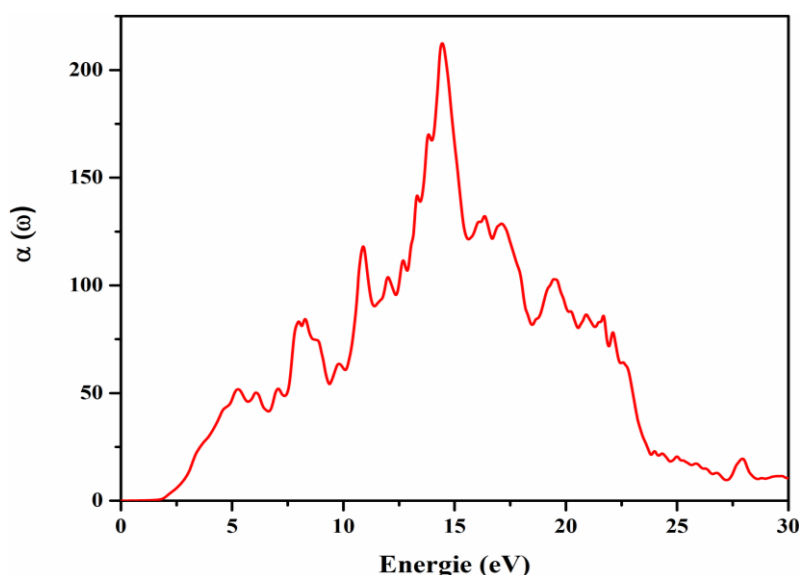


Figure III.8: Le coefficient d'absorption du composé CsPbCl₃.

Tableau III.4 : Limites de fréquence nulle de la partie réelle $\varepsilon_1(0)$, l'indice de réfraction $n(0)$ et la réflectivité $R(0)$ du composé CsPbCl₃.

paramètres	Notre calcul	Autre calcul ^a
$\varepsilon_1(0)$	4.28	4.432
$n(0)$	2.07	2.105
$R(0)$	0.121	0.127

^a:Réf [12]

Références:

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136, 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [3] P. Blaha, K. Schwartz, P. Sorantin, and S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990).
- [4] P. Blaha, K. Schwartz, G. Madsen, Kvasnicka and J. Luits, Wien 2k, Vienna University of Technology, (2000).
- [5] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [6] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [7] Y. Ye, X. Run, X.H. Tao, H. Feng, X. Fei, W. Lin-Jun, Nature of the band gap of halide perovskites ABX_3 ($A = \frac{1}{4} CH_3NH_3, Cs$; $B = \frac{1}{4} Sn, Pb$; $X = \frac{1}{4} Cl, Br, I$): first-principles calculations, Chin. Phys. B 24, 116302 (2015).
- [8] G. Murtaza, I. Ahmad First principle study of the structural and optoelectronic properties of cubic perovskites $CsPbM_3$ ($M = Cl, Br, I$), Physica B, 406, 3222–3229 (2011).
- [9] L. Lang, J.H. Yang, H.R. Liu, H.J. Xiang, X.G. Gong, First-principles study on the electronic and optical properties of cubic ABX_3 halide perovskites, Phys. Lett. A 378, 290e293 (2014).
- [10] A.R. Lim, S.-Y. Jeong, Solid State Commun. 110, 131 (1999).
- [11] G.S. Roher, Structure and Bonding in Crystalline Materials, Cambridge University Press, Cambridge, UK, p. 174 (2001).
- [12] Y.H. Chang, C.H. Park, J. Korean Physical Soc. 44, 889 (2004).
- [13] Y. Le Page and P. Saxe, Phys. Rev. B. 65, 104104 (2002).
- [14] M. Jamal, S. Jalali Asadabadi, I. Ahmad, and H.A. Rahnamaye Aliabad, Comput. Mater. Sci. 95, 592 (2014).
- [15] S.Q. Wang and H.Q. Ye, Phys. Stat. Sol. (b) 240, 45 (2003).
- [16] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, and P.C. Schmidt, Intermetallics 11, 23 (2003).
- [17] A. Maachou, H. Aboura, B. Amrani, R. Khenata, S. Bin Omran, and D. Varshney, Comput. Mater. Sci. 50, 3123 (2011).
- [18] M. Hachemaoui, R. Khenata, A. Bouhemadou, A.H. Reshak, D. Rached, and F. Semari, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 13, 105 (2009).
- [19] A. Bouhemadou and R. Khenata, Phys. Lett. A 362, 476 (2007).

- [20] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford, (1956).
- [21] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: application to TiSi₂, *J. Appl. Phys.* 84. 4891-4904 (1998).
- [22] S. Pugh, *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science: series 7*, *Philos. Mag* 45. 823-843 (1954).
- [23] K. Heidrich, W. Schafer, M. Schreiber, J. Sochtig, G. Trendel, J. Treusch, T. Grandke, H.J. Stolz, *Phys. Rev. B* 24. 5642 (1981).
- [24] Shouxin cui, *Journal of Alloys and Componds* 484. 597.89 (2009)
- [25] D. Eimerl, J. Marion, E. K. Graham, H. A. McKinstry, and S. Haussühl, *IEEE J.*
- [26] E.Francisco, JK.M.Recio,M.A.Blanco and A.Martin Pend_s ,*J.Phys.Chem.* 102. 1595 (1998).
- [27] Penn, D.R.: Wave-Number-dependent dielectric function of semiconductors. *Phys. Rev.* 128, 2093–2097 (1962).
- [28] B. Xu, X. Li, J. Sun, L. Yi, *Eur. Phys. J. B* 66. 483 (2008).

Conclusion

générale

Conclusion générale

Dans ce travail, et à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW nous avons calculé et discuté les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques du pérovskite CsPbCl_3 . Les propriétés structurales obtenues, y compris le paramètre de réseau et le volume, correspondent bien aux données expérimentales et théoriques disponibles. Les constantes élastiques et les propriétés mécaniques ont été calculées. Sur la base de ces résultats, il apparaît que le composé CsPbCl_3 est mécaniquement stable et ductile. Notre calcul de la structure électronique du composé CsPbCl_3 révèle la présence d'un gap direct R-R de valeur 1.82 eV très comparable à celui de l'expérience et théorique. Nous nous sommes intéressés aussi aux propriétés optiques de ce matériau.

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'absorption et la réflectivité, ont été évalués dans la gamme d'énergie (0-30) eV. Les pics principaux dans la partie imaginaire des spectres de la fonction diélectrique sont dus à la transition des électrons des états Cs et des ions halogénures p de la bande de valance vers les états inoccupés en la bande de conduction. Finalement, les résultats obtenus sont encourageants et nous ont permis la prédiction de certaines caractéristiques de ce matériau.