

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique

جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de Science de la matière



Projet de Fin de Cycle
Pour l'obtention du diplôme de Master en :Physique des matériaux
Domaine : Science de la matière
Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux
Thème :

***Investigation théorique sur les propriétés optoélectroniques des
cubiques pérovskites CsPbM₃ (M= Cl ,Br)***

Présenté Par :

❖ Melle. BESSAYAH Nour -E-l Houda

Soutenue le :

Devant le jury composé de :

Président :	Mr. BEN SAID DJILALI	Pr. UAT BB
Examineur :	Mr. DEMMOUCHE Kamel	Dr. UAT BB
Encadreur :	Dr. HARMEL Meriem	MCA USTO d'Oran

Année Universitaire 2020/2021

Résumé

Résumé

Dans ce mémoire nous présentons des calculs du premier principe de l'énergie totale sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés CsPbM_3 ($M=\text{Cl}, \text{Br}$) et qui sont des matériaux de structures pérovskites. Pour cela nous avons appliqués une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données disponibles.

Les résultats obtenus pour la structure de bandes et les densités d'états (DOS) montrent que les composés CsPbCl_3 et CsPbBr_3 ont un gap direct (*R-R*).

La densité de charge montre que la liaison entre les éléments qui constituent ces matériaux est principalement ionique.

Les propriétés optiques telles que les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont calculées.

Mots-clés: FP-LAPW; DFT; GGA, LDA, Pérovskite.

Abstract

Abstract

In this work we present the first principle calculation of the total energy on the structural, electronic and optical properties for CsPbM₃ compounds (M=Cl, Br) and which are materials with perovskite structures. For this, we have applied a theoretical study using the Linearised Augmented Plane Wave method to total potential (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT). The exchange-correlation potential is processed by the Local Density Approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA).

The structural properties such as the lattice parameter, the module of compressibility and its derivative are in good agreement with the available data.

The results obtained for the bands structure and the densities of states (DOS) show that the compounds CsPbCl₃ and CsPbBr₃ have a direct gap (*R-R*).

The electronic charge density shows that the bond between the elements which constitute these materials is primarily ionic.

The optical properties such as the real and imaginary parts of the dielectric function $\epsilon(\omega)$, the refractive index $n(\omega)$ and the extinction coefficient $k(\omega)$ are calculated.

Key words: FP-LAPW; DFT; GGA, LDA, Pérovskite.

Dédicace

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chères parents

mon cher mari

ma chère sœur

mes chers frères

toute ma famille et ma belle copine Hadjèr.

Remerciements

REMERCIEMENTS

Ce mémoire de Master a été réalisée au Département de science de la matière de la Faculté des Sciences et de la technologie , Université de Belhadj Bouchaib ,Ain Temouchent , Algérie .

Nous remercions « DIEU » qui nous a donné la santé, la patience et le courage de terminer ce travail .

*Je tiens à remercier vivement mon encadreur, Madame **HARMEL Meriem** Maitre de conférence en physique à l'Université des science et de la technologie d'Oran (USTO-MB) de m'avoir encadré, pour ses conseils et sa façon d'entreprendre un travail jusqu'au bout.*

*Je tiens également à remercier **Mr. BEN SAID Djilali**, Professeur à l'Université Belhadj Bouchaib d' Ain temouchent qui m'a fais l'honneur de présider mon jury de soutenance.*

*J'adresse un vif remerciement au **Dr. DEMMOUCHE Kamel**, Maître de conférences à l'université BB UAT pour avoir bien voulu faire partis du jury, et examiner ce travail, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*Et un merci spécial au **Dr . BEN SAFFA Imad** pour l'excellent travail qu'il a accomplit tout au long de notre parcours universitaire.*

Je tiens aussi à remercier très sincèrement ma famille ,mon mari et ma collègue m'ont soutenue ces derniers temps.

Merci.....

Remerciements

Introduction générale



INTRODUCTION GÉNÉRAL

De tous temps, l'homme a cherché à améliorer ses conditions de vie en créant, à partir de son environnement, d'outils. Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle que l'homme façonne pour en faire des objets.

C'est donc une matière de base sélectionnée en raison de propriétés particulières et mise en œuvre en vue d'un usage spécifique. La physique des matériaux joue un rôle plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines. Avant employer les matériaux dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurale, électronique, optique,ect. Les méthodes de simulation ont joué un rôle très important pour la détermination des différentes propriétés, parmi ces méthodes les méthodes ab-initio qui sont devenus aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes, parfois elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisable en laboratoire ou très dangereuse.

Dans l'étude suivante, nous avons utilisé la méthode d'onde plane augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K. Nous avons employé deux approximations: l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA). L'objectif du travail de recherche qui m'a été confié est de déterminer les propriétés structurale, électronique et optique, de CsPbM_3 (M= Cl et Br) .

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Introduction générale

Dans le premier chapitre je présente des généralités sur les matériaux pérovskites et leurs domaines d'application.

Le deuxième chapitre est divisé en deux parties, la première se base sur le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en présentant : l'approximation de Born-Oppenheimer, les théorèmes d'Hohenberg et Kohen, les équations de Kohen-Sham [1]. Pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [2]. La deuxième partie présente la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K [3].

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de mes calculs avec interprétation.

Références:

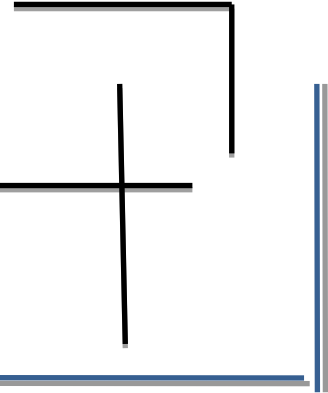
[1] : W.Koch , M.C.Holthausen, "A chemist's Guide to Density Functional Theory", Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3-527-29918-1,(2000).

[2]: J. A .White and D. M. Bird. *Pys. Rev. B.* **50(70):4957, (1994).**

[3] : P.Blaha, K.Schawrz, G.K.H.Madsen, D.Hvasnicka ,J.Luitz, WIEN2K , an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculation Crystal Proprieties , Vienna Techno.University,AUSTRIA (2001).

Chapitre 1

Les pérovskites



Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

Chapitre I : Généralité sur les matériaux Pérovskites

I.1. Introduction

La pérovskite a une place privilégiée en chimie du solide, tant par l'éventail de ces applications techniques que par son intérêt fondamental, dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium (CaTiO_3), mais elle est également devenue le nom générique des cristaux ABO_3 possédant la même structure mère. Ce minéral fut découvert pour la première fois en 1839 par le géologue *Gustav Rose*, et nommé pérovskite en l'honneur du minéralogiste Russe *Lev Alekseievitch Perovski* (1792-1856). La formule chimique générale pour des composés de structure pérovskite est ABX_3 , où A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (les atomes A sont plus grands que les atomes B) et X un anion (généralement O^{2-} , S^{2-} ou un halogène : F^- , Cl^- , I^-). L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. De ce fait cette modifications des éléments entraîne un changement des propriétés du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (demi-métallicité, semi-conductivité, conductivité ioniques, métallicité et supraconductivité) en fonction de la nature chimique et électronique des deux atomes (A et B).

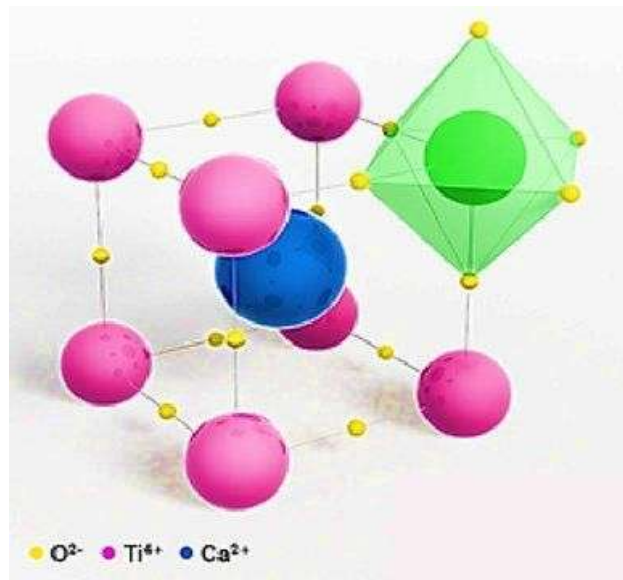


Figure 1: Modèle de structure d'un pérovskite composé d'oxyde de calcium et de titane

La pérovskite existe à l'état nature et est associée à plusieurs minéraux tels que : chlorite, talc, serpentine et ménilite. Elle présente un aspect métallique dont la couleur peut être noire, brune ou

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

brun-rouge mais elle peut parfois être légèrement transparente. Elle a une densité de 4,0 et une dureté de 5,5 sur l'échelle de *Mohs*[1].

Il existe plusieurs variétés de pérovskites, nous citerons entre autres :

- **Pérovskite sodalite** : reconnue sous forme de cristaux clairs de sodalite très brillant

et avec de grands cristaux, retrouvée dans *Udersdorf, Rhénanie-Palatinat en Allemagne (Fig.I.1.a)*.

- **Pérovskite clinochlore** : de forme carrée, c'est une pérovskite opaque sur clinochlore vert, très brillant et avec de grands cristaux, retrouvée dans les *Ilmen montagnes, Tcheliabinsk, Oural, Russie(Fig.I.1.b)*.

- **Dysanalyte** : C'est une variété niobifère de pérovskite (**Fig.I.1.c**) décrite initialement à partir d'échantillon de la carrière de *Badloch, Mont-Orberg, Kaiserstuhl, Baden- Württemberg* : l'un des états composant l'*Allemagne*.

- **Knopite** : Variété de pérovskite riche en cérium, de formule idéale $(Ca, Ce, Na) (Ti, Fe)_3$. Elle est décrite à partir d'échantillons de *Långörsholmen, Alnön, Commune de Sundsvall, Medelpad, Suède* et dédiée au chimiste allemand *Wilhelm Knop (1817-1891)*[2] (**Fig.I.1.d**).

(a)



(b)



(c)

(d)

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites



Figure 2: Pérovskites à l'état naturel: (a) sodalite; (b) clinocllore; (c) Dysanalyte et (d) knopite

2. Les structures

2.1. Structure cristalline des matériaux pérovskites

La structure pérovskite ABX_3 est constituée d'un enchainement tridimensionnel d'octaèdres BX_6 connectés par les sommets tandis que le cation A est entouré de 12 atomes X. Elle est souvent cubique avec un paramètre de maille de l'ordre de $a_0 \approx 3.9 \text{ \AA}$ (Voir figure I.2 (a)) et qui appartient au groupe d'espace $Pm\bar{3}n$ (groupe spatial n° 221 dans les tables cristallographiques internationales).

Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABX_3 avec [3]:

- A, un cation de grand rayon ionique, il appartient généralement à la série des terres rare ou des alcalino-terreux (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- B, un cation de rayon ionique plus faible, il est généralement un métal de transition ou un métal noble (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6).
- X est l'ion d'oxygène ou halogène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B) (voir la figure I.1).

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

Dans la description classique, sous forme d'empilement de polyèdres, les anions d'oxygènes ou halogènes occupent les faces tandis que les atomes A occupent les sommets et les atomes B occupent les centres. On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes X le milieu des arêtes du cube (Figure I. 2(a) et (b)).

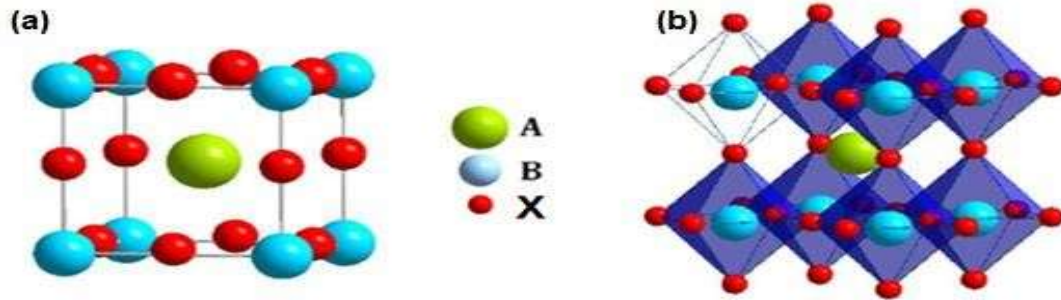


Figure 3: (a) Représentation de la structure pérovskite ABX₃ idéale , (b) réseau tridimensionnel formé par les octaédres [BX₆]

La formule générale des pérovskites

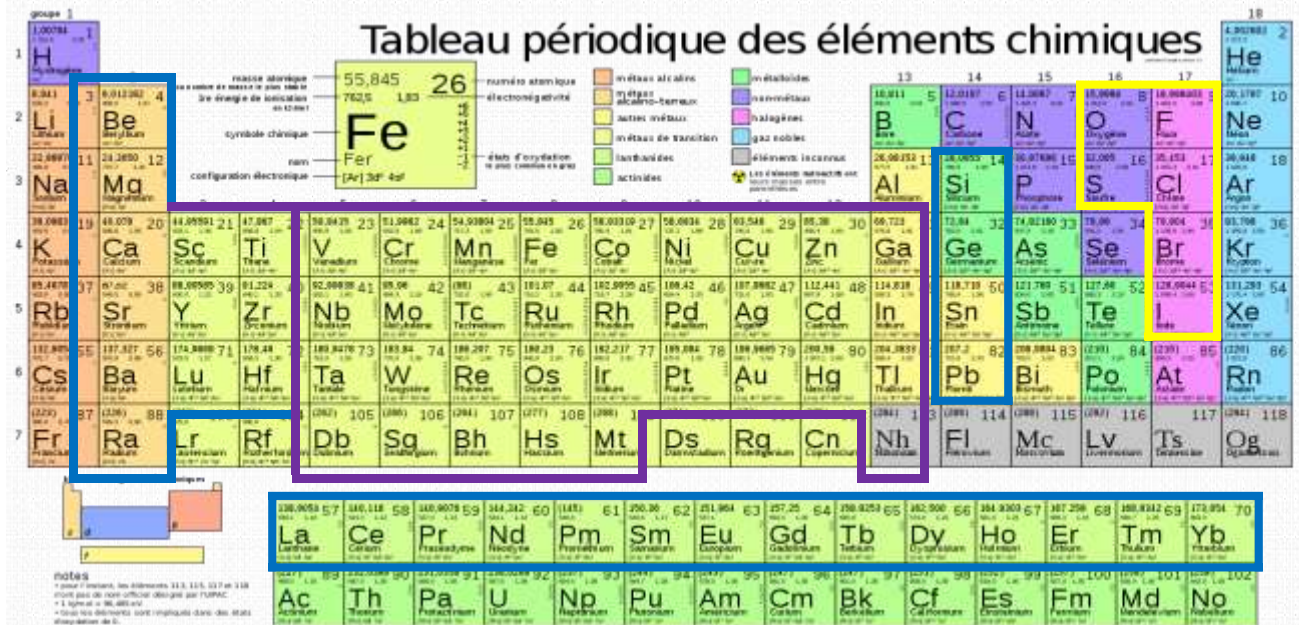


Figure 4: Représentation générale des pérovskites simple ABX_3

On distingue généralement deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B:

- Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaLiF_3$, $AgZnF_3$, $NaVF_3$, $NaCoF_3$, $PbHfO_3$, ...). Ces derniers font l'objet de notre étude.
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, ...).

2.2 La structure pérovskite ABO_3 :

Les matériaux oxydes de type pérovskite ABO_3 [4] ont marqué un intérêt grandissant depuis de nombreuses années grâce à la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure (selon le besoin). Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau produisant ainsi de nouvelles propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B.

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

- ✓ Les atomes A occupent les sommets des cubes.
- ✓ Les atomes B occupent les centres des cubes.
- ✓ Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes.

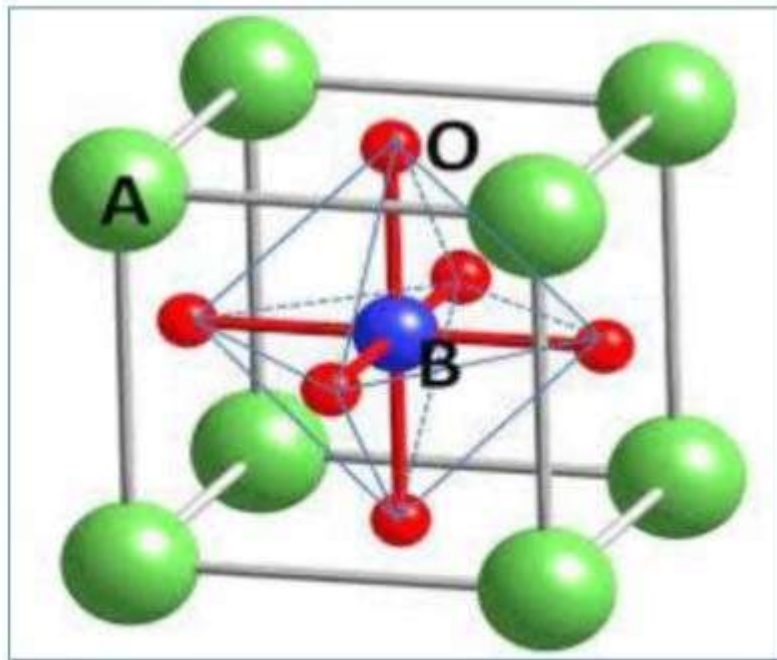


Figure 5: Structure idéale de la pérovskite ABO₃

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure I.2) [5].

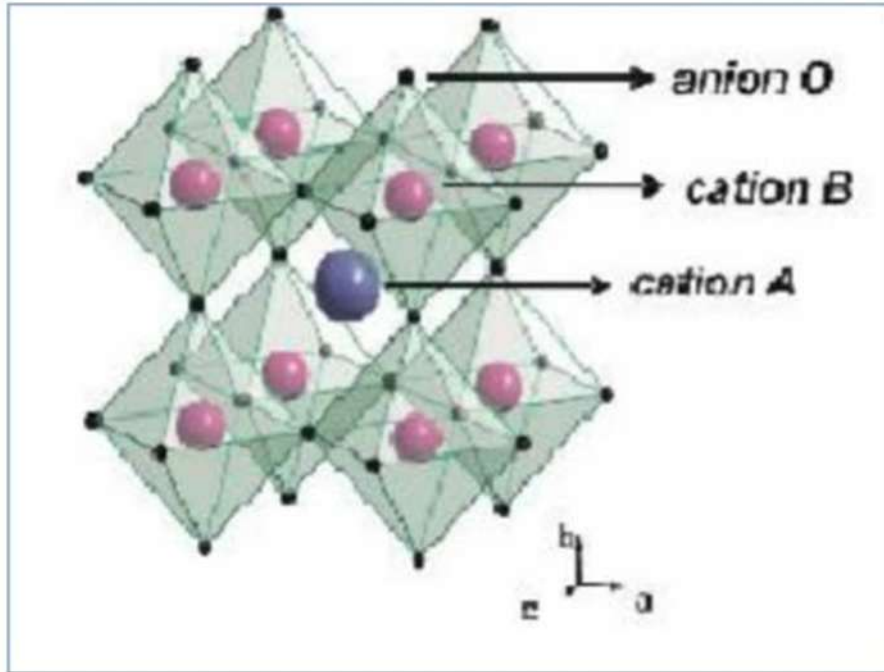


Figure 6: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaédres BO6

2.3 La structure électronique :

Les corrélations interélectroniques qui donnent lieu à la loi de Hund dans le cadre d'un modèle d'ions libres sont perturbées par le champ électrostatique octaédrique dû aux ions oxygène. L'action de ce champ cristallin est de séparer les niveaux d'énergies des cinq orbitales d (dégénérées dans le cas de l'ion libre) en deux groupes. **Figure I.7.[6]**

- 3 orbitales t_{2g} : d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} .
- 2 orbitales e_g : $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} .

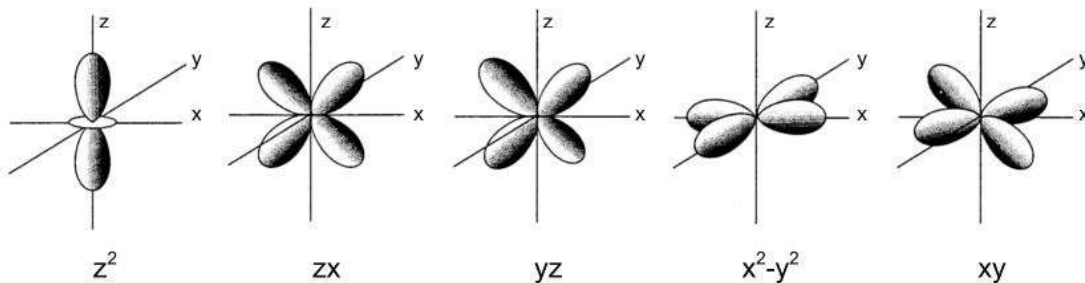


Figure 7: Représentation schématique de l'orbitale d.

Les orbitales t_{2g} ont manifestement une énergie plus basse car elles sont moins sensibles à la répulsion électrostatique des orbitales des ions O^{2-} vers les quelles pointent les orbitales e_g .

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

La déformation structurale peut être due à l'élongation ou la compression des octaèdres BX_6 cet effet appelé effet Jahn-Teller.

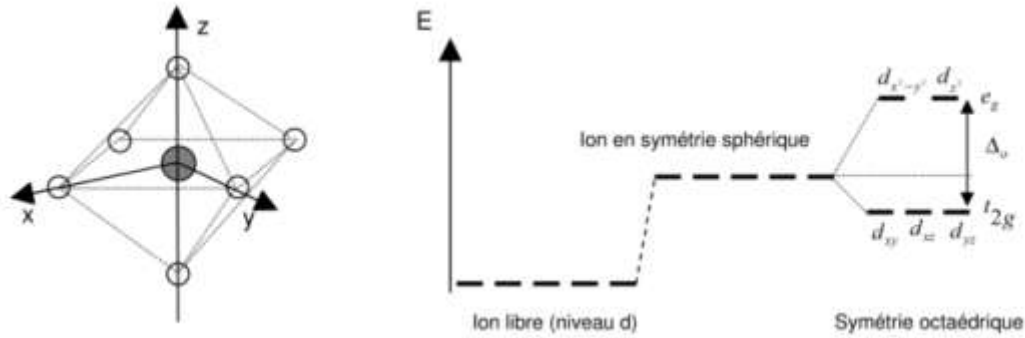


Figure 8: Influence du champ cristallin octaédrique sur les niveaux d'énergies des orbitales d menant à une levée de dégénérescence et à l'apparition des niveaux eg et t_{2g} .

3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite

Il existe trois paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite.

3.1. Facteur de tolérance

Le facteur de tolérance de *Goldschmidt* (t) [7], permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques. En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale, de relier la longueur d'une arête de la maille aux rayons ioniques des atomes B et O , pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ (comme le montre la figure I.9).

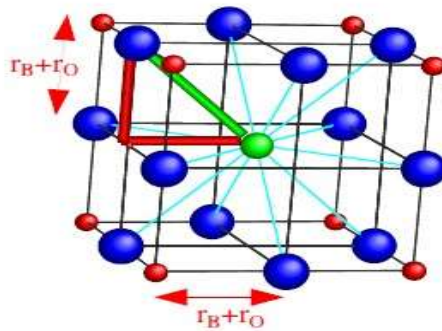


Figure 9: Maille de la pérovskite simple ABO_6 cubique.

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

On peut alors écrire : $2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2$ (I.1)

Soit :

$$t = \frac{r_A + r_{O/F}}{\sqrt{2} * (r_B + r_{O/F})} \quad \text{u} \quad t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} * d_{B-O}}$$

soit

$$t = \frac{(r_A + r_F)}{\sqrt{2}(r_B + r_F)} \quad (\text{I.2})$$

Où : r_A , r_B , r_O et r_F sont les rayons ioniques associés respectivement aux cations A (en coordinance 12), B (en coordinance 6) et de l'ion oxygène ou fluore, regroupés dans les tables de *Shanon* [8], d_{A-O} et d_{B-O} sont les distances cation-oxygène.

Le facteur de tolérance est un concept usuellement utilisé pour établir et analyser des relations structure-propriétés pouvant exister dans les composés à structure pérovskite. Tenant compte de simples considérations géométriques, le facteur de tolérance de Goldschmidt traduit l'équilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O et rend compte des

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

distorsions présentes dans la structure (déformations, rotations, basculement d'octaèdres...)

❖ *Écarts à l'idéalité*

Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et implique alors une déformation de la structure. La structure pérovskite est stable lorsque $0,75 < t < 1,06$ et se présente sous la forme d'une maille cubique idéale, non-distordue, pour une valeur du facteur de tolérance $t=1$ [7]. En revanche, lorsqu'on s'éloigne de cette valeur, la symétrie de la maille est abaissée et cette dernière peut être soumise à différentes distorsions: Pour un facteur de tolérance situé dans l'intervalle $0,75 \leq t \leq 0,95$, la structure aura une distorsion orthorhombique et lorsqu'il se trouve entre $0,95 \leq t \leq 0,99$, la structure sera rhomboédrique. Finalement, pour $0,99 \leq t \leq 1,06$, la structure sera cubique. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme le montre le tableau I.1.

Tableau 1.: L'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [26]

$t < 0,75$ <i>ilménite</i>	$0,75 < t < 1,06$ <i>Pérovskite</i>			$t > 1,06$ <i>hexagonal</i>
	$0,75 < t < 0,96$ <i>Distorsion orthorhombique</i>	$0,96 < t < 0,99$ <i>Distorsion rhomboédrique</i>	$0,99 < t < 1,06$ <i>Distorsion cubique</i>	

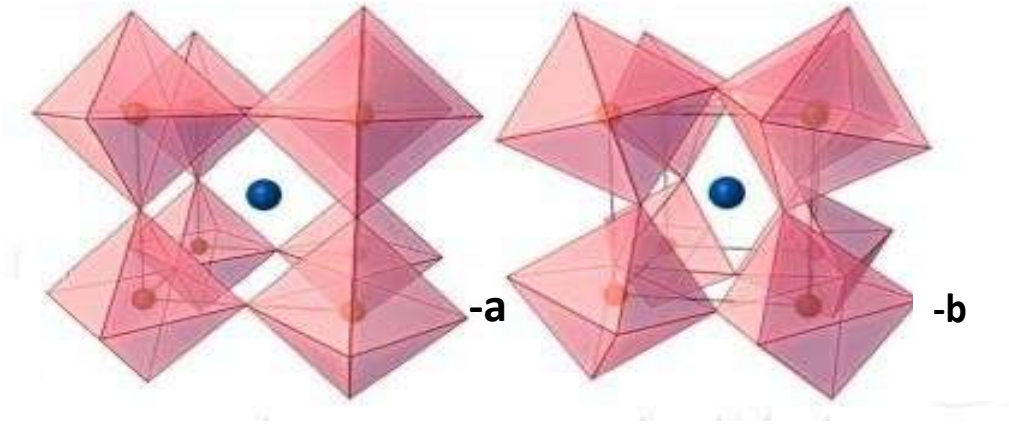


Figure 1.10: Pérovskites : a/ cubique. b/ distorsion

L'utilisation du facteur de tolérance t ne se cantonne pas uniquement à fournir des indications sur la stabilité des structures, mais permet également d'obtenir de précieuses informations concernant les propriétés physiques des matériaux.

- Si $t > 1$, lorsque le cation positionné sur le site A comble intégralement la cavité cuboctaédrique, le cation présent sur le site B se déplace hors du centre de la cavité afin de réduire les distances B-O et diminuer la coordinance du cation B. Observé par exemple pour les composés BaTiO_3 ($t = 1.063$) et PbTiO_3 ($t = 1.001$) à température ambiante, ce cas de figure est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique.
- Si $t < 1$, le cation présent sur le site B comble la cavité octaédrique et le cation placé en A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. On observe alors une déformation de celle-ci afin de minimiser les distances A-O et réduire la coordinance du cation présent sur le site A. C'est notamment le cas du composé BiFeO_3 ($t = 0.913$).

À cet égard, de nombreuses études basées sur le calcul du facteur de tolérance, se sont attachées à prédire et inventorier les évolutions structurales de nombreux composés.

3.2. L'ionicité des liaisons anions-cations

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une structure pérovskite de type ABX_3 est quantifié d'après l'échelle de *Pauling* [9] à partir de la différence d'électronégativité qui est donnée par:

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad (1.3)$$

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

Où χ_{A-X} et χ_{B-X} sont respectivement les différences d'électronégativité entre A, B et les oxygènes ou halogènes associés. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi les pérovskites à base de plomb du type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO₃ et SrTiO₃ [10].

3.3. Rapport VA/VB

On peut également citer le rapport V_A/V_B qui est défini par le rapport du volume du polyèdre du cation A (V_A) à celui du cation B (V_B) est exactement de 5 [11]. Ce rapport 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. À titre d'exemple, citons le cas de SrTiO₃ dont la structure est proche de la structure idéale décrite ci-dessus : $a_p = 3.905 \text{ \AA}$, $V_A = 49.623 (\text{\AA}^3)$, $V_B = 9.925 (\text{\AA}^3)$, $t = 1.002$ et $V_A/V_B = 4.9998$ [12]

4. Type des Pérovskites

➤ Pérovskite Tétraogonale:

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétraogonale est le probablement BaTiO₃ ferroélectrique à la température ambiante avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas, les octaèdres TiO₆ sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le Baryum est coordonné, par quatre oxygène à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type PbTiO₃, les polyèdres TiO₆ sont plus tordus que dans BaTiO₃, cela peut être lié à la puissance plus grande de la polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [13].

➤ Pérovskite Rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaire respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ ou $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 . LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes [14] se transformant à une autre phase rhomboédrique ($R3c$ à $R3$), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C . Une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace $R3$ est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° .

➤ Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont: $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [15]. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8+ 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 [16],...etc.

➤ Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple : les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$.

➤ Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures:

Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température.

5. Défauts dans la structure pérovskite

Les défauts en matériaux pérovskites peuvent résulter de l'insuffisance de cation dans les sites de A ou de B aussi bien que de l'insuffisance et/ou excès de l'oxygène. Avant de détailler ce point, un aperçu générale sur les défauts ponctuels dans les cristaux sera nécessaire [17].

5.1. Description des défauts dans les cristaux

En cristallographie, les défauts ponctuels sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui ne concernent que des nœuds isolés.

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

5.2. Défauts ponctuels

Dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont montrés sur la figure I.11:

- ✓ **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- ✓ **Interstitial** : La présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nomme solution solide interstitielle.
- ✓ **Substitution** : La présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.
- ✓ **Défaut de charge électrique** : Un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron), que les autres sites du même type.
- ✓ **Défauts d'anti-site** : Si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte ; alors il peut y avoir des défauts d'anti-site, c'est-à-dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.

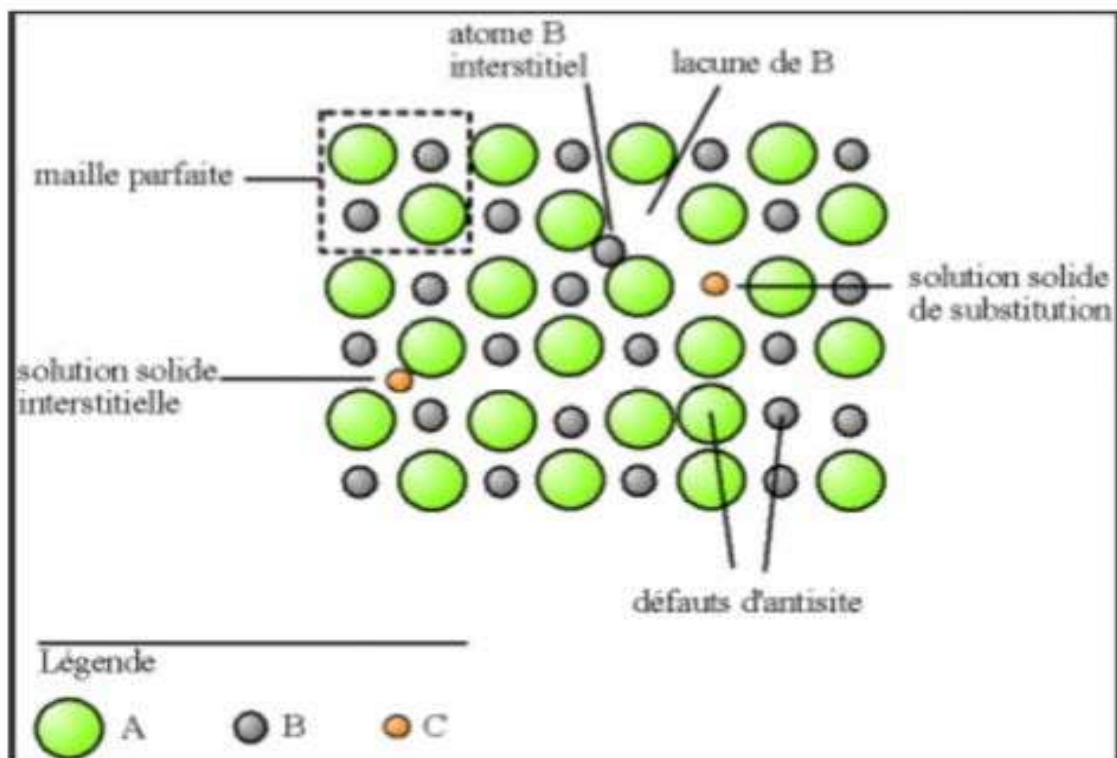


Figure 11: Les différents types de défauts ponctuels

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

5.3. Association des défauts ponctuels

- ✓ Défaut de Schottky : représente une association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique dans les cristaux ioniques.

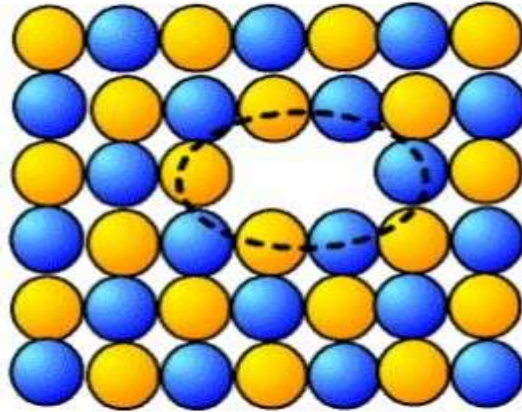


Figure 12: Image d'un défaut de Schottky (lacune)

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

- ✓ **Défaut de Frenkel** : un atome quitte sa position normale et se met en position interstitielle. Dans le cas d'un cristal ionique, seuls les cations peuvent le faire, car ils sont plus petits que les anions.

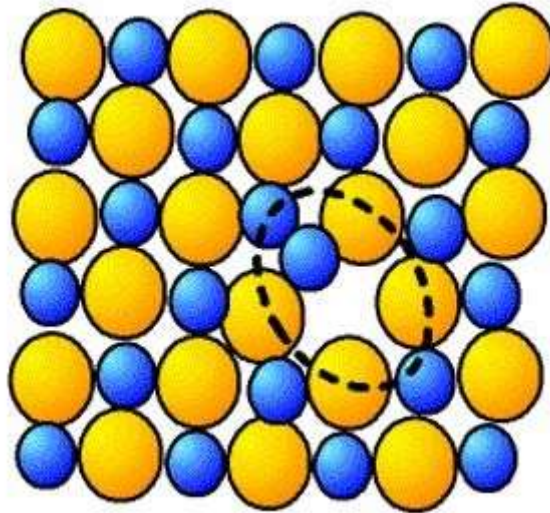


Figure 13: Image d'un défaut de Frankel

5.4. Mécanisme de la diffusion des défauts

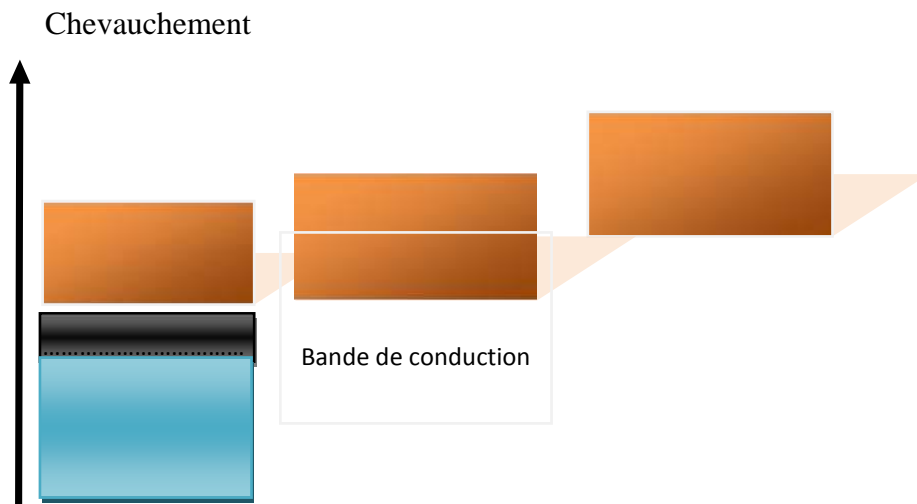
Les atomes sont tout le temps en train de s'agiter sur place. Lorsque la température devient importante, les atomes bougent suffisamment pour pouvoir sortir de leur logement et se déplacent, ce phénomène est appelé diffusion.

- ✓ **Mécanisme lacunaire**: Si un site n'est pas occupé, un atome proche voisin peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Il y a conservation de lacunes : on parle de migration de la lacune et/ou de migration de l'atome, mais les comportements ne sont pas identiques.
- ✓ **Mécanisme interstitiel**: Un atome interstitiel sautant de site interstitiel en site interstitiel est un défaut ponctuel dont les sauts successifs ne sont pas corrélés. C'est le mécanisme interstitiel direct. Il est typique des atomes qui se trouvent normalement en solution interstitielle. Une variante de ce mécanisme est possible, si l'atome repéré peut se trouver en position substitutionnelle et interstitielle : c'est le mécanisme interstitiel indirect.

6. Classifications des matériaux pérovskites

Les matériaux pérovskites prennent une place de plus en plus importante et selon la façon dont ces bandes électroniques sont réparties, il est possible de différencier trois types de matériaux : les isolants, les conducteurs (métaux) et les semi-conducteurs comme le montre la figure I.14.

Energie électronique



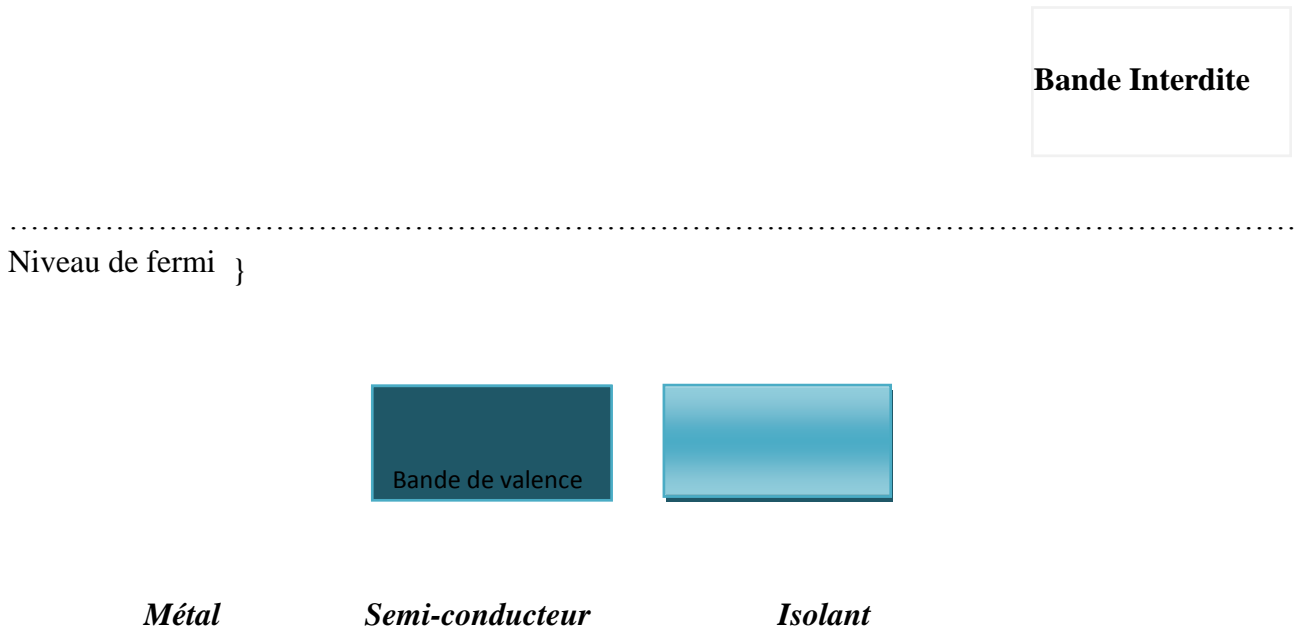


Figure 14: Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux

6.1. Matériaux conducteurs

Les matériaux conducteurs sont des matériaux qui conduisent aisément le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent, et l'or, ces éléments étant caractérisés par des atomes ayant un seul électron de valence, faiblement lié à l'atome. Ces électrons de valence peuvent facilement se détacher de leurs atomes respectifs et devenir des électrons libres. Par conséquent, un matériau conducteur possède beaucoup d'électrons libres qui se déplacent tous dans la même direction et qui engendrent le courant.

6.2. Matériaux isolants

Ce sont des matériaux qui ne conduisent pas le courant électrique sous des conditions normales. La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments, contrairement aux conducteurs. Les électrons de valence sont solidement rattachés aux atomes, laissant très peu d'électrons libres se déplacer dans un isolant.

6.3. Matériaux semi-conducteurs

Dans l'ensemble des matériaux, les semi conducteurs constituent une classe bien définie avec des propriétés physiques particulières. Ces derniers sont intermédiaires entre les métaux et

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

les isolants dont la résistivité varie de 10^{-3} à $10^4 \Omega \text{cm}$. La recherche sur les matériaux semiconducteurs a commencée au début du 19^{ème} siècle, dans un semi conducteurs il existe deux types de conduction : la conduction par électrons et la conduction par trou [18].

Dans le Tableau 1.2, nous présentons quelques exemples sur les matériaux semi-conducteurs en fonction des éléments qui les constituent et de la position de ces éléments dans

le tableau périodique (Mendeleïev).

Colonne	Semi-conducteur	
IV		Ge, Si
III-V	Binaire	GaAs ,GaP,GaSb,InAs,InP ,InSb
	Ternaire	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$
	Quaternaire	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$
II-VI	Binaire	CdS , HgTe , CdTe , ZnTe , ZnS
	Ternaire	$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

Tableau 2 : Quelques exemples sur les matériaux semi-conducteurs

6. Synthèse des matériaux pérovskites

La chimie du solide offre divers modes de synthèse des matériaux pérovskites. Les propriétés catalytiques des matériaux pérovskites dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des matériaux pérovskites, comme la voie sol-gel, l'hydrolyse de flamme, la méthode de co-précipitation [20]. Ce pendant la méthode de synthèse par réaction à l'état solide [21,22 ,23], reste la plus utilisée.

Cette méthode consiste à préparé des poudres à partir d'un mélange. Au début, les éléments constitutifs sont préalablement séchés à haute température et sous une atmosphère contrôlée (O₂, Ar,..) ou sous vide. Ensuite sont pesées puis mélangées intimement dans un mortier en agate afin d'homogénéiser le mélange réactionnel. Généralement, les réactions sont effectuées dans une nacelle d'or, de platine ou d'alumine (dégazée à 600°C pendant 30minutes). Après que les échantillons ont été trempés, ils ont été examinés par des techniques de diffraction des rayons X sur poudre pour déterminer les phases présentes.

La spectroscopie par diffraction X est cruciale car elle nous permet de vérifier la qualité de la cristallinité de nos échantillons. Un cristal est un empilement périodique d'atomes. Lorsque le cristal est irradié par un faisceau de rayons X, chaque atome du cristal diffuse une onde qui se propage dans toutes les directions (Figure I.19). La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, ces rayons diffusés vont interférer alternativement. On observe alors des pics de diffraction dans certaines directions déterminées par la loi de Bragg:

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (I.4)$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, n l'ordre de diffraction, et d la distance interatomique. Par la mesure des angles θ et des ordres de diffraction n , connaissant λ on déduit les distances interatomiques d dans plusieurs directions de l'espace. De plus, l'intensité du signal dépend du type d'atomes qui constituent ces plans. On peut donc ainsi obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal.

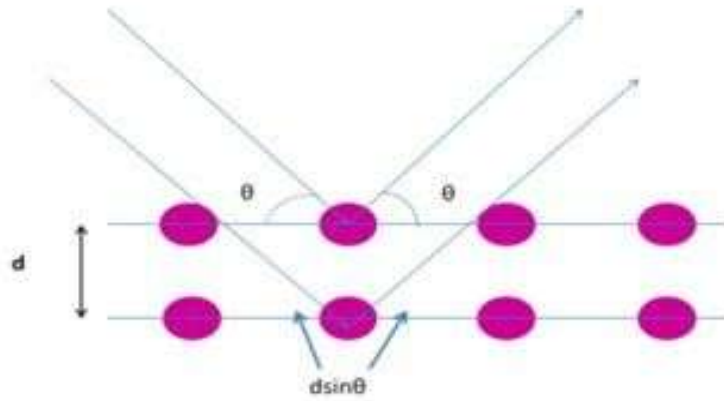


Figure 15: Principe de la cristallographie par diffraction de rayon X

A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées et donc il faut suivre les étapes nécessaires pour une synthèse par réaction à l'état solide :

- ❖ Préparation de la Matière première (**la poudre**).
- ❖ Mélange, Broyage.
- ❖ Calcination.
- ❖ Caractérisation en utilisant DRX
 - La position.
 - La forme.
 - L'intensité relative.

7. Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications

Les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques dont on cite quelques une :

- ✓ **Supraconductivité**: Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes et l'électronique ultrarapide.
- ✓ **Piézoélectricité**: Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins.
- ✓ **Catalyseurs**: Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible.

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

- ✓ **Magnétorésistance** : Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.
- ✓ **Ferroélectricité** : La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut-être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO₃ et PZT.

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés. C'est aussi la raison pour laquelle on les appelle aussi les caméléons chimiques. [24]

Les matériaux importants de structure pérovskite, possédant des propriétés et des applications intéressantes peuvent être trouvés dans le tableau I.1. [25]

Composition	Propriété physique	Application
CaTiO ₃	Diélectricité	Micro-onde
BaTiO ₃	Ferroélectricité	Mémoires d'ordinateur non-volatiles
PbZr _{1-x} Ti _x O ₃	Piézoélectricité	Sondes
Ba _{1-x} La _x TiO ₃	Semi-conducteur	Semiconducteur
Y _{0.33} Ba _{0.67} CuO _{3-δ}	Superconducteur	Détecteurs des signaux magnétiques
(Ln,Sr)CoO _{3-δ}	Conducteur mixte ionique et électronique	Diffusion de gaz membranes
BaInO _{2.5}	Conducteur ionique	Electrolyte en piles à combustible
AMnO _{3-δ}	Magnétorésistance géante	Têtes de lecture pour des disques durs

Tableau 3 : Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type pérovskite

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

Références

- [1] Site web: http://www.utc.fr/~tthomass/Themes/Unites/unites/infos/durete/La_durete.pdf.
- [2] Site web: [fr.wikipedia.org/wiki/Wilhelm Knop](http://fr.wikipedia.org/wiki/Wilhelm_Knop)
- [3] R. H. Mitchell, Almaz Press Inc., Ontario, Canada (2002).
- [4] A. Hizebry, thèse doctorat en génie des matériaux, Lyon (France), (2007).
- [5] C. Millon, thèse doctorat en dispositifs de l'électronique intégrée, INSA Lyon (France), (2003).
- [6] BENDJILALI Hadjer "Etudes ab-initio des propriétés structurales et électroniques des composés pérovskites BiMO_3 (M= Al, Ga)" thèse de master, Université DJILALLI Liabes Sidi BEL-ABBES.
- [7] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII* (1928).
- [8] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr.* 32, 751 (1976).
- [9] L. Pauling, New York: Cornell University Press. p. 267, (1967)
- [10] T. R. Shroud and A. Halliyal. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 704-711 (1987).
- [11] N. W. Thomas, *Acta Cryst. B* 54, 337-344 (1989).
- [12] J. Hutton and R.J. Nelmes, *Acta Cryst. A* 37, 916-920 (1981).
- [13] C.P. Khattak, D.E. Cox, *Mater. Res. Bull.* 12, 463, (1977)
- [14] E.J. Baran, P.J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56, 11, (1968).
- [15] P.M. Raccach, J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155, 932, (1967).
- [16] S. Geller, E.A. Wood, *Acta Crystallogr.* 9, 563, (1956).
- [17] S. Huang, S. Feng, Q. Lu, Y. Li, H. Wang, C. Wang, *Journal of Power Sources* 251- 357-362 (2014).
- [18] A. Aouina, Mémoire de magister «,Role du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semiconducteurs ZnS », Université de Constantine.
- [19] thèse doctorat Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition /université de mosta en 2014
- [20] thèse doctorat SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES $\text{LaCr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ université mohamed khider biskra 20-10-2015.
- [21] Geguzina, G.A., Sakhnenko, V.P.: *Crystall. Rep.* 49, 15 (2004).
- [22] G. Shirane, R. Pepinsky, *Phys. Rev.* 91 (1953) 812.
- [23] P. D. Dernier, J. P. Remeika, *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 187.
- [24] Site internet, <http://www.Empa-perovskite.com>, Materials Science & Technology

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux pérovskites

[25] M.MAHBOUB, " Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-\delta}$ ($\delta=0, 0.5$) ", thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, (2012)

Chapitre 2

La DFT et la méthode

FP-LAPW

CHAPITRE II : Méthode de calcul

Partie I: la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

1. Introduction :

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions.

Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile [1], du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble.

Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [2].

La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

2. Equation de Schrödinger à un électron :

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 :

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

Avec H l'Hamiltonien, ψ une fonction d'onde décrivant l'état du système et E son énergie totale. Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal.

L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

Lorsque la partie potentielle de l'hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps :

$$(T_n + U_{nn} + T_e + U_{ee} + U_{ne})\psi(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{K}_i\}) = E\psi(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{K}_i\}) \quad (\text{II-2})$$

Où l'on définit les termes comme suit le terme T_n est relatif à l'énergie cinétique des N noyaux des atomes de masse générique M_i , et de vecteur espace \mathbf{K}_i :

$$T_n = -\frac{\eta^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_{\mathbf{K}_i}^2}{M_i} \quad (\text{II-3})$$

- le terme T_e se rapporte à l'énergie cinétique des Ne électrons de masse m_e et de vecteur

$$\text{position } \mathbf{K}_i : T_e = -\frac{\eta^2}{2m_e} \sum_i^{Ne} \nabla_{\mathbf{K}_i}^2 \quad (\text{II-4})$$

- terme U_{nn} représente l'énergie potentielle de répulsion entre les différents noyaux :

$$U_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \langle j}^{N,N} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (\text{II-5})$$

- le terme U_{ne} est l'énergie potentielle d'attraction entre électrons et noyaux :

$$U_{ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{N,Ne} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{K}_j|} \quad (\text{II-6})$$

- le terme U_{ee} décrit l'énergie potentielle d'interaction entre électrons

$$U_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \langle j}^{Ne,Ne} \frac{e^2}{|\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j|} \quad (\text{II-7})$$

Compte tenu des équations précédentes, l'équation de Schrödinger (II-2) prend la forme :

$$\left(-\frac{\eta^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_{\mathbf{K}_i}^2}{M_i} - \frac{\eta^2}{2m_e} \sum_i^{Ne} \nabla_{\mathbf{K}_i}^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \langle j}^{N,N} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{N,Ne} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{K}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \langle j}^{Ne,Ne} \frac{e^2}{|\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j|} \right) \psi(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{K}_i\}) = E\psi(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{K}_i\}) \quad (\text{II-8})$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les Systèmes hydrogéoïdes, c'est à dire le fondamental.

On peut montrer dans ce cas que résoudre ce problème aux valeurs propres est complètement qui on voit bien que les seules différences formelles notables valent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnel approprié. entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

particulièrement ardue voire impossible dès lors que le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de **Born-Oppenheimer**.

2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer et l'équation de Schrödinger électronique :

La première approximation qui va être introduite est celle de **Born Oppenheimer** (approximation adiabatique) [3]. Cette approximation consiste à séparer les mouvements des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, par conséquent, ils se déplacent beaucoup plus lent que ces derniers.

Le mouvement des noyaux est considéré nul par rapport à celui des électrons, de ce fait le mouvement des électrons est dans un champ à noyaux fixes:

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r) \cdot \phi(R) \quad (\text{II-9})$$

Où, $\Psi(r, R)$ est la fonction d'onde totale à n électrons et N noyaux, $\Psi_e(r)$ la fonction d'onde électronique, et $\phi(R)$ est la fonction d'onde nucléaire qui décrit le mouvement des noyaux.

En négligeant le mouvement des noyaux par rapport au mouvement des électrons c'est-à-dire on tient compte que celui des électrons. Ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux est négligée, l'énergie potentiel noyaux-noyaux devient une constante et on peut la choisir comme la nouvelle origine des énergies.

Alors un nouveau Hamiltonien des électrons est défini comme suit:

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-10})$$

Dans ce cas l'équation de **Schrödinger** s'écrit sous la forme suivante:

$$H_e \cdot \Psi_e(R, r) = E_e(R) \cdot \Psi_e(R, r) \quad (\text{II-11})$$

Où, $\Psi_e(R, r)$ est la fonction d'onde électronique, H_e est l'hamiltonien électronique, avec:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2 - \sum_k \sum_v \frac{Z_v e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kl}} \quad (\text{II-12})$$

La résolution de l'équation de **Schrödinger** pour ce hamiltonien électronique mène à des fonctions d'ondes électroniques. Or une fonction d'onde électronique donnée dépend des coordonnées nucléaires, et on obtient donc des différentes fonctions d'ondes électroniques.

2.2 L'approximation de Hartree :

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

La difficulté à décrire les électrons en interaction, nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux [4-5]. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants.

La fonction d'onde à N électrons $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est séparable en un produit de fonctions D'ondes à un seul électron $\psi_i(r_i)$:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (\text{II-13})$$

Une solution à $H\psi = E\psi$ est donnée par tout état qui respecte la condition de stationnarité

$$\delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \quad (\text{II-14})$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext} + V_i \right) \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-15})$$

Dans ce qui suit les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{R} expriment respectivement les positions spatiales de l'électron et du noyau [6].

Dans l'équation ((I-15)) V_{ext} représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et V_i le potentiel moyen représentant la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état ψ_j

$$V_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{II-16})$$

Avec pour densité électronique au point \mathbf{r} :

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-17})$$

Il existe N_e équations de la forme (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $V_i(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires.

2.3 Approximation de Hartree-Fock :

En 1930, Fock a montré que la fonction d'onde de Hartree (II-13) viole le principe d'exclusion de Pauli qui requiert que le signe de ψ change lorsque deux de ses arguments sont interchangés [7-8]:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_{Ne}) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_{Ne}) \quad (\text{II-18})$$

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. Or, 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, appelée <<déterminant de Slater>> [9].

$$\psi(r_1 s_1, r_2 s_2, \dots, r_{Ne} s_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1 s_1) & \psi_1(r_2 s_2) & \dots & \psi_1(r_{Ne} s_{Ne}) \\ \psi_2(r_1 s_1) & \psi_2(r_2 s_2) & \dots & \psi_2(r_{Ne} s_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{Ne}(r_1 s_1) & \psi_{Ne}(r_2 s_2) & \dots & \psi_{Ne}(r_{Ne} s_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-19})$$

Où s représente le spin.

La fonction ψ donnée par l'équation (II-19) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{Ne} \int d^3r' \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \right) \psi_i(r) - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{Ne} \int d^3r' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i(r')}{|r-r'|} \psi_j(r) \delta_{s_i s_j} = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II-20})$$

Ces équations diffèrent des équations de Hartree (II-15) par un terme supplémentaire dans le membre de gauche, appelé terme d'échange. La complication introduite par le terme d'échange est considérable. Dans cette méthode, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Cette méthode prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres électrons, car l'électron est placé dans un champ moyen. Les méthodes avec interaction de configuration sont alors apparues, mais toutes ces méthodes dérivées de Hartree-Fock ne tiennent compte que d'une partie de l'énergie de corrélation et s'adressent à des petits systèmes car elles sont très coûteuses en temps de calculs. Pour les

molécules de taille plus importante ou pour les solides, les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) s'avèrent bien plus adaptées.

2.4 L'approximation de Thomas-Fermi:

Dans la théorie de **Thomas-Fermi** [10-11] toutes les contributions énergétiques dans l'hamiltonien du système, sont exprimées en fonction de la seule variable, la densité $\rho(r)$. En effet dans le cas d'un système sans spin, la densité $\rho(r)$ ne dépendra que de trois variables, alors que pour un système décrit par sa fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons cette fonction dépendrait de $3N$ variables (le cas de l'approximation de **Hartree-Fock**), d'où l'intérêt de l'utilisation de la densité $\rho(r)$.

1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de **Thomas et Fermi** en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'**Hohenberg et Kohn** en 1964 qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique [12].

1.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de **Hohenberg et Kohn** (1964). Qui s'applique à tout système de N_e électrons interagissant dans un potentiel externe v_{ext} et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré. Les deux théorèmes sont comme suit [13-14] :

Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

« L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $v_{ext}(r)$ donnée »

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme il suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-21})$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-22})$$

Avec $F_{HK} = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe vibrationnel » [15-16]

Ce deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental.

$$\text{La densité de particules de l'état fondamental vérifie : } E(\rho_0) = \min E(\rho). \quad (\text{II-23})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode vibrationnelle.

1.2. L'idée de Kohn et Sham :

En s'appuyant sur le fait que les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont valides quelque soit le système, Kohn et Sham ont eu l'idée, en 1965 [17], de considérer un système fictif de N_e électrons indépendants ($U_{ee} = 0$), dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N_e orbitales ψ_i des électrons, et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction. La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales ψ_i :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-24})$$

L'intérêt de l'introduction de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales ψ_i :

$$T_s(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-25}) \quad (\text{l'indice } s \text{ fait référence à single particule})$$

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

A partir de la densité (II-24), on peut définir la fonction elle relative à l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree) :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{II-26})$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par $E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + U_{ee}[\rho] - E_H[\rho]$. (II-27)

On notera que cette énergie d'échange et corrélation contient la partie de l'énergie cinétique du système d'électrons en interaction [18], que l'on avait négligé en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et corrélation, le théorème de **Hohenberg et Kohn** formule que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant la fonctionnelle

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{II-28})$$

Où la densité électronique est définie par l'équation (II-24).

1.3. Equations de Kohn et Sham :

Pour mener à bien le calcul de la minimisation de l'énergie totale, telle qu'elle est définie dans l'équation (II-28), **Kohn et Sham** ont appliqué le principe variationnel, non pas par rapport à $\rho(\mathbf{r})$, mais par rapport aux orbitales. Pourtant, les orbitales ne peuvent pas varier arbitrairement car elles doivent être orthonormales (car sinon la densité et l'énergie cinétique n'auraient pas la même forme). Il faut donc contraindre la fonction d'onde comme suit :

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (\text{II-29})$$

On définit alors la fonctionnelle : $\Omega = E[\rho] - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$, (II-30)

Où les coefficients ϵ_{ij} sont des multiplicateurs de Lagrange. Le minimum de $E[\rho]$ avec les contraintes ((I-29)) est ensuite donné par la solution :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \quad (\text{II-31})$$

Avec $V_{eff} = V_{ext} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ (II-32)

Comme le potentiel V_{eff} , appelé aussi potentiel de **Kohn-Sham**, est réel (c'est la dérivée fonctionnelle d'une énergie par une densité, qui sont toutes deux réelles), le hamiltonien

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

effectif de l'équation ((I-31)) est hermétique. Donc la matrice ε_{ij} est hermétique et on peut la diagonaliser. C'est ainsi que l'on obtient les fameuses équations de **Kohn-Sham** :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{II-33})$$

Dans les codes de calcul de structures électroniques reposant sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait donc en résolvant de façon autocohérente les équations de **Kohn-Sham** (II-33). Ce sont des équations de type **Schrödinger**, dont les solutions sont des orbitales monoélectroniques. Après résolution des équations (II-33), l'énergie totale du système dans son état fondamental est donnée par:

$$E_{GS} = \sum_i^{N_e} \varepsilon_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} d^3r \quad (\text{II-34})$$

La DFT est une théorie exacte dans la mesure où la densité qui minimise l'énergie totale (II-28) est aussi la densité du système de N_e électrons en interaction. Mais bien qu'exacte, à ce stade cette théorie est inutile car on ne sait pas exprimer le potentiel d'échange et de corrélation qui apparaît dans l'équation (II-32) sous la forme :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II-35})$$

1.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de **Kohn et Shama** 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 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. 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 types : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver dans un même état. 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.

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|\mathcal{F} - \mathcal{F}'|}$. 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 dans 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.

1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) [19-20], il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

-Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située en \mathcal{F} .

-La densité $\rho(\mathcal{F})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \mathcal{F} . Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\mathcal{F})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathcal{F})] = \int \rho(\mathcal{F}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathcal{F})] d^3\mathcal{F} \quad (\text{II-36})$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathcal{F})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathcal{F})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\mathcal{F})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathcal{F}) = \frac{\delta(\rho(\mathcal{F}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathcal{F})])}{\delta\rho(\mathcal{F})} \quad (\text{II-37})$$

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ est purement locale. Cette énergie est composée de deux termes :

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-38})$$

Où: $\varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de Dirac-Fermie définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -0.4581/r_s \quad (\text{II-39})$$

En unités atomiques où le paramètre r_s est appelé rayon de la sphère de Wigner (quelques fois appelé rayon de Seitz) avec $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$.

Le paramètre r_s correspond physiquement au rayon d'une sphère qui englobe une seule unité de charge électronique. Il est généralement admis dans la littérature d'utiliser le paramètre r_s plutôt que ρ pour décrire l'énergie de corrélation.

La partie corrélation a été estimée en premier par **Wigner** comme :

$$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II-40})$$

D'autre part, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres de densité uniforme a été modélisée dans une simulation Monte Carlo par **Ceperlyet Alder**, et a été paramétrisée par **Perdew et Zunger** par[21] :

$$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad \text{Où } r_s > 1 \quad (\text{II-41})$$

$$\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -0.0480 + 0.031 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s \quad \text{Où } r_s < 1 \quad (\text{II-42})$$

D'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène parmi elles figurent entre autres celles de **Kohn et Sham**, **Hedin et Lundqvist** et celle de **Perdew et Wang**.

2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans ces dernières années, l'approximation de la densité locale (LDA) utilisée dans les calculs de la DFT est de plus en plus remplacée par la GGA. Cette approximation a été

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

développé en vue d'améliorer la qualité des résultats de la LDA et de remédier à certaines anomalies obtenues par la LDA dans certains cas, où il y'avait contradiction avec l'expérimental.

Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

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

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(\mathcal{F})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathcal{F})] = \int \rho(\mathcal{F}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathcal{F}), |\nabla\rho(\mathcal{F})|] d^3\mathcal{F} \quad (\text{II-43})$$

où $\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathcal{F}), |\nabla\rho(\mathcal{F})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

La GGA est donné par différentes paramétrisations, nous pouvons citer entre autres celle de Perdew et Wang(1992) [22-23], et Perdew et al(1996) [24-25]. Des séries de tests sur différents systèmes ont montré des résultats prometteurs.

1. Procédure d'autocohérence de calcul du potentiel :

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique autocohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocohérente (Self-consistent Field). La procédure ha Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure dés ordonnée si l'on a des positions atomiques). Pour chaque type d'atome du système étudié, on détermine une densité de charge par un calcul atomique. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle ρ_{in} , qui devient le point de départ du cycle d'autocohérence [26].

Le cycle d'autocohérence se déroule alors comme suit. A partir de ρ_{in} , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

dans les équations de **Kohn-Sham** (II-33), que l'on résout par une technique de diagonalisation de système d'équations aux valeurs propres.

Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les fameuses orbitales ψ_i de **Kohn et Sham**, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique ρ_{out} (II-24). On compare ensuite ρ_{out} à ρ_{in} . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau ρ_{in} en mélangeant ρ_{in} et ρ_{out} et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n, \quad (\text{II-44})$$

Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où α est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand ρ_{out} est égal à ρ_{in} . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

NB: Lorsqu'on dit que le potentiel n'est pas autocohérent, cela signifie que le calcul s'arrête à la première itération.

Bitu elle est décrite sur le schéma de la figure dessue.

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

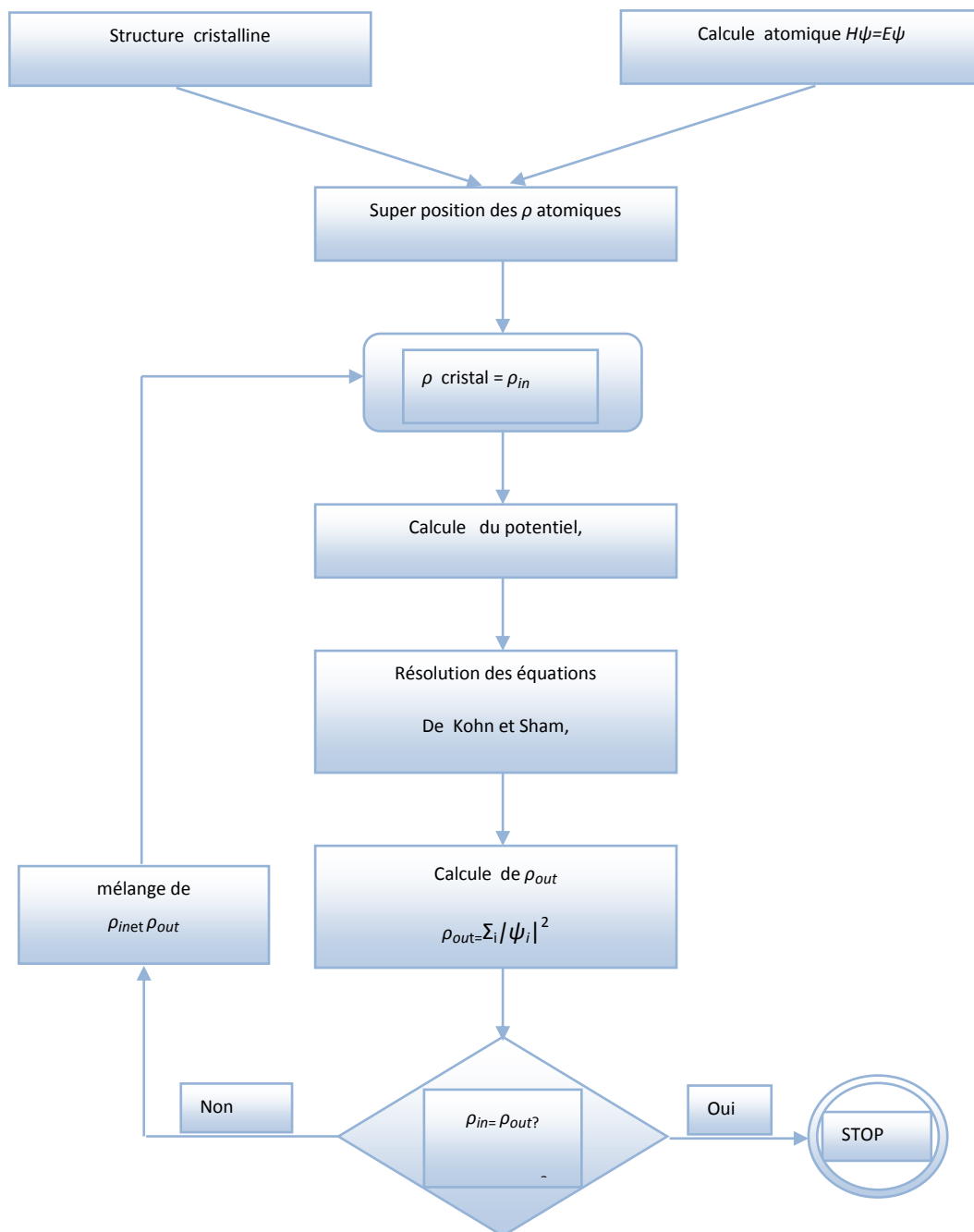


Figure 16: Schéma générale de la procédure d'autocoherence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

5. Conclusions :

Nous avons présentée dans ce chapitre les notions de base de la théorie DFT, à savoir les théorèmes d'Hohenberg et Khon et l'approche de Khon Sham, ainsi que les approximations LDA et GGA et leurs différentes version, revient à La résolution de l'équation de Schrödinger correspondant à n électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif qui peuvent être utilisées pour la détermination de l'énergie d'échange-corrélation. Puisqu'elle inclut la densité électronique locale, le gradient et le gradient du second ordre, les simplifications d'ordre numérique que se doit de maîtriser l'utilisateur d'un code de calcul ab-initio, la version est fréquemment utilisée pour traiter les propriétés structurelles des molécules.

Les Références :

- [1]: H. Razafinjanahary, "Etude théorique de propriétés électronique de molécules inorganiques", Thèse, Lyon, (1995).
- [2]: W. Koch, M.C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", Wiley-VCH, Weinheim, (2000).
- [3]: M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann.Phys.84, 457, (1927).
- [4]: D.R. Hartree, Proc.Camb.Phil.Soc.24, 89, 11,426(1928).
- [5]: D.R. Hartree, The calculation of atomic structure, Wiley, New York, (1957).
- [6]: C.C. Tannoudji, B. Diu, F. Lalœ, Mécanique quantique II, Hermann (1986).
- [7]: D.R. Hartree and W. Hartree, Proc. Roy. Soc. (London) A154, 588, (1936).
- [8]: C. Ngö et H. Ngö Introduction à la physique quantique, Dunod, (2005).
- [9]: J. Slater, Phys. Rev, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).
- [10]: L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [11]: E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [12]: P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [13]: W. Kohn, Rev. Mod. Phys, 71, 1253 (1999).
- [14]: D. Singh, Planes waves, pseudopotentials and the LAPW méthode (1994).
- [15]: X. Blace, DFT-Les fondements, Ecole SEMAT (2000).
- [16]: F. Bohr, Calcul théorique de spectres de l'absorption X avec l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT), Thèse, Nancy, (1993).
- [17]: W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [18]: N. Hadjisavvas and A. Theophilou. Rigorous formulation of the Kohn and Sham theory. Phys. Rev. A, 30:2183-2189, (1984).
- [19]: J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [20]: R.M. Dreizler and J. da Providencia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [21]: A. Zunger and A.J. Freeman, Phys. Rev. B, 16, 2901 (1977).
- [22]: J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671 (1992).
- [23]: J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [23]: J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [24]: J.P. Perdew in "Electronic Structure of Solids", Academic Verlag, Berlin, 11 (1991).

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

[25]: F Tran and P Blaha, Phys Rev.102, 226401 (2009).

[26]:E.Wimmer,Computational materials design : a perspective for atomistic approaches,J.Computer-Aided Materials Design, Vol.1,(1993)

Partie II: La méthode des Ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

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 disposition 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) utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) et la méthode de la fonction de Green de **Korringa, Kohn et Rostoker (KKR)** applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par **Andersen**, est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par **Slater [1]**.

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces.

Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère "muffin-tin" MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW "full-potential LAPW". Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

3. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article, proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW:Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin.

Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions: des sphères appelées «Muffin-Tin» (I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α et régions interstitielles (II) (l'espace vide) (figure (II-1)). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle.

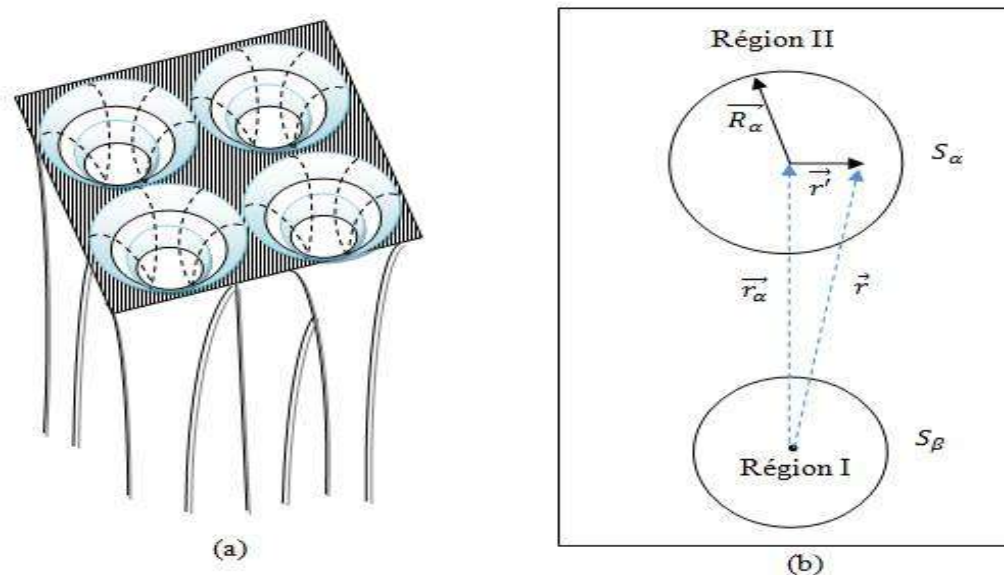


Figure 17: représentation de la partition de l'espace suivant la méthode APW

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

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

R_α 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 Y_{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:

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère[2], comme le montre l'équation de **Schrödinger** suivante :

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

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

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation précédente et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.5})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .

Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l .

En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) 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.

La méthode APW ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [3] et par Andersen.

La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $U'_l(r)$ par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW

3.1 Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_l(r)$ et de leurs dérivées $U_l'Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $U_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.6})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U_l' assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPWs*) de la méthode *FP-LAPW* :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \left(\sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) \right) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $U_l'(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions Lapis sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs.

Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée U_l' et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.8})$$

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

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$.

Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_1 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 FP-LAPW.

Takeda et Kubler [4] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [5-6] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon couplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

3.2 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Pour de meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi que dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement. On constate rapidement que si le paramètre E_l est égal à la valeur ε nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Le calcul de l'énergie totale d'un système pour plusieurs valeurs du paramètre d'énergie E_l , et le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre E_l , en choisissant la valeur de l'énergie la plus basse.

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $[U(r)Y_{lm}(r)]$ et $[U(r)Y_{lm}(r)]$ aux états du cœur n'est pas satisfaite lorsque ces états n'ont pas le même moment angulaire l , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est très liée au choix de E_l .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW engendre la naissance des faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes. Si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

3.3 Détermination des fonctions de base :

La méthode FP-LAPW utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées avec un paramètre d'énergie E_l et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

- 1- La détermination des fonctions radiales $U_{lm}(r)$ et $U_{lm}(r)$.
- 2- La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} .

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

3.3.1 Les fonctions radiales relativistes :

Dans la méthode FP-LAPW les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle, puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace k . Donc les modifications sont introduites seulement dans les sphères muffin-tin, et par conséquent les fonctions radiales sont les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (II-7) et par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Koellin et Harmon [7] (voir aussi Rosicky [8], Wood et Boring[9], Takeda [10], Macdonald et al. [11] ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

3.3.2 Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$. La condition aux limites $U_l(r_0) = 0$ ayant été appliquée.

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

U_l : est une solution homogène de l'équation inhomogène, cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW, Avec ce choix, la norme de $U_l(r)$, $\|U_l\|$ soit indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen quand : $\|U_l\| |E_l - E| < 1$

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

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme du dérivé de $U_l(r)$.

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [12]

1.1 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n \cdot r \quad (\text{II-52}) \quad \text{Avec } k_n = k + K_n \quad (\text{II-9})$$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les

$$\text{sphères MT.} \quad \phi(k_n) = \sum \left[A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l) \right] Y_{lm}(r) \quad (\text{II-10})$$

Dans l'équation ((II-9)), Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, et k_n un vecteur du réseau réciproque l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire.

La condition aux limites à la surface de la sphère de MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = 4\pi \Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II-11})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n)$$

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - \left(\frac{d \dot{U}_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{d U_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d \dot{U}_l}{dr} \right) \right]}$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II-12})$$

$$b_l(k_n) = \frac{\left(\frac{d U_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - U_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{d U_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d \dot{U}_l}{dr} \right) \right]}$$

Et l'équation (II-12) devient : $A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n)$

$$a_l(k_n) = \left[\dot{U}_l j_l'(n) - \dot{U}_l' j_l(n) \right]$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{II-13})$$

$$b_l(k_n) = \left[U_l' j_l(n) - U_l j_l'(n) \right]$$

où $j_l(k_n R_\alpha)$ est remplacé par $i_l(n)$. Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW

1.2 Détermination des potentiels :

1.2.1 La résolution de l'équation de Poisson :

Le potentiel utilisé dans les équations de Kohn-Sham comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_C(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ($V_H(r)$) et du potentiel nucléaire. $V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) : $\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r)$ (II-14)

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « *pseudo-charge* » due à Hamann [13] et Weinert [14] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II-15})$$

et les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel j_l

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-16})$$

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r-r_\alpha) \quad (\text{II-17})$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_C(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-18})$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de ((II-17)).

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (\text{II-19})$$

$$\text{Soit } K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II-20})$$

$$\text{Donc } V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II-21})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II-22})$$

Où les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

1.2.2 Potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (II-3). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [15-16] et Mattheiss [17] a utilisé la formule de Wigner [18] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})} \right] \quad (\text{II-23})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

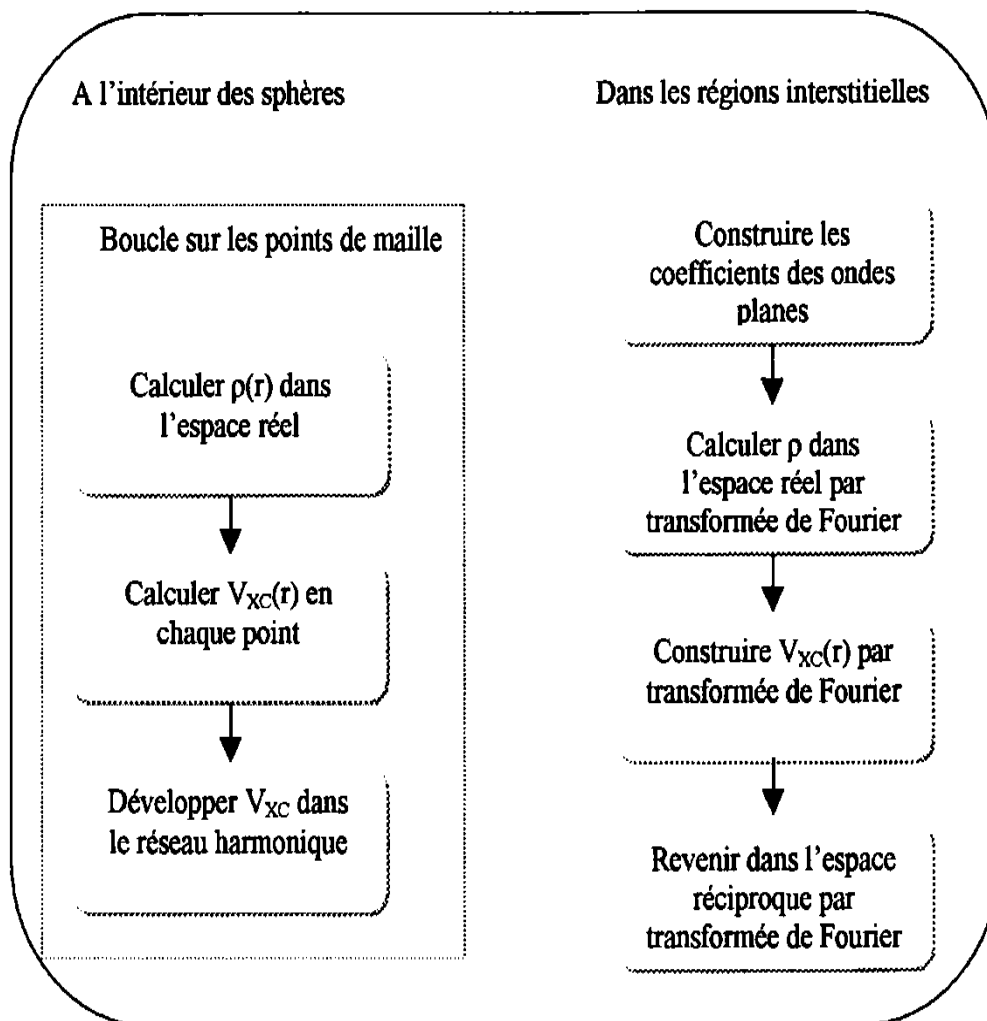


Figure 18: calcul potentiel d'échange et de corrélation

1.1.1 Les équations variationnelles :

La méthode variationnelle [18] utilise la solution la plus générale des orbitales de Kohn-Sham :

$$\psi = \sum_G C_G \phi_G(k_G) \quad (\text{II-24})$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères de MT. L'équation :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (\text{II-25})$$

revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice, $S_{GG'}$ et $H_{GG'}$ (recouvrement et hamiltonien) sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-26})$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-27})$$

où

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II-28})$$

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II-29})$$

Dans l'expression de $S_{GG'}$, les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique.

Dans l'expression de $H_{GG'}$, le premier terme représente les régions interstitielles où Test l'opérateur énergie cinétique et $\Theta(r)$ une fonction échelon dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur des sphères et égale à un dans les zones interstitielles. Le second terme est la somme de l'hamiltonien H et d'un potentiel non sphérique V_{NS} .

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW se transforment comme des ondes planes. Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix, H et S deviennent des matrices symétriques réelles.

1.2 Le code Wien2k :

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwarz et Luitz [19]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [20-21], les systèmes supraconducteurs à haute température [22], les minéraux [23], les surfaces des métaux de transition [24], les oxydes non ferromagnétique [25] et même les molécules [26].

Wien2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le CSHELL SCRIPT.

L'obtention des propriétés physiques d'un matériau donné avec Wien2k nécessite trois grandes étapes de calcul, que nous allons détailler dans cette section : l'initialisation, le calcul autocohérent de la densité et finalement le calcul des propriétés physiques. L'organisation des programmes intervenant dans les deux premières étapes est représentée sur la figure (II-2).

1.2.1 Initialisation :

Après avoir rentré dans un fichier de données la structure du cristal étudié, l'étape d'initialisation fait intervenir cinq programmes qui s'exécutent successivement. Elle permet de réunir l'ensemble des données nécessaires au calcul autocohérent :

NN : retourne, pour chaque atome non équivalent, la liste de ses premiers voisins, leur position et leur distance par rapport à l'atome central. Il permet ainsi de déterminer les rayons de sphères muffin-tin pour les différentes espèces atomiques.

LSTART : effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différentes espèces présentes et génère les densités atomiques utilisées ensuite par DSTART. Il est nécessaire de lui donner deux paramètres d'entrée caractérisant le type de fonctionnelle d'échange corrélation et l'énergie de coupure séparant les états de cœur des états de valence. Ce programme permet de vérifier si les états qui seront traités en cœur au cours du calcul

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

autocohérent de la densité sont bien contenus dans la sphère muffin-tin. Il détermine par ailleurs la façon dont seront décrits les états de valence.

SYMMETRY: détermine les opérations de symétrie du groupe d'espace du cristal ainsi que le groupe ponctuel correspondant à chacun des sites atomiques.

KGEN : génère la grille de points k dans la partie irréductible de la première zone de BRILLOUIN.

DSTART : génère la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques.

1.2.2 Calcul autocohérent :

Au cours du cycle autocohérent, sont effectués séparément et de façon hiérarchique. Ainsi, chaque cycle se décompose selon les étapes suivantes :

LAPW0 : calcul le potentiel total par sommation du potentiel de **HARTREE**, obtenu par résolution de l'équation de **POISSON**, et du potentiel d'échange-corrélation obtenu à l'aide de l'approximation GGA ou LDA.

LAPW1 : calcul les coefficients matriciels de l'hamiltonien dans la base LAPW et la matrice de recouvrement de cette base, puis détermine les vecteurs et valeurs propres par diagonalisation.

LAPW2 : détermine le niveau de **FERMI** et calcul la densité des électrons de valence.

LCORE : effectue le calcul relativiste des états de coeur, à l'intérieur des sphères muffin-tin, en ne conservant que la partie à symétrie sphérique du potentiel.

MIXER : calcule la nouvelle densité électronique en additionnant les densités de coeur et de valence. Celle-ci ne sert pas directement de densité d'entrée pour le cycle suivant, elle est mélangée avec les densités des cycles précédents selon un schéma plus ou moins complexe.

La méthode la plus simple, due à **PRATT [27]**, consiste en l'utilisation d'une combinaison linéaire de la nouvelle densité avec la densité précédente :

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

$$\rho_{new}(r) = (1 - \alpha)\rho_{old}(r) + \alpha(\rho_c(r) + \rho_v(r)) \quad ((II-24))$$

α étant le paramètre de mélange.

Comme nous l'avons déjà précisé, l'autocohérence est atteinte lorsque la nouvelle densité, issue du cycle, est semblable à la densité d'entrée.

1.2.3 Calcul des propriétés :

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

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

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bande en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

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

En résumé, un certain nombre de paramètres fondamentaux conditionnent le type et la précision du calcul autocohérent, que nous détaillerons dans les chapitres suivants pour chacun des calculs effectués :

- les rayons de sphères muffin-tin qui déterminent la taille relative des régions dans les quelles les décompositions en ondes planes ou en ondes sphériques sont utilisés. Un certain nombre de conditions doivent être respectées lors de la détermination de ces rayons :
 - les sphères muffin-tin ne doivent pas se recouvrir. Ceci est facilement vérifiable grâce au programme NN.
 - les rayons des sphères correspondant aux différents atomes ne doivent pas être trop différents entre eux afin d'éviter l'apparition de 'bandes fantômes';
 - les rayons doivent être définis de telle sorte que les fonctions d'onde de cœur soient strictement localisées dans les sphères.

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

- le paramètre RK_{\max} est le produit du rayon de la plus petite sphère muffin-tin par la norme du plus grand vecteur d'onde intervenant dans la décomposition en ondes planes des fonctions d'onde ($K_{2\max}$ est l'équivalent du cutoff utilisé dans les calculs en ondes planes et Pseudo potentiels). Cette quantité va naturellement déterminer la taille de la base utilisée et donc la taille des matrices à diagonaliser, qui est égale à la somme du nombre d'ondes planes et du nombre d'orbitales locales.

- la paramètre $\max l$ qui correspond au moment angulaire maximum intervenant dans la décomposition des fonctions d'ondes dans la sphère de muffin-tin sur la base des harmoniques sphériques.

- le type de fonctionnelle d'échange-corrélation.

- le nombre de points k . Le nombre minimum de points k dans la première zone de BRILLOUIN, requis pour assurer la convergence de la densité d'états totale, a été retenue.

Chapitre 2 : Méthodes de calculs

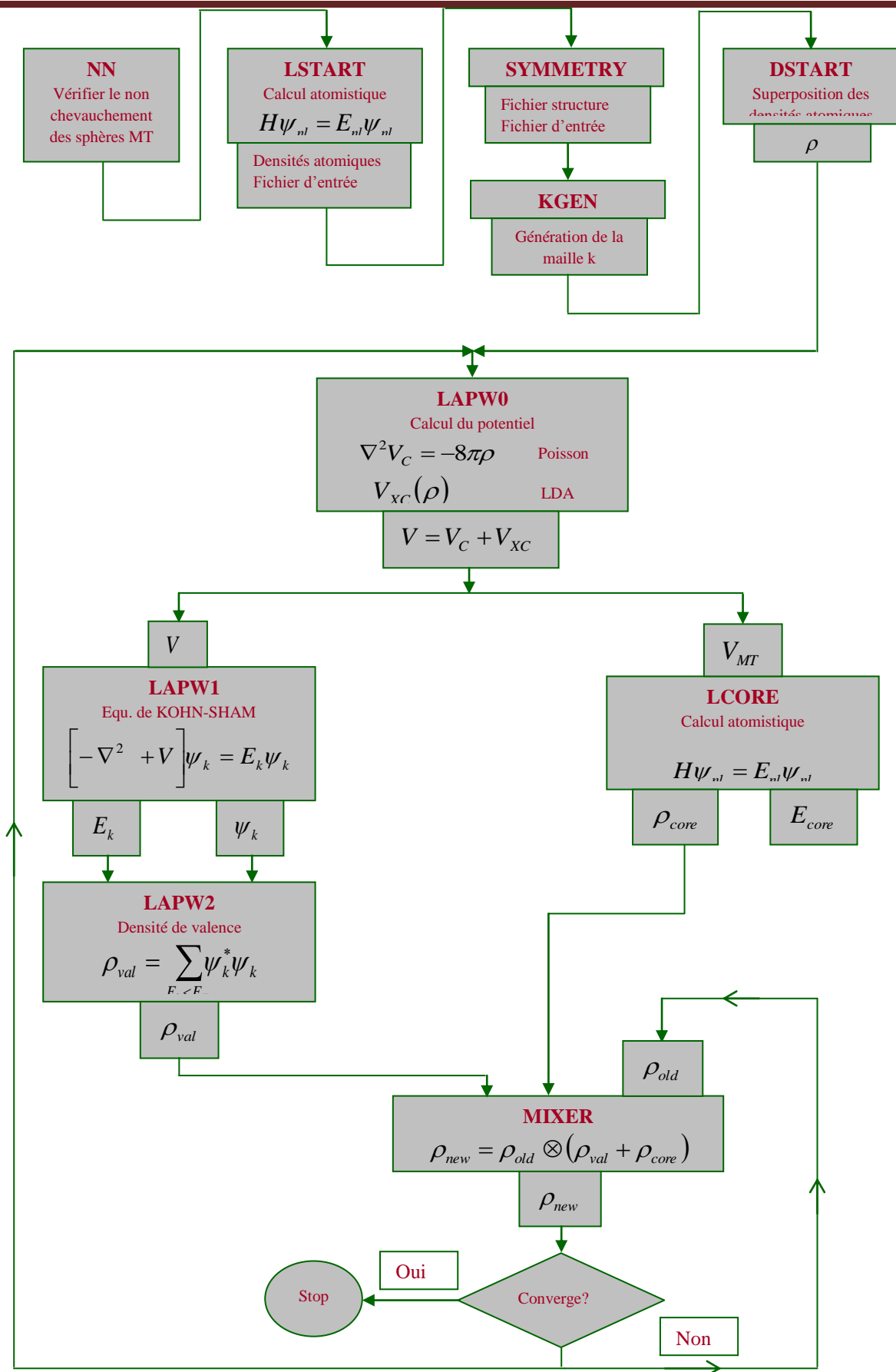


Figure 19: Organisation des programmes dans Wien2k

Les Références:

- [1]: J. C.Slater,Phys.Rev.51,846 (1937).
- [2]: O. K. Andersen, Phys.Rev.B 12,3060 (1975).
- [3]: D. Koelling and G. O.Abrman,J.Phys.F 5, 2041 (1975).
- [4]: T. Takeda and J. Kubler,J.Phys.F 5,661 (1979).
- [5]: D. Singh, Phys.Rev.B 44,6388 (1991).
- [6]: D. J. Singh,Phys.Rev.B 44,7451(1991).
- [7]: D.D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10,3107 (1977).
- [8]: F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9, 2971 (1976).
- [9]: J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18, 2701 (1978).
- [10]: T. Takeda, J. Phys. F 9, 81 5 (1979).
- [11]: A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13,2675 (1980).
- [12]: S. Goedecker, Phys. Rev. B 47,9881 (1993).
- [13]: D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42,662 (1979).
- [14]: M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [15]: R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [16]: A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [17]: L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [18]: W. Kohn, Phys. Rev. 74, 1763 (1948).
- [19]: P. Blaha and K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97 (Technical University, Vienna, 1997).
- [20]: P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [21]: P. Dufek, P. Blaha and K. Scharz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [22]: K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [23]: B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [24]: B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [25]: 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).
- [26]: B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, Comp. Phys. Commun 94, 31 (1996).
- [27]: PRATT, G.W.. Wave function and energy levels for Cu^+ as found by the slater approximation to the Hartree-Fock equations Phys. Rev., 1952, Vol. 88, pp.1

Chapitre 2 :Méthodes de calculs

Chapitre 3

Résultats et Discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

1. Introduction :

Ce chapitre traite les différents résultats obtenus, concernant les propriétés structurales électroniques, optiques des pérovskites CsPbM_3 ($M=\text{Cl}, \text{Br}$).

La compréhension profonde des propriétés électroniques, optiques des matériaux exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique c'est-à-dire connaître la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la détermination des propriétés structurales est une première étape, très importante, pour avoir plus d'informations, du point de vue microscopique, sur les propriétés du matériau à étudier et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques

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 la densité.

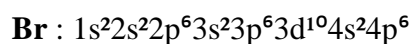
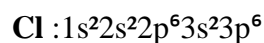
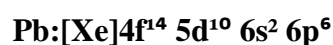
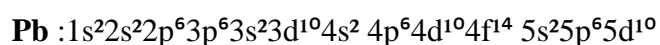
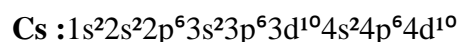
Cette partie sera donc consacrée à l'interprétation de nos résultats ainsi qu'à leur comparaison avec certains travaux théoriques disponibles dans la littérature.

2. Détails de calculs :

Dans ce travail, les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [1][2][3] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) implémenté dans le code **WIEN2k** [4]. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation de la densité locale (*LDA*) [5] et par l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) [6]. Dans cette méthode l'espace est divisé en sphères muffin-tin (*MT*) qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques et en série de *Fourier* dans la région interstitielle. Dans ce travail les ondes planes sont limitées à R_{MT} . $K_{max} = 7$ (ou R_{MT} est le plus petit rayon des sphères *MT* et k_{max} est le maximum du vecteur d'onde K) et le développement des fonctions d'ondes se fait jusqu'à $l_{max}=10$ à l'intérieur des sphères muffin-tin.

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

Les configurations électroniques pour les composés **CsPbCl₃** et **CsPbBr₃**



Pour l'intégration on a utilisé une maille de $10 \times 10 \times 10$ points k dans la première zone de Brillouin. Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin (R_{MT}) des atomes Cs, Pb, Cl et Br sont **2.5**, **1.8**, **1.6 Å** et **1.5 Å** dans les composé CsPbCl₃ et CsPbBr₃, respectivement.

	Nombres de points k	RMT (a)			
		Cs	Pb	Cl	Br
CsPbCl ₃	56	2.5	1.8	1.6	
CsPbBr ₃	56	2.5	1.8		1.5

Tableau 4 : Les rayons muffin-tin RMT et le nombre des points k spéciaux utilisées pour les deux matériaux.

2.1 Propriétés structurales :

Les composés **CsPbCl₃** et **CsPbBr₃** appartiennent à la famille pérovskite de type **ABM₃**, avec A et B des métaux appartenant aux groupe I et XIV, respectivement. Les deux composés sont des pérovskites cubiques qui cristallisent dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Les atomes **A** (Cs) occupe la position 1a (0, 0,0) de coordinence 12, les atomes **B(Pb)** la position 1b (0.5, 0.5, 0.5) de coordinence 6 et les atomes M (**Cl**, **Br**) les positions 3c (0.5, 0,0) qui sont les centres des faces. **Figure 3.1.**

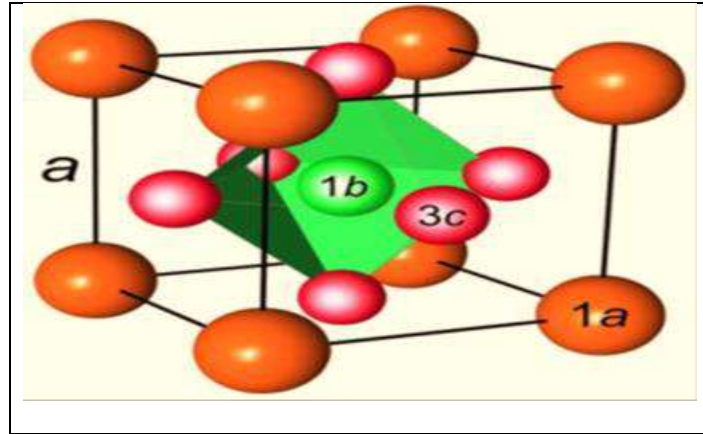


Figure 20: Maille cubique d'une structure pérovskite de la forme ABX3

Les paramètres structuraux à l'équilibre, des composés **CsPbCl₃** et **CsPbBr₃** 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 [7] donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left[\left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right\}^2 B' + \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right\} \{ 6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \} \right] \quad \text{III.1}$$

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 : $B = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right) T$

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 .

$$B = V \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial V^2} \quad \text{III.2}$$

Les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés sont représentées par les (**Figures 3.2/a ; b**). Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, sont illustrés dans le **Tableau 3.2**. Afin de confronter nos résultats avec d'autres travaux, nous avons reportés les résultats théoriques disponibles dans la littérature relative aux deux composés :

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

	Paramètre de réseau a (Å)	B ₀	B' ₀	Les références
CsPbCl ₃	5.74	21.49	4.57	^a Nos calculs
	5.523	29.51	4.74	^b Nos calculs
	5.49	31.07	-----	^c Autre travail
CsPbBr ₃	6.00	18.42	4.78	^a Nos calculs
	5.77	25.12	4.55	^b Nos calculs
	5.74	27.7	-----	^c Autre travail

^a GGA , ^b LDA , ^c Calculs théoriques [8]

Tableau 5 : Le paramètre du réseau a, le module de compressibilité B et sa dérivée B' pour les composés CsPbCl₃ et CsPbBr₃ comparés à d'autres résultats théoriques en utilisant GGA et LDA.

Il n'existe pas de travaux expérimentaux sur les propriétés structurales des composés pérovskites cubiques **CsPbCl₃** et **CsPbBr₃**.

Notons que nos valeurs du module de compressibilité sont considérablement proches des données théoriques, cet accord s'explique par l'utilisation de la même approche de calcul. Nous remarquons aussi que les modules de compressibilité des deux composés sont assez similaires.

Globalement, nos résultats sont en bonne concordance avec les résultats théoriques.

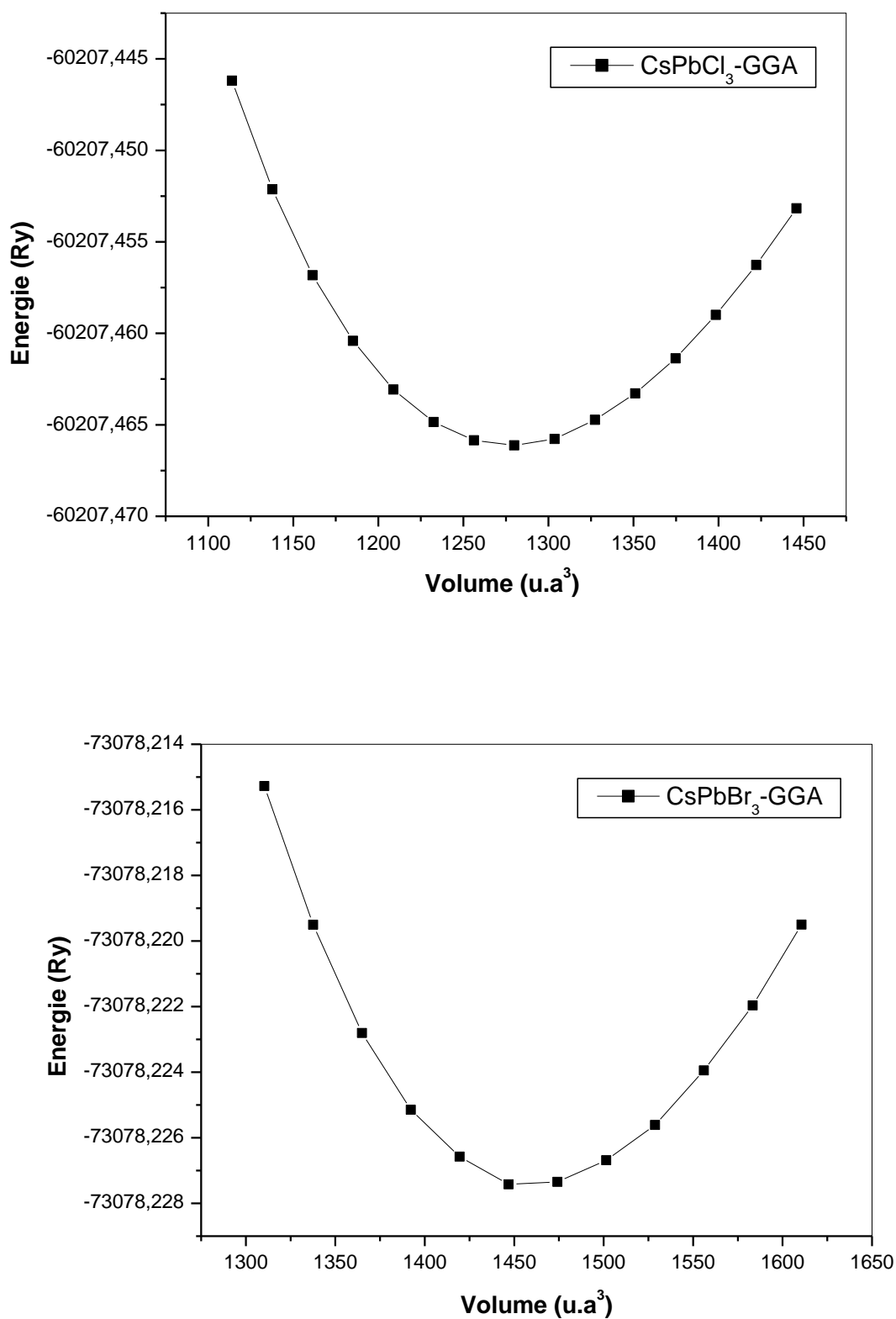


Figure 11: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés CsPbCl₃ et CsPbBr₃ en utilisant la GGA

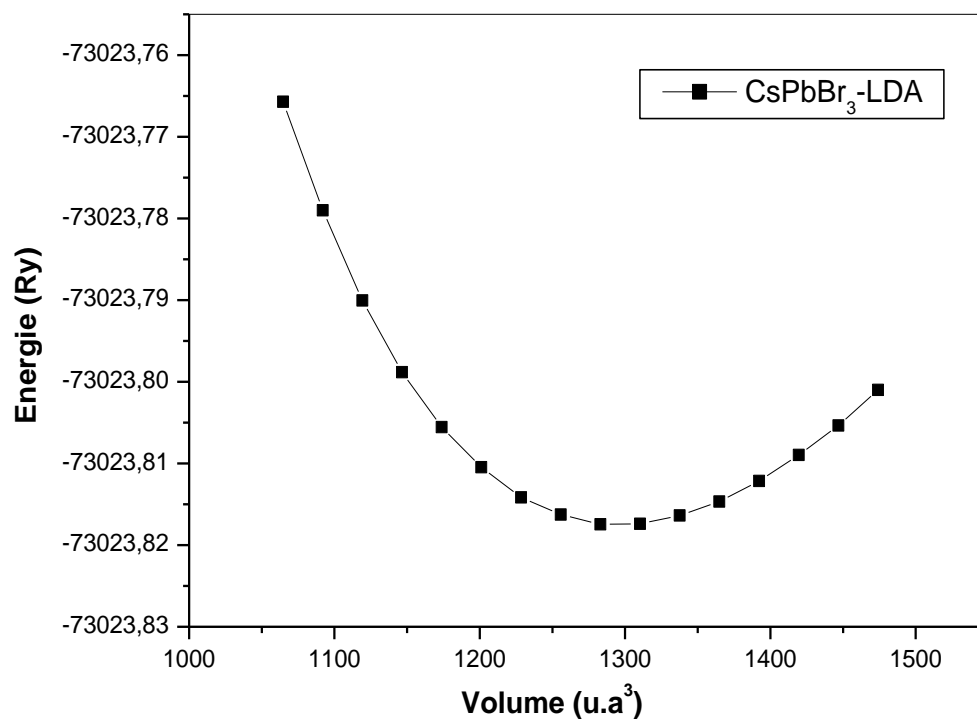
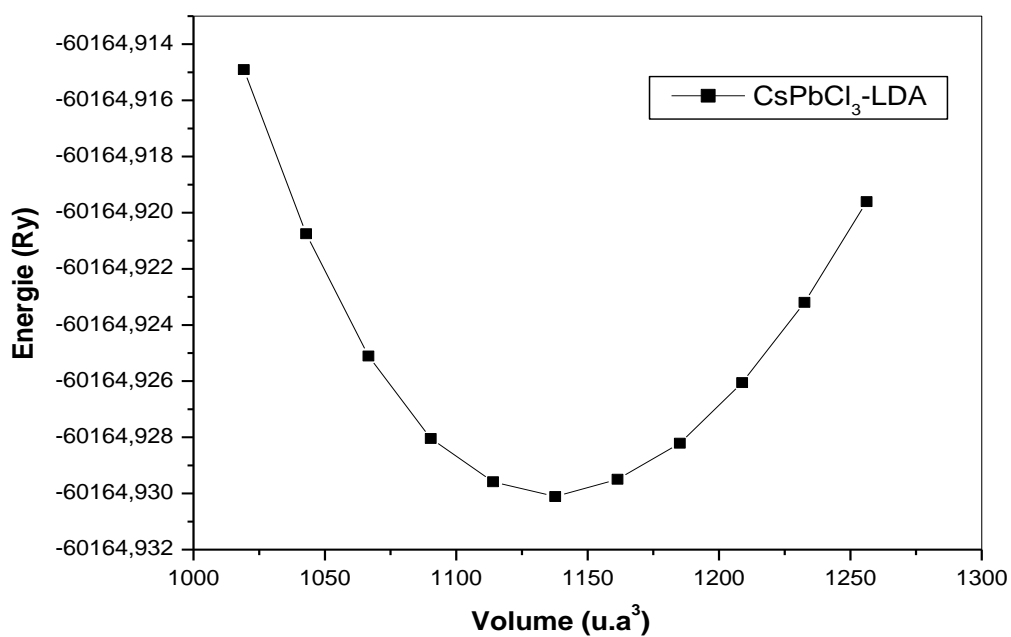


Figure 22: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux composés CsPbCl₃ et CsPbBr₃ en utilisant LDA

2.2 Propriétés électroniques :

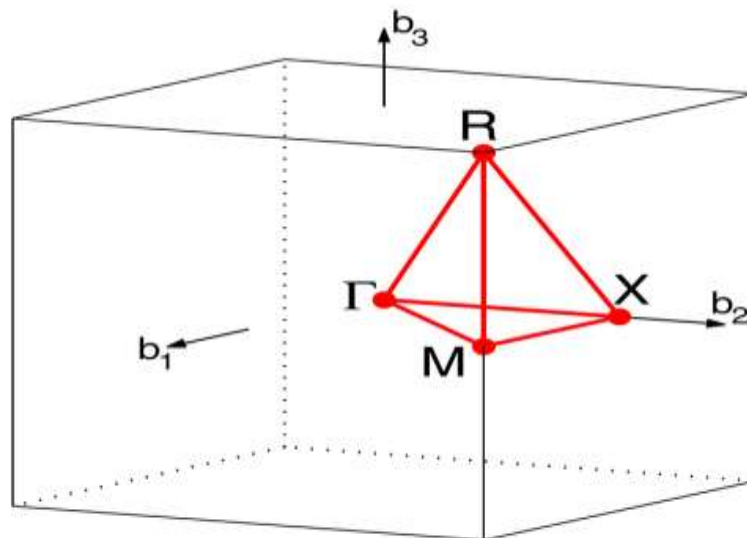
La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique, la densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS) et la densité de charge électronique qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ces matériaux en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique et par conséquent le transfert de Charge entre les atomes.

2.2.1 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.

Pour les pérovskites **CsPbBr₃** et **CsPbCl₃**, Le calcul des structures de bandes s'effectue dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie représentées par la (**Figure 3.4**). On a utilisé les points de plus haute symétrie suivante :

Γ (0.0.0), **X** (1.0.0), **M** (1.1.0) et **R** (1.1.1), ils sont exprimés en unité π/a .



CUB path: Γ -X-M- Γ -R-X|M-R

[Setyawan & Curtarolo, DOI: 10.1016/j.commat.2010.05.010]

Figure 23: Première zone de Brillouin pour une structure cubique

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

Le calcul des structures de bandes des composés **CsPbCl₃** et **CsPbBr₃** a été réalisé par la méthode FP-LAPW en se basant sur l'approximation GGA. Nous ne présentons donc que les courbes obtenues par l'approximation GGA (**Figure 3.5**).

Nous constatons que les deux composés **CsPbCl₃** et **CsPbBr₃** présentent un gap direct (R-R) : le maximum de la bande de valence se situe au point de haute symétrie (R) et le minimum de la bande de conduction se situe au point de haute symétrie (R).

La valeur du gap a été calculée à l'aide d'approximation GGA, elle vaut respectivement : 2.21 eV pour le composé **CsPbCl₃**, 2.17 eV pour le composé **CsPbBr₃**.

On remarque que ces composés présentent un large gap énergétique (R- R).

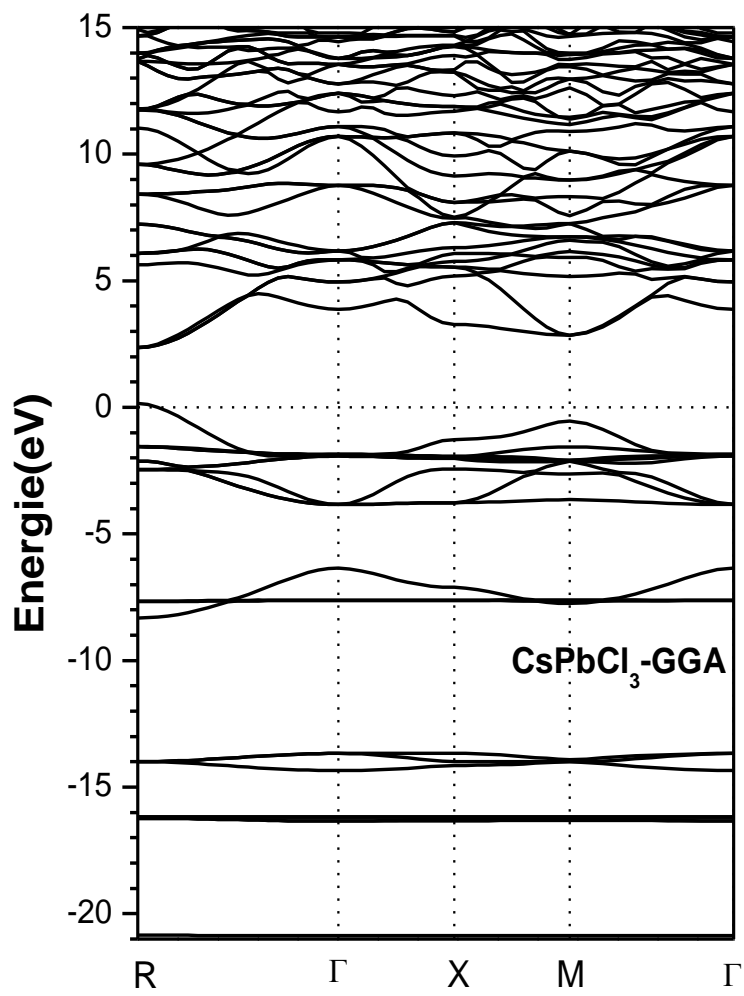
Tous les résultats des gaps d'énergie obtenus à partir de GGA sont regroupés dans le tableau (**Tableau 3.3**) et comparés avec d'autres calculs théoriques :

Gaps énergétiques (eV)					
	$E\Gamma\Gamma$	EXX	EMM	ERR	
CsPbCl₃	4.31	4.55	3.39	2.21	^a Nos calculs
	5.5	4.6	3.2	1.8	^c Autre travail
CsPbBr₃	4.21	4.32	3.1	2.17	^a Nos calculs
	5.05	4.5	3.05	1.6	^c Autre travail

^a calculs GGA

^c calculs théorique (Autre travail)

Tableau 6 : Calcul l'énergie du gap aux points de haute symétrie pour les composés CsPbCl₃ et CsPbBr₃, les énergies en eV.



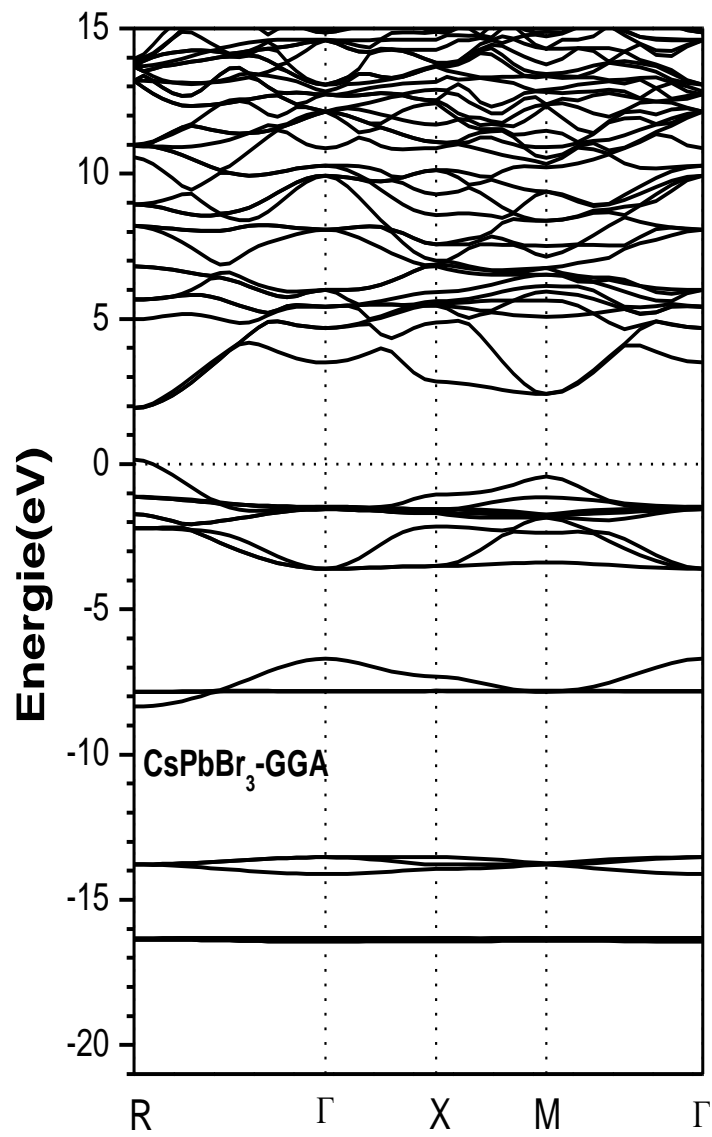
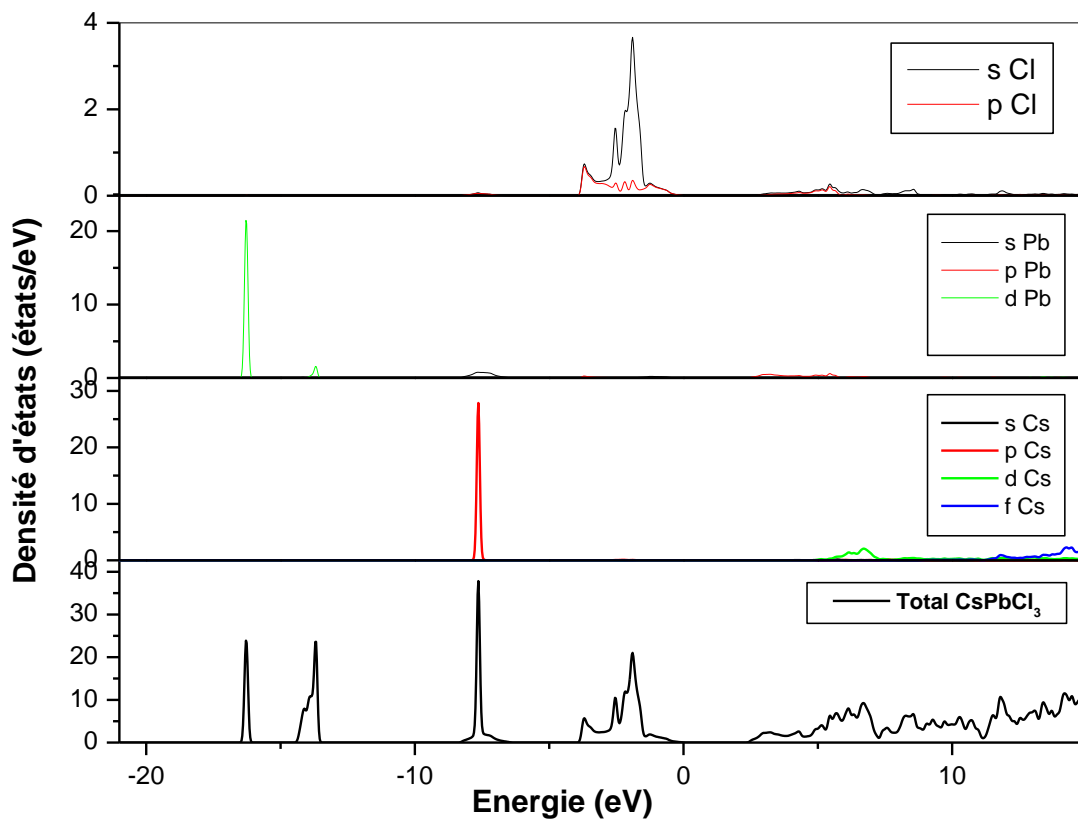


Figure 24: Les structures de bandes des composés CsPbCl₃ et CsPbBr₃ en utilisant GGA

2.2.2 Densité des états :

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseignent sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région.



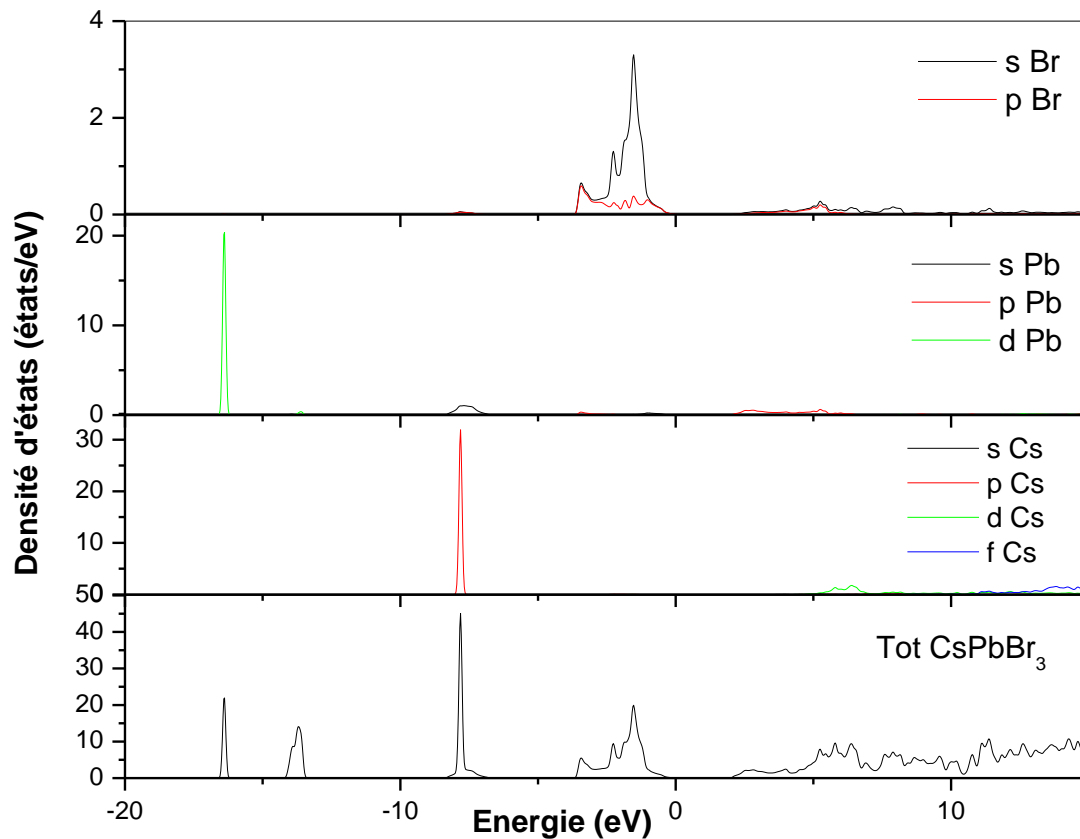


Figure 25: Les densités d'états totales et partielles des composés CsPbCl₃ et CsPbBr₃ obtenues par l'approximation GGA

Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies.

Cette figure, montrent clairement l'existence de quatre régions distinctes séparées par le gap énergétique de chaque composé :

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

La première région est localisée à environ [0 eV, - 3 eV] elle est composée principalement par les états **s** de l'atome **Cl et Br**, avec une petite contribution des états **p** des mêmes atomes dans les composés CsPbCl₃ et CsPbBr₃, respectivement.

La seconde région comprise entre [-16 eV,-16,5 eV] est dominée par les états **5d** de l'atome **Pb**.

La troisième bande comprise entre [-7eV,-8] est constituée par les états **4P** de l'atome **Cs**, un pic d'une bande de conduction varie entre [12,3 eV,15 eV] dominé par les états **f** de le même atome.

2.2.3 Les densités de charge électroniques :

La distribution de la densité de charge dans un cristal est un aspect important de la structure électronique, puisqu'elle nous informe sur la nature des liaisons cristallines. Afin d'étudier les propriétés de ces liaisons, nous avons calculé la densité de charge totale, obtenue à partir de la contribution des bandes de valence. Pour mettre en évidence le type de liaison atomique, des directions appropriées ont été choisies. On a représenté la distribution de la densité de charge dans le plan (110). Nous avons effectué les calculs en utilisant le paramètre du réseau calculé précédemment, pour le potentiel d'échange et corrélation on a utilisé l'approximation GGA.

Figure 3.7 montre les contours de la densité de charge dans le plan (110) pour les deux pérovskites **CsPbM₃** (M=Cl, Br). Cette figure montre que notre choix pour le rayon muffin-tin est à peu près juste, puisque nous pouvons capturer la plupart des régions sphériques à l'intérieures des sphères muffin-tin. On peut voir aussi que la plus forte densité de charge se trouve au voisinage des noyaux.

On remarque qu'il y a deux types de liaisons, la première entre **Cs-Pb** est ioniques, la deuxième est covalente entre **Pb-Br**, puisque chaque atome possède un facteur d'électronégativité différent.

Nos résultats montrent que CsPbCl₃ et CsPbBr₃ sont faiblement ionique.

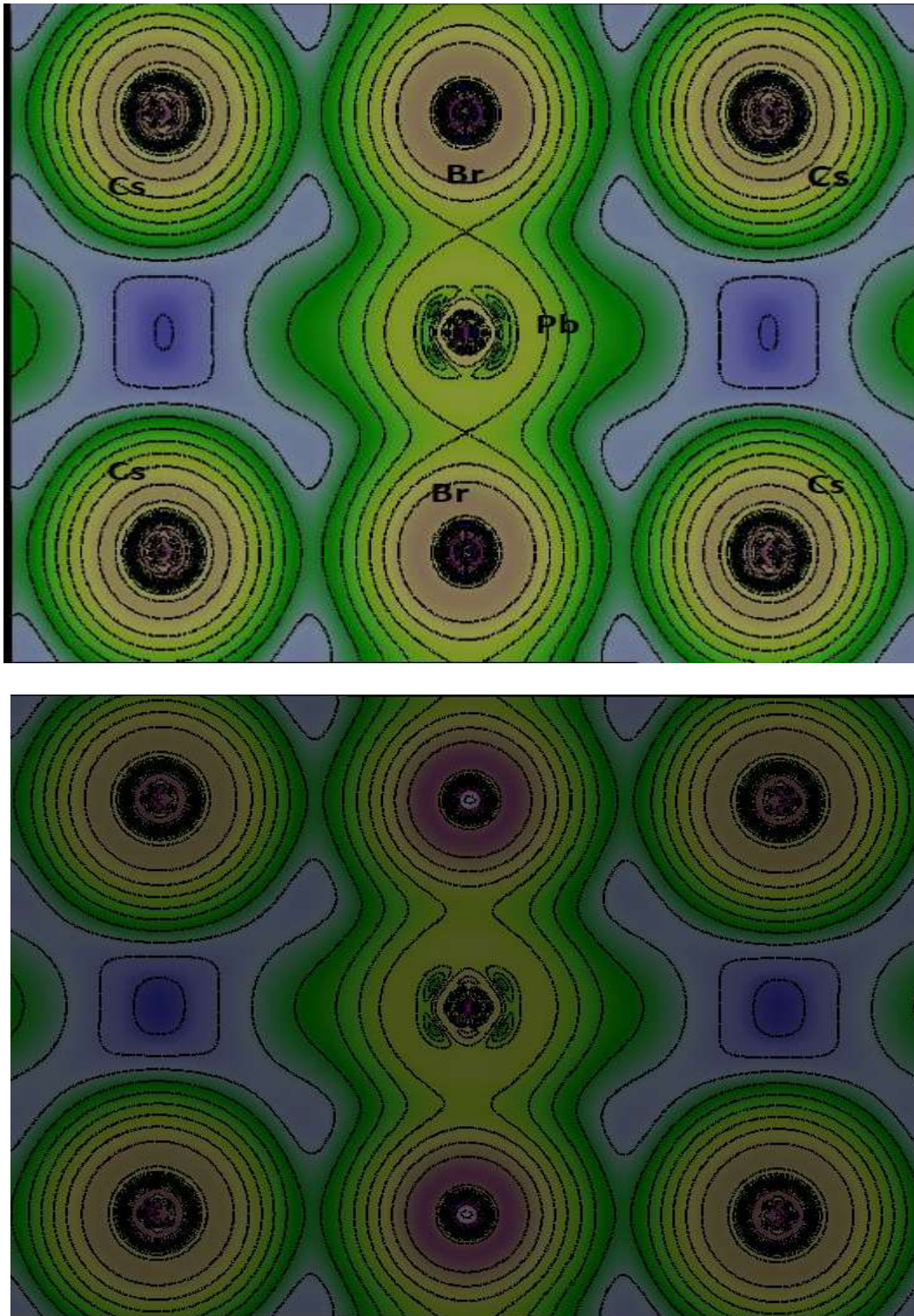


Figure 26 : La densité de charge électronique dans le plan (110) pour les deux composés CsPbCl₃ et CsPbBr₃ obtenues par l'approximation GGA

2.3 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques des solides constituent un thème majeur aussi bien dans la recherche fondamentale que dans les applications industrielles. Par exemple, l'étude de l'effet photoélectrique a permis à **Albert Einstein** de découvrir que la lumière interagit avec la matière avec une énergie discrète, qu'on appelle aujourd'hui les photons. Plus récemment, il a été montré que dans les solides, sous l'influence des photons, la répartition des électrons parmi leurs états d'énergie quantifiés est transitoirement modifiée. La compréhension de ces effets a des conséquences importantes d'un point de vue aussi bien technologique que fondamentale.

En effet, on arrive à exploiter les propriétés optiques des cristaux isolant qui permettent la réalisation des composants optoélectroniques, lesquels servent à la fabrication des détecteurs de lumière, de diodes émettrices de lumière et de cellules solaires. Plusieurs propriétés optiques, telles que la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption sont reliées à la structure de bande du cristal.

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 [9]. La réponse linéaire d'un système au champ électromagnétique avec un petit vecteur d'onde est mesurée à partir de la fonction diélectrique complexe. La nature cubique de l'ABM3 donne un tenseur diélectrique diagonal et isotrope. La plupart de ces propriétés peuvent dériver de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega) = \epsilon^2(\omega) + i\epsilon^2(\omega)$ par des relations appropriées. Les propriétés optiques, sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation (**GGA**).

2.3.1 La fonction diélectrique :

La fonction diélectrique des cristaux est déterminée surtout par les transitions entre les bandes de valence et les bandes de conduction, selon la théorie de perturbation [10], qui est exprimée par la relation suivante :

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2}\right) \sum \int \langle i | M | j \rangle^2 f_i (1 - f_j) * \delta(E_f - E_i - \omega) d^3 k \quad \text{III.3}$$

Où les $\langle i | M | j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i l'état initial et j l'état final, f_i est la fonction de distribution de Fermi du i ème état et i est l'énergie de l'électron du i ème état. Le produit $\langle i | M | j \rangle f_i (1 - f_j)$ 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 : En effet, la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig [11].

$$\epsilon^1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2 d\omega'}{(\omega'^2 - \omega^2)} \quad \text{III.4}$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon_2 \omega' - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad \text{III.5}$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy, Ce calcul des propriétés optiques nécessite un nombre élevé de k-points .On choisit Le nombre de k-points pour notre calcul est de 3000. .La figure 3.8 représente la partie réelle et la partie imaginaire de la Fonction diélectrique et pour une radiation supérieure de 30 eV.

On général, il y a deux contributions de $\epsilon(\omega)$, nommés les transitions inter-bandes et intra-bandes.

La contribution des transitions intra-bandes est essentielle que pour les métaux. Les transitions inter-bandes peuvent encor être divisées en transitions directes et indirectes. Dans ce travail, nous avons seulement transitions directs.

D'après la figure 3.8, on observe que l'allure des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique est similaire pour les deux matériaux. Cette similarité est une conséquence de la similarité des structures de bande. Si nous examinons la partie réelle de la fonction diélectrique, nous pouvons voir clairement que le passage de la partie réelle de la

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

fonction diélectrique par le niveau zéro se produit à environ 14.23 eV et 14.15 eV pour les composés CsPbCl₃ et CsPbBr₃, respectivement.

Ces énergies représentent les énergies du **plasma** [12]. On note que la valeur zéro de $\epsilon_1(\omega)$ ($\epsilon_1 = 0$), qui reflète l'absence de la dispersion coïncide parfaitement avec le maximum du coefficient d'extinction $k(\omega)$ (voir Figure 3.9). Pour des fréquences nulles ($\omega = 0$), nous obtenons la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ qui présente un intérêt technologique très important.

Les calculs que nous avons effectués, sur nos composés CsPbCl₃ et CsPbBr₃ pour déterminer Les figures 3.8 et 3.9 reportent l'évolution de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction dans la gamme d'énergie [0,35] eV. À partir de ces courbes nous avons déterminé les valeurs statiques de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction qui sont regroupées dans le tableau 3.4.

	$\epsilon_1(0)$	n(0)
	Nos résultats	Nos résultats
CsPbCl ₃	3.92	1.98
CsPbBr ₃	4.64	2.16

Tableau 7 : La fonction diélectrique statique $\epsilon_0(0)$ et l'indice de réfraction statique n(0) calculés pour CsPbCl₃ et CsPbBr₃.

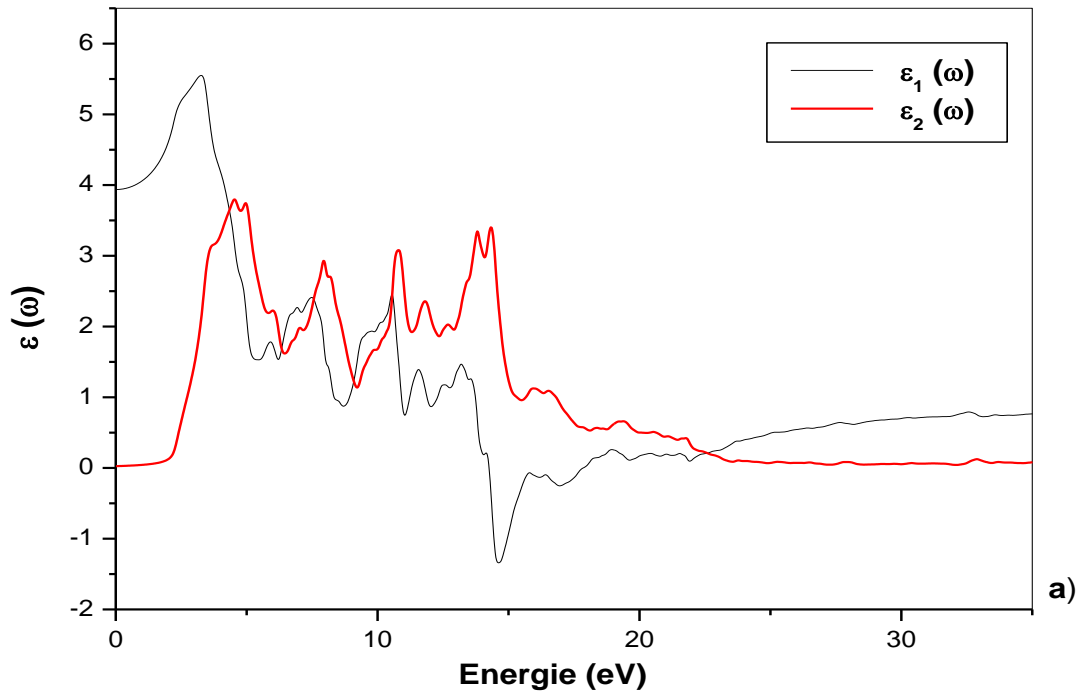
La partie imaginaire du tenseur diélectrique est directement liée à la structure de bande électronique dans un solide.

L'analyse des pics de cette partie pour les deux pérovskites laisse apparaître des pics de seuil à 2.1 eV et 1.61 eV respectivement pour CsPbCl₃ et CsPbBr₃. Les énergies de ces pics sont reliées aux transitions directes entre le maximum de la bande de valence (VMB) et le minimum de la bande de conduction (CBM) au voisinage du point de haute symétrie (*R*) dans les deux composés.

C'est ce qu'on appelle le bord de l'absorption fondamentale. Au-delà de ce point, les courbes augmentent rapidement en raison de l'augmentation brusque du nombre des k-points

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

spéciaux utilisés dans la partie optique. Les pics de seuil dans les deux matériaux sont suivis d'un pic situé à environ 4.50 et 3.85 eV pour CsPbCl₃ et CsPbBr₃, respectivement. Ce pic est dominé par les transitions des états -p juste au dessous de l'énergie de Fermi aux états -d dans la bande de conduction. Dans tous les composés les pics principaux sont suivis par d'autres pics,



Figure

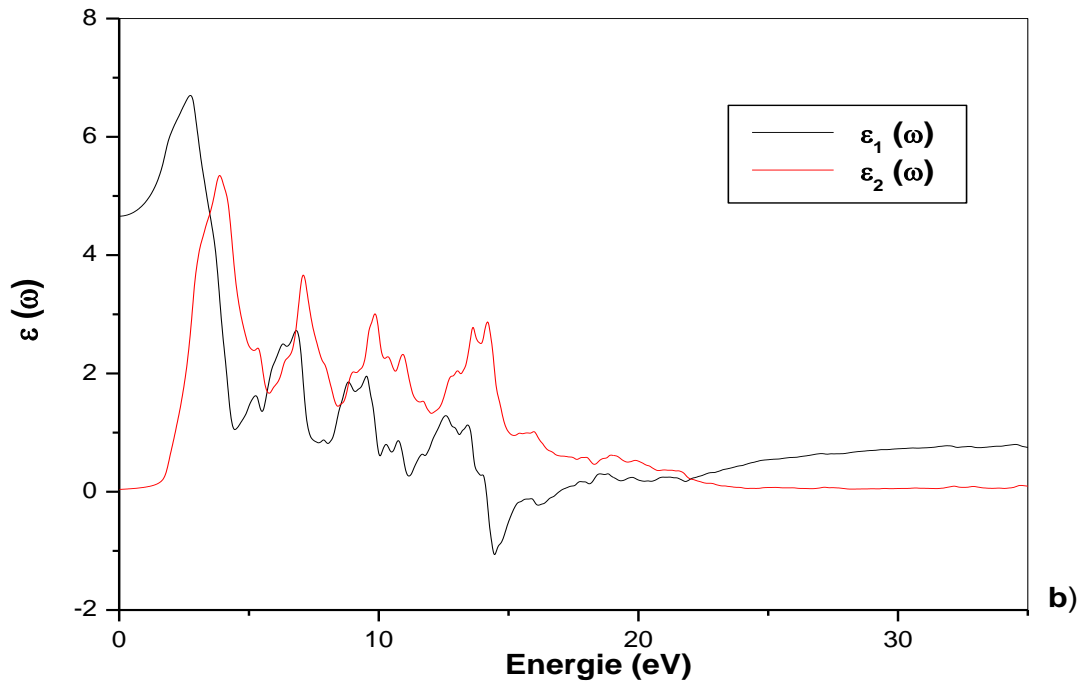


Figure 27 : Variation de la partie réelle et parti imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour a) CsPbCl3 et b) CsPbBr3

2.3.2 L'indice de réfraction et du Coefficient d'extinction

Dans le cas d'un champ statique, est une grandeur réelle, mais dans le cas d'un champ dynamique c'est une fonction complexe qui peut être exprimée par la relation suivante [10]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (\text{III.6})$$

Une autre grandeur complexe liée à est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice de réfraction complexe qui est égale à :

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

Où n est l'indice de réfraction et k est le coefficient d'absorption

On utilisant les deux équations (III.6) et (III.7), il est possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules suivantes:

$$n^2(\omega) - k^2(\omega) = \epsilon'(\omega) \quad (\text{III.8})$$

$$2nk(\omega) = \epsilon''(\omega) \quad (\text{III.9})$$

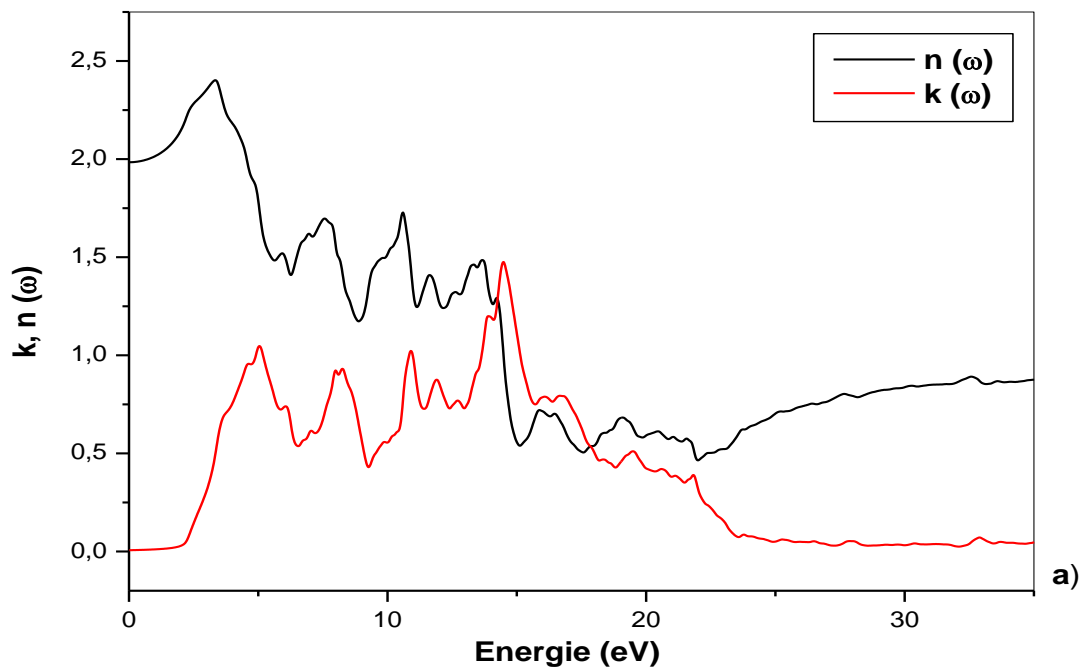
Et de la même façon on peut avoir les relations suivantes :

Chapitre 3 : Résultats et Discussion

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{III-10})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{III-11})$$

Les figure 3.8 montre la variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour les composés CsPbCl et CsPbBr₃, respectivement. Nous notons que dans ces composés, le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction ont une résonance dans la région de basse énergie. Ainsi, tous les pics de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction coïncident avec un léger décalage



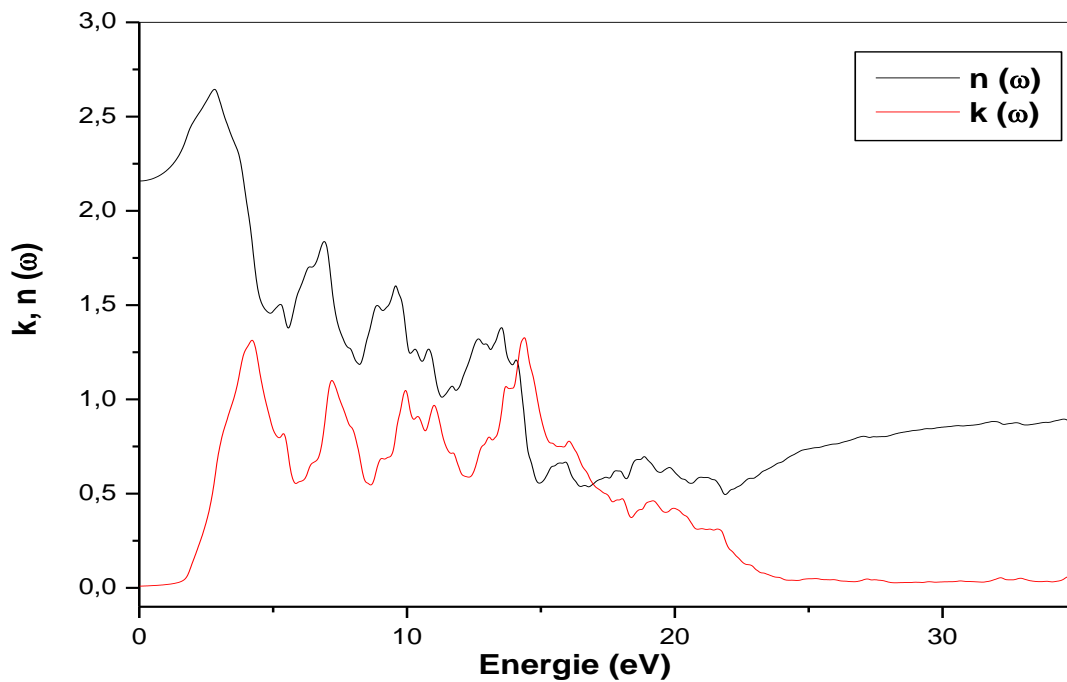


Figure 28: Variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie pour a) CsPbCl₃ et b) CsPbBr₃

On peut définir un autre paramètre très important qui est celui du coefficient de réflexion (R), et ce dernier caractérise la partie d'énergie réfléchié à l'interface du solide.

La variation de la réflectivité pour les deux composés est présentée dans la figure 3.9. Cette dernière peut aussi nous indiquer sur des informations importantes des différents points de transition dans le cristal.

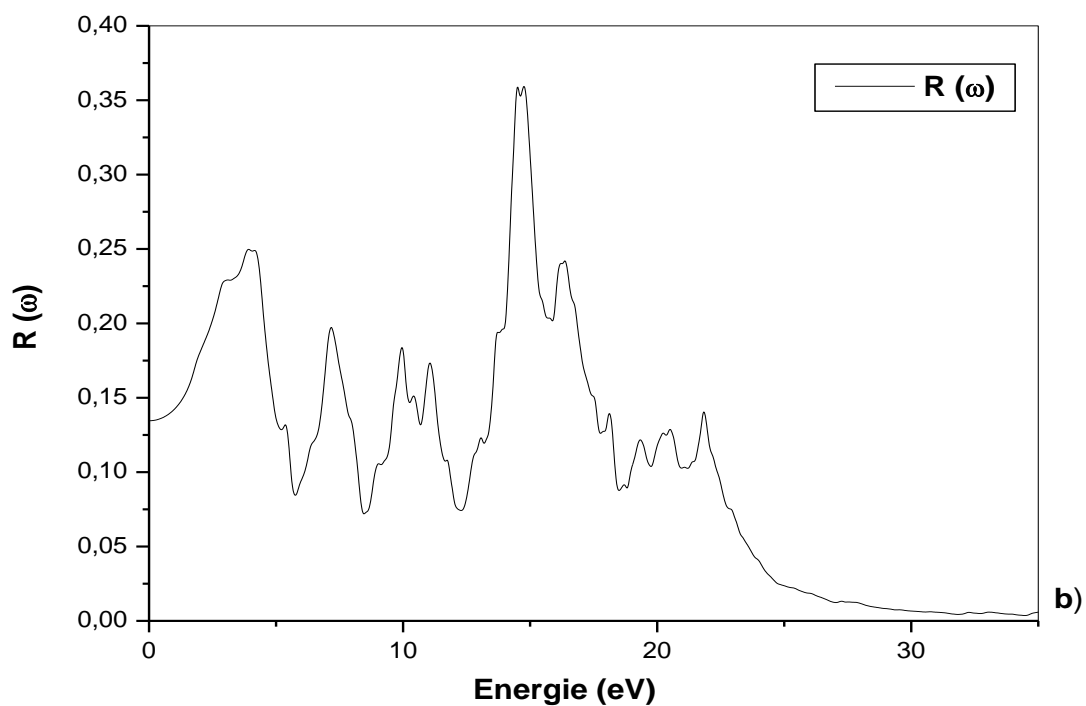
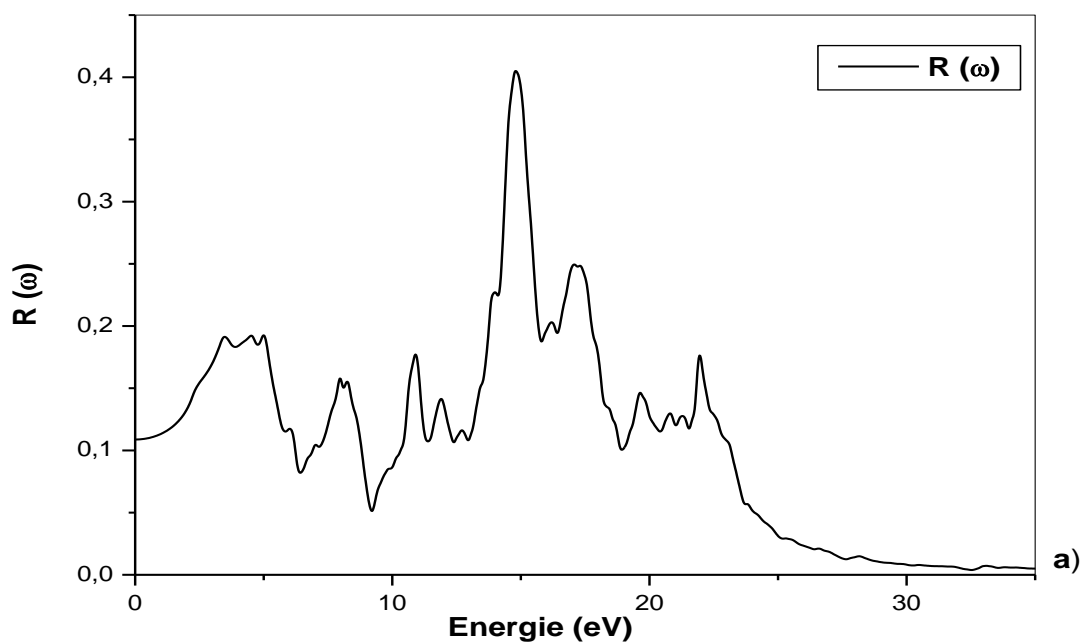


Figure 29 : Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie pour a) CsPbCl₃ et b) CsPbBr₃

Références :

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. **B12**, 3060 (1975).
- [2] K. Schwarz and P. Blaha, Lecture notes chemistry, **67**, 139 (1996).
- [3] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. **B32**, 7792 (1985).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [5] J. P. Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45. 13244 (1992).
- [6] G.P. Srivastava, J.L. Martins and A. Zunger, Phys. Rev. B 31, 2561 (1985).
- [7]:F. D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [8] :Y.H. Chang, C.H. Park, J. Korean Physique Soc. 44 (2004) 889.
- [9]: <https://books.google.Iridescences, les couleurs physiques des insectes.2287005072>.
- [10]: Horsley, S. A. R., Artoni, M., & La Rocca, G. C. (2015). Spatial Kramers–Kronig relations and the reflection of waves. *Nature Photonics*, 9(7), 436-439

Conclusion générale



Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans ce travail, on a présenté une étude détaillée des propriétés structurales, électroniques et optiques des matériaux CsPbCl_3 et CsPbBr_3 en utilisant la méthode *FP-LAPW* avec l'approximation *LDA* et *GGA* à l'aide du code Wien2k.

Dans un premier lieu on a calculé le paramètre du réseau « a » dans la structure cubique, le module de compressibilité et sa dérivée, on a trouvé un bon accord avec les autres calculs théoriques et expérimentaux.

La *LDA* sous-estime les valeurs du paramètre du réseau tandis qu'elle surestime la valeur du module de compressibilité.

La *GGA* surestime les valeurs du paramètre du réseau et sous-estime la valeur du module de compressibilité.

L'étude des structures de bandes électroniques, des densités d'états et des densités de charge, nous a permis de conclure les résultats spécifiques suivants:

- ❖ Les composés qu'on a étudiés sont des isolants avec un gap direct au point R . Les énergies du gap obtenues sont aussi sous-estimées, Ceci qui est expliqué par une déficience connue de la DFT.

- ❖ A partir de la densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) on a révélé que la bande de conduction dans les deux matériaux est principalement composée par les états "4d" des atomes Pb, alors que la plus haute bande de valence est essentiellement dominée par les états "2p" des atomes de Cl et Br.

- ❖ L'analyse de la densité de charge montre que la liaison entre les éléments qui constituent ces matériaux est faiblement ionique.

On sait que les propriétés optiques d'un matériau sont très importantes du point de vue optoélectronique, pour cela une étude qualitative de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, coefficient d'extinction et la réflectivité a été présentée.

A partir de la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique, nous avons la possibilité d'étudier les différentes transitions optiques, pour laquelle nous avons présenté les structures des différents pics principaux associés à leur attribution des transitions interbandes.

Conclusion générale

Finalement, les résultats de notre travail semblent très satisfaisants et nous ne pouvons témoigner de la fiabilité et la puissance de la méthode FP-LAPW.