



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Amar Telidji- Laghouat

FACULTE: TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT: GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par: **MADNI Kheira**

TOUIFIR Amina

DOMAINE: Sciences et Technologies

FILIERE: Génie des Procédés

OPTION: Génie Chimique

Thème

Investigation des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé CdBr_2 par l'approximation PBE-GGA-SOL et les méthodes DFT et DFT+U

Jury de soutenance:

Nom et Prénom	Grade	Qualité
AMEUR Kheira	MAA	Présidente
BOUTASSOUNA Nassima	MAA	Examinatrice
BELHADJ Soraya	MCB	Rapporteuse
GHOZLANE Amira	Doctorante	Co-rapporteuse

Année Universitaire: 2022-2023

Remerciements



Au terme de ce travail, il nous est agréable avant tout de remercier Dieu, le tout-puissant, pour nous avoir données la force et la patience pour achever ce travail. À nos chers parents qui ont toujours fait de leur mieux pour qu'afin, nous sommes là. Pour leur volonté et leurs inspirations courageuses. Nos vifs remerciements et notre profonde gratitude vont particulièrement à notre encadreur **Dr. Soraya BELHADJ** qui a dirigé ce travail avec une grande rigueur scientifique, pour sa grande générosité, ses précieux conseils, sa contribution et soutien tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour le temps qu'elle a bien voulu nous consacrer dans la rédaction.

Nous remercions vivement le chef de département de Génies de procédés **BENALIA Mokhtar** et tout le corps Académique et scientifique de la faculté des sciences techniques à l'université de Laghouat en général et ceux du Département de Génie des procédés en particulier, qui nous ont suivis tout au long de notre cursus universitaire

Notamment ceux qui ont bien voulu nous honorer et faire partie du jury afin d'évaluer ce modeste travail; Mme **BOUTASSOUNA Nassima** et Mme **AMEUR Kheira**.

Nous tenons également à remercier tous les étudiants de **2^e année master Génie chimique** promotion 2022-2023. Bien que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail trouvent ici nos sincères remerciements.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mon Père Mohamed et à ma Mère Razika à qui je dois tout et à qui j'adresse tous mes respects et affection en témoignage de leur soutien, sacrifice et patience, ainsi que pour leurs précieux conseils et orientation dans ma vie.

Vous avez été pour moi l'exemple du courage et de l'optimisme.

À mon frère Imad et à mes sœurs Aya et Malek pour leur soutien et leur affection.

À tous mes amis, en particulier mes proches amis Chaima, Houda et kheira.

À mes camarades de la faculté génie des procédés de l'université de Laghouat.

Et à tous ceux que je porte dans mon cœur.

AMINA

Je dédie mon travail à:

Les plus chères personnes dans ma vie:

Ma mère (Mariem) et mon père (Ahmed).

Mes frères et mes sœurs et leurs enfants. Et tous les membres de la famille MADNI

A tous mes amies, en particulier mes proches amies Amina et Khouloud.

KHEIRA

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BC : La bande de conduction.

BV : La bande de valence.

Bz : La zone de Brillouin.

CdBr₂ : Bromure de cadmium.

DFT : La théorie de la fonctionnelle de densité.

DFT+U : Correction d'Hubbard.

DOS : Densité d'états (en anglais: density of states).

FP-LAPW : L'onde plane augmentée à potentiel linéarisé complet.

GGA : L'approximation du gradient généralisé.

GGA-PBE-SOL: L'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof pour les matériaux solide.

HC : Hexagonale compact.

I : Coefficient d'absorption.

L : Perte d'énergie « Energy loss ».

LDA : L'approximation de la densité locale.

LSDA : L'approximation de la densité locale polarisée en spin.

n: Indice de réfraction **n(ω)**.

PBE-GGA : L'approximation de gradient généralisé de perdew, burke et ernzerhof.

R : Réflectivité **R(ω)**.

TB-MBJ : Potentiel de Becke et Johnson modifié par Tran et Blaha.

WC-GGA : L'approximation de gradient généralisé de wu et chochen.

Wien2k : Programme de simulation.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Zone de Brillouin de la structure hexagonale.....	5
Figure I.2: Gap directe et gap indirect.....	7
Figure I.3: Structure cristalline du composé CdBr₂.	8
Figure I.4: Symbole du code Wien2k	13
Figure II.1: Variation de l'énergie totale (eV) en fonction du volume du CdBr₂ (u.a³). .	19
Figure II.2: Variation de l'énergie totale (eV) en fonction de c/a (%).	19
Figure II.3: Structures de bande de CdBr₂ sans TB-mBJ.....	21
Figure II.4: Structures de bande de CdBr₂ avec TB-mBJ.....	21
Figure II.5: DOS totales et partielles du composé CdBr₂ sans TB-mBJ.....	22
Figure II.6: Densité des états totale et partielle du composé CdBr₂ avec TB-mBJ.....	23
Figure II.7: Densité de charge calculée dans un plans contenant les atomes Cd et Br... 	24
Figure II.8: Parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident (eV) sans TB-mBJ.	25
Figure II.9: Parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident (eV) avec TB-mBJ.	26
Figure II.10: Propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident le long des deux directions cristallographiques : absorption I, l'indice de réfraction n, la perte d'énergie L et la réflectivité R, sans TB-mBJ.	27
Figure II.11: Propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident des deux directions cristallographiques : absorption I, l'indice de réfraction n, la perte d'énergie L et la réflectivité R, avec TB-mBJ.	27

Figure II.12: Variation de l'énergie totale (eV) en fonction du volume du CdBr₂ (u.a³).	29
Figure II.13: Variation de l'énergie totale (eV) en fonction du rapport c/a (%).	29
Figure II.14: Structures de bande de CdBr₂ avec DFT+U et PBE-GGA-SOL pour les deux configurations électroniques down (gauche) et up (droite) sans TB-mBJ.	30
Figure II.15: Structures de bande de CdBr₂ avec DFT+U et PBE-GGA-SOL pour les deux configurations électroniques down (gauche) et up (droite) avec TB-mBJ.	30
Figure II.16: Densités des états de CdBr₂ avec DFT+U et PBE-GGA-SOL pour les deux configurations électroniques down (gauche) et up (droite) sans TB-mBJ.	31
Figure II.17: Densité des états de CdBr₂ avec DFT+U et PBE-GGA-SOL pour les deux configurations électroniques down (gauche) et up (droite) avec TB-mBJ.	32
Figure II.18: Densité de charge calculée dans un plans contenant les atomes Cd et Br.	33
Figure II.19: Parties réelle et imaginaire de la fraction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident (eV) sans TB-mBJ.	34
Figure II.20: Parties réelle et imaginaire de la fraction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident (eV) avec TB-mBJ.	34
Figure II.21: Propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident le long des deux directions cristallographiques : absorption I, l'indice de réfraction n, la perte d'énergie L et la réflectivité R sans TB-mBJ.	35
Figure II.22: Propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident des deux directions cristallographiques : absorption I, l'indice de réfraction n, la perte d'énergie L et la réflectivité R avec TB-mBJ.	36

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Caractéristiques du composé CdBr₂.....	8
Tableau I.2: Détails de calcul	9
Tableau I.3: Détails de calcul	9
Tableau II.1: Données relatives au composé CdBr₂.....	18
Tableau II.2: Paramètres structuraux expérimentaux et calculés pour le composé CdBr₂ avec l'approximation PBE-GGA-SOL.	20
Tableau II.3: Valeurs de la bande interdite calculés pour CdBr₂.	21
Tableau II.4: Résultats de calcul des propriétés optiques de CdBr₂ sans et avec TB-mBJ.	27
Tableau II.5: Résultats des calculs des paramètres de maille a et c.	28
Tableau II.6: Valeurs de la bande interdite calculés pour CdBr₂ par l'approximation PBE- GGA-Sol.	30
Tableau II.7: Résultats de calcul des propriétés optiques de CdBr₂ par DFT+U sans et avec TB-mBJ.	35
Tableau II.8 : Valeurs de la bande interdite (électronique et optique), Indice de réfraction, Perte d'énergie et Réflectivité. Calculées par les deux méthodes PBE-GGA-SOL et PBE-GGA-SOL+U sans et avec TB-mBJ	35

S **SOMMAIRE**

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Cadre théorique	
I.1. Introduction	4
I.2. Structure cristalline	4
I.2.1. Structure hexagonale compacte (HC)	4
I.2.2. Zones de Brillouin	5
I.3. Semi-conducteurs.....	6
I.3.1. Energie de gap	6
I.3.1.1. Semi-conducteurs à gap direct	6
I.3.1.2. Semi-conducteurs à gap indirect.....	6
I.4. Composés CdX₂.....	6
I.4.1. Bromure de cadmium (CdBr₂) : Généralités et études antérieures	7
I.4.2. Étude des propriétés optiques de CdBr₂.....	8
I.4.3. Étude des propriétés électroniques de CdBr₂.....	9
I.5. Différents types de fonctionnelles d'échange et de corrélation	10
I.5.1. Approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA).....	10
I.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	10
I.5.2.1. Approximation PBE-GGA.....	11
I.5.2.2. Approximation WC-GGA	11
I.5.2.3. Approximation PBE-GGA-SOL	11
I.6. Approche corrective : Potentiel de Becke et Johnson modifié par Tran et Blaha TB- mBJ.....	12
I.7. Description générale du code de simulation WIEN2K.....	12

Références bibliographiques	14
Chapitre II: Calculs, résultats et discussion	
II.1. Introduction	18
II.2. Détails de calculs	18
II.3. Calculs des propriétés par PBE-GGA-SOL	18
II.3.1. Propriétés structurales.....	18
II.3.2. Propriétés électroniques.....	20
II.3.2.1. Structure de bande.....	20
II.3.2.2. Densités des états totale et partielle (TDOS, PDOS).....	22
II.3.2.3. Densité de charge	23
II.3.3. Propriétés optiques	24
II.3.3.1. Fonction diélectrique	25
II.3.3.2. Autres propriétés optiques	26
II.4. Calculs des propriétés avec PBE-GGA-SOL+U.....	27
II.4.1. Propriétés structurales	28
II.4.2. Propriétés électroniques.....	29
II.4.2.1. Structure de bande.....	29
II.4.2.2. Densités des états totale et partielle (DOS).....	30
II.4.2.3. Densité de charge	32
II.4.3. Propriétés optiques	32
II.4.3.1. Fonction diélectrique	32
II.4.3.2. Autres propriétés optiques	33
II.5. Conclusion.....	36
Références bibliographiques	37
Conclusion générale	38

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et des technologies modernes. Est une science qui s'est avérée indispensable, son but est de fournir une compréhension avisée des principales propriétés qui caractérisent les matériaux de l'échelle atomique vers l'échelle microscopique [1].

Actuellement, le progrès technologique et industriel dépend fortement de développement de l'application des matériaux. L'investigation des matériaux par ordinateur est devenue pour le moment un moyen efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus [2].

Dans ce but, les méthodes de simulation ont joué un rôle très important pour la détermination des différentes propriétés ; elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Parmi ces méthodes, les méthodes **ab-initio** qui sont devenues 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 irréalisables en laboratoire ou très dangereuses.

Ces nouvelles méthodes de calculs, qui utilisent l'outil informatique, reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation: l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA**). Cette dernière a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux tel que les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques, thermodynamiques et optiques [3-4].

Dans cette étude, on s'intéresse à l'étude structurale, étude des propriétés électroniques et optiques de composé **CdBr₂**, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) et Correction de Hubbard (**DFT+U**) basant sur la méthode **FP-LAPW** par l'approximation de la fonctionnelle du gradient généralisé (**GGA-PBE-SOL**) implémentée dans le code **Wien2k**. La présentation de ce travail va donc s'articuler autour des chapitres suivants:

Introduction générale

- Dans le premier chapitre, nous introduisons les notions de base utilisées dans ce travail.
- Dans le dernier chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus: les propriétés structurales, les propriétés électroniques et les propriétés optiques.
- Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références bibliographiques

- [1]: S. Ouendadji, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaires semi-conducteurs CdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW), thèse de doctorat, université Badji Mokhtar d'Anaba (2010).
- [2]: Kh. Bekhodda, Contribution à l'étude des chalcopyrites CuAlX_2 (X= S, Se) par la méthode FP-LAPW, thèse de doctorat, université Mohamed Boudiaf d'Oran (2014).
- [3]: S. Ghanem, Etude ab-initio des propriétés structurales et électronique des composants binaires de types XY (X=Sc,Ce et Y=N,P), mémoire de master, université Saad Dahleb de Blida (2020).
- [4]: F. Hassane, Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre, thèse de doctorat, université Lorraine Metz de France (2000).

I.1. Introduction

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des Systèmes cristallins, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes.

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux semi-conducteurs qui sont rappelés le à la base de nombreuses technologies de pointe en électronique, quantique, aérospatiale et énergie solaire. De ce fait, leur rôle dans les futures industries ne cessera de prendre de plus en plus d'importance.

La combinaison de deux éléments chimiques ou plus, quand cela est possible, donne en général une nouvelle substance dont les propriétés sont tout à fait nouvelles. Ceci donne une latitude salutaire aux chercheurs pour mettre au point de nouveaux matériaux ayant des qualités particulières recherchées.

Cela a motivé plusieurs théoriciens à faire l'étude sur cette compensée, leurs propriétés structurales et optiques et réviser beaucoup de propriétés physiques fondamentales basé sur les calculs de l'ab-initio.

Dans ce chapitre, nous introduisons Les notions de base utilisées dans ce travail.

I.2. Structure cristalline

Suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée, la matière condensée peut prendre deux états solides différents : état cristallin ou état amorphe. La principale différence entre eux se situe au niveau de la structure du matériau.

En effet, tandis que les atomes de la cellule cristalline sont très organisés, formant un réseau homogène, ceux de la cellule amorphe sont disposés d'une manière aléatoire dans la structure, formant ainsi un réseau hétérogène ou désordonné.

En outre, les solides cristallisés peuvent former des monocristaux ou des poly-cristaux. La différence entre ces deux formes réside, essentiellement, sur la taille des cristaux de l'intérieur de chacune de ses structures qui génèrent, à son tour, des caractéristiques électriques différentes, lorsqu'ils sont exposés à la lumière [1].

I.2.1. Structure hexagonale compacte (HC)

La structure **HC** est définie par un motif élémentaire de deux atomes, l'un à l'origine et l'autre en position $(2/3, 1/3, 1/2)$.

Elle est constituée de six atomes par maille, et se caractérise par deux paramètres a et c . La compacité de la structure est donnée par la relation suivante :

$$\rho = \frac{2\alpha\pi}{3c\sqrt{3}} \quad (\text{I.1})$$

Pour $c/a = 1.633$, on a $\rho = 0.7404$.

À partir de la structure **HC**, on peut définir la structure «Wurtzite» qui n'est autre que deux structures hexagonales compactes (**HC**) décalées l'une par rapport à l'autre de $3/8$ selon la direction de l'axe z [2].

I.2.2. Zones de Brillouin

L'espace réciproque associé au cristal est partitionné en régions appelées : Zones de Brillouin. Il en existe une infinité. Elles peuvent être définies à l'aide des plans de Bragg qui sont les plans médiateurs de l'ensemble des vecteurs formés par des combinaisons linéaires des vecteurs du réseau réciproque. Les zones de Brillouin ont une importance particulière en physique des semi-conducteurs puisqu'elles correspondent à leurs bandes d'énergies. La première zone de Brillouin est la cellule de Wigner-Seitz [3] du réseau réciproque, c'est-à-dire qu'elle est formée de l'ensemble des points qui sont les plus proches d'un point \mathbf{G}_0 du réseau réciproque (généralement $\mathbf{G}_0=(0, 0, 0)$). L'importance de cette première zone de Brillouin provient de la description en ondes de Bloch des ondes dans un milieu périodique, dans lequel il est démontré que les solutions peuvent être complètement caractérisées par leur comportement dans cette zone [4].

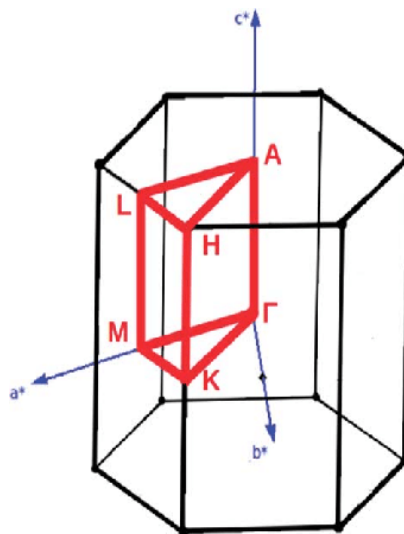


Figure I.1: Zone de Brillouin de la structure hexagonale.

I.3. Semi-conducteurs

Le semi-conducteur est un matériau entre isolant et conducteur dont la résistivité varie entre 10^{-8} et $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ et de valeur de conductivité (σ) entre celle des isolants et celle des conducteurs [5].

Dans une structure cristalline d'une matière, les électrons ont différentes énergies qui appartiennent à des ensembles de valeurs dites bandes d'énergies, et la différence d'énergie qui existe entre ces bandes est appelée le gap.

Dans les semi-conducteurs, les porteurs de charges (électron-trou) peuvent passer à la bande de conduction facilement grâce à leur énergie d'agitation thermique, autrement dit que le gap est assez faible (environ 1eV) [6].

I.3.1. Energie de gap

Pour un cristal semi-conducteur, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde \mathbf{k} .

Le gap étant défini, comme étant la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence [7].

I.3.1.1. Semi-conducteurs à gap direct

Si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde \mathbf{k} le semi-conducteur est dite à gap direct.

I.3.1.2. Semi-conducteurs à gap indirect

Si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde \mathbf{k} le semi-conducteur est dit à gap indirect.

La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et indirect est très importante, notamment, dans les processus radiatifs, les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect [8].

Les structures de bandes représentées sur la figure I.2 font apparaitre deux types fondamentaux de semi-conducteurs.

I.4. Composés CdX_2

Les composés de CdX_2 sont des composés inorganiques qui ont suscité un grand intérêt dans le domaine de la chimie.

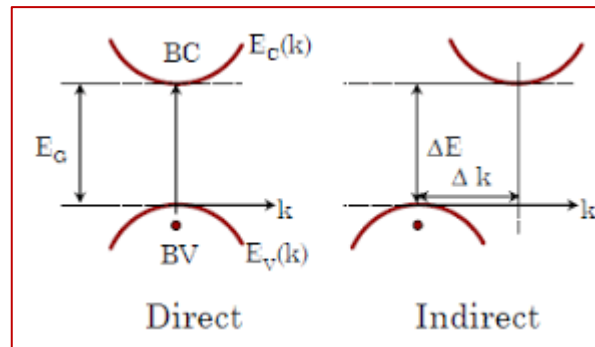


Figure I.2: Gap directe et gap indirect.

Ils sont constitués d'un ion cadmium (**Cd**) et d'un ion halogène (**X**), tels que le chlore (**Cl**), le brome (**Br**) ou l'iode (**I**). Ces composés ont des propriétés physiques et chimiques intéressantes, ce qui les rend utiles pour diverses applications industrielles. Ils sont utilisés comme catalyseurs dans la synthèse organique et la polymérisation, ainsi que dans la production de semi-conducteurs et de matériaux optiques [9].

I.4.1. Bromure de cadmium (CdBr_2): Généralités et études antérieures

Le CdBr_2 est une poudre blanche jaunâtre soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone et l'ammoniac liquide. Il est utilisé dans la fabrication de films photographiques, la sculpture et la gravure sur pierre. Le bromure de cadmium est préparé en chauffant du cadmium avec de la vapeur de brome [10]. Il est l'un des composés du groupe **II-VII₂**, qui est un semi-conducteur [11].

Le bromure de cadmium est connu comme un cristal photochromique et est largement utilisé comme fenêtre pour les applications infrarouges [12].

Ce composé est un hôte très utile pour l'étude des ions de métaux de transition du groupe du fer [13].

Le CdBr_2 est un matériau stratifié typique, chaque couche ayant une épaisseur de 6,3 Å empilée par les forces de Van Der Waals. Le CdBr_2 en vrac présente une bande gap directe de 3.2 eV, une grande densité d'états et une excellente performance photoélectrique [14]. La phase trigonale du CdBr_2 est soumise au groupe spatial \mathbf{D}_{3d}^5 avec une symétrie d'inversion spatiale, dont la structure de base est un feuillet atomique hexagonal infini de Cd pris en sandwich entre deux feuillets atomiques similaires de Br. Dans chaque monocouche, l'atome de Cd est entouré de six atomes de Br, et la longueur de la liaison Cd-Br est de 2,761 Å, formant une coordination octaédrique du Cd [15].

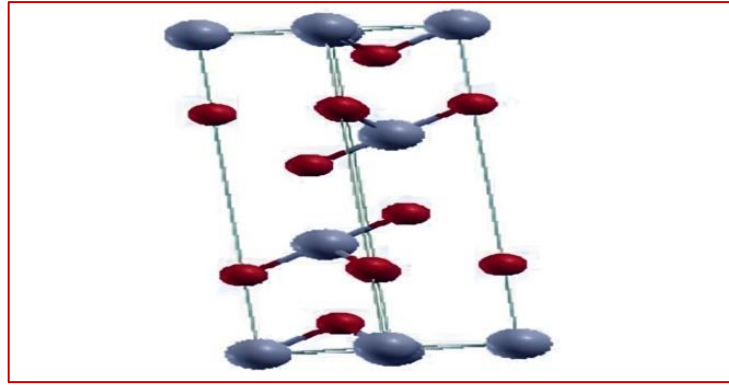
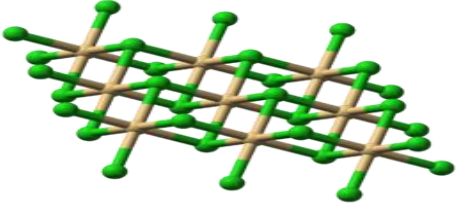


Figure I.3: Structure cristalline du composé CdBr_2 .

Tableau I.1: Caractéristiques du composé CdBr_2 [16].

Formule	CdBr_2
Structure 3D	
Masse molaire	272,22 g/mol
Point de fusion	568°C (1 054°F; 841K)
Point d'ébullition	844°C (1,551°F; 1,117K)

Il y a relativement peu d'informations disponibles sur les propriétés électroniques et optiques des halogénures de cadmium dans leur ensemble, les expériences optiques se sont principalement intéressées aux excitons puissants présents dans les trois matériaux [17].

Dans ce qui suit, nous présentons deux études sur CdBr_2 par DFT.

I.4.2. Étude des propriétés optiques de CdBr_2

Les propriétés optiques de CdBr_2 ont été étudiées par le premier principe en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les fonctions diélectriques et les constantes optiques sont calculées à l'aide de **FP-LAPW** (the Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave) et le code **WIEN2k**.

Les propriétés optiques théoriques calculées et le spectre de perte d'énergie EEL donnent un indice de réaction statique de 2,1 et une énergie plasmonique de 13eV pour la phase hexagonale. Les résultats, comparés aux données publiées, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques antérieurs [18].

Tableau I.2: Détails de calcul [18].

RMT (bohr)	K points	Approximation
Cd = 2.5		
Br = 2.4	6000	GGA

I.4.3. Étude des propriétés électroniques de CdBr₂

Dans cet article, les propriétés de la structure du CdBr₂ ont été étudiées, par exemple la constante de réseau, le module de masse, la structure de la bande d'énergie, l'optimisation du volume et la charge électronique. Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field) par DFT et par le logiciel Espresso (Epen-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Opti-mization) [19].

Tableau I.3: Détails de calcul [19].

Paramètres structuraux	K point	Code
a=18.672 Å	6*12*12	Espresso
c=3.954 Å		

Les résultats obtenus, énergie de gap 2,8 eV au point Γ et caractéristique ionique pour ce composé et Les résultats du facteur de volume indiquent que cette composition est solide et ne se déforme pas facilement et L'orbitale d de l'atome de cadmium est pleine, donc CdBr₂ n'a pas de propriétés magnétiques. Les résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres calculs.

I.5. Différents types de fonctionnelles d'échange et de corrélation

La génération des approximations pour \mathbf{Ex}_c a conduit à un vaste champ de recherche, par conséquent, nous pouvons trouver de nombreuses fonctionnelles différentes qui sont plus ou moins appropriées pour une étude particulière.

L'un des problèmes les plus connus rencontrés par la méthode **DFT** est que le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation.

I.5.1. Approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA)

L'approximation de la densité locale LDA [20], proposée par Kohn et Sham en 1965 [21], est basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons. En fait, en tout point r de l'espace, l'énergie d'échange corrélation réelle est remplacée par celle du gaz d'électrons homogène à la même densité constante.

En prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, l'approximation LDA peut être reformulée de manière plus générale pour devenir la LSDA.

Cette dernière utilise le même principe que la LDA sauf que l'énergie d'échange et de corrélation dépend des deux densités de spin up et down ($\rho\uparrow$ et $\rho\downarrow$) [22].

La LSDA est performante pour les systèmes à distribution électronique homogène, elle est aussi une bonne approximation pour ceux où la variation de la densité électronique est assez lente (systèmes électroniques itinérants). Cependant, elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. De plus, le fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes, certaines erreurs sont systématiques : par exemple, la LSDA surestime les énergies de liaison et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants [23].

I.5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'Approximation du gradient généralise GGA permet la prise en considération du système sous sa forme réelle, non uniforme et non locale par introduire le gradient de la densité (sa dérivée première en un point donné).

Cette approximation GGA est réalisé dans l'objectif d'améliorer la LDA (approximation de la densité locale) par tenir compte des variations locales de la densité [24].

L'approximation GGA améliore un certain nombre de propriétés, comme l'énergie de liaison et l'énergie de cohésion. Par exemple, la LSDA a montré que l'état fondamental du fer est non magnétique et de structure à face centré. Ce résultat est en contradiction avec les observations expérimentales qui montre que l'état fondamental du fer est ferromagnétique et de structure cubique centré (CC).

La GGA donne l'état fondamental correct observé expérimentalement [25].

I.5.2.1. Approximation PBE-GGA

C'est une formulation simple d'une approximation de gradient généralisé pour l'énergie d'échange et de corrélation des électrons a été proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [26].

Cette approximation fournit une réponse linéaire correcte du gaz d'électrons uniforme, mais sa performance numérique reste insuffisante et conduit à des erreurs dans la prédiction des données thermochimiques des systèmes moléculaires ainsi que les énergies atomiques [27].

I.5.2.2. Approximation WC-GGA

Bien que la PBE-GGA ait donné une amélioration intéressante, la WC-GGA développée par Z. Wu et R. E. Cohen [28]. Ils ont proposé une nouvelle fonctionnelle en combinaison avec l'approximation PBE présentant de meilleurs résultats notamment pour les propriétés structurales.

Par rapport à la LDA, cette approximation a apporté une amélioration significative principalement pour le module de compressibilité et les paramètres de maille des solides.

I.5.2.3. Approximation PBE-GGA-SOL

Les approximations de gradient généralisées modernes réussies (GGA) sont biaisées vers les énergies atomiques. La restauration de l'expansion du gradient des principes premiers pour l'énergie d'échange sur une large gamme de gradients de densité élimine ce biais. Avec de nombreux collaborateurs, je présente **PBEsol**, un GGA Perdew-Burke-Ernzerhof révisé qui améliore les propriétés d'équilibre des solides denses et de leurs surfaces [29].

PBEsol, en plus de fournir une excellente géométrie, produit de bonnes fréquences de vibration. PBEsol est supérieur aux fonctions GGA standard, car il restaure l'état exact de l'expansion du gradient pour les solides [30].

En bref, le **PBEsol GGA** pour les solides fonctionne bien pour les constantes de réseau et les modules en vrac des solides non moléculaires typiques. Une constante de réseau et un module de masse précis peuvent [31]. Être accompagnés d'une bonne description des effets thermiques. Pour les métaux de transition 3d à coque ouverte, le PBE est meilleur, que le PBEsol, mais ces solides sont liés en partie par les orbitales 3d hautement

localisées auxquelles l'expansion du gradient du second ordre de l'énergie d'échange (sur laquelle le PBEsol est basé) peut ne pas s'appliquer [32]. Sous une compression suffisamment intense, tous les solides (y compris les métaux 3d) devraient être mieux décrits par le PBEsol [33].

I.6. Approche corrective: Potentiel de Becke et Johnson modifié par Tran et Blaha TB-mBJ

Il a été constaté que les approximations LDA et GGA sous-estiment la valeur l'énergie de gap comparée à celle expérimentale. Cette sous-estimation peut aller jusqu'au 50%. Dans le but d'avoir des résultats proches de celle trouvée expérimentalement. Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée initialement par Becke et Johnson [34], modifié mbj ou aussi potentiel TB : Tran-Blaha, Cette nouvelle a été récemment publiée par Tran et Blaha [35] . Il s'agit du potentiel mbj « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) Elle a été implémentée de manière cohérente ou self consistent dans le code ab initio Wien2K [36]. Cette nouvelle version du potentiel d'échange est basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total et de l'orbitale (FP-(L) APW+Lo) pour résoudre les équations Kohn Sham pour les systèmes périodiques.

I.7. Description générale du code de simulation WIEN2K

Dans ce travail, nous avons utilisé comme code de simulation WIEN2K [37], Il a été développé et publié par Blaha P., Schwartz K., Sorintin P. et Trickey S. B. en 1990 à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne. (Figure I.4).

Le code Wien2k a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées, selon l'année de leur apparition, WIEN93, WIEN95, WIEN97,...) [38].

Le package WIEN2K est écrit en FORTRAN, il fonctionne sous le système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs sous programmes indépendants qui sont liés par C-SHEL SCRIPT. Ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [38].

Chacun d'eux effectue une étape bien précise des calculs. En commençant par la spécification du système à étudier (composition, structure cristalline, symétrie, etc...)

passant par le calcul auto-cohérent (SCF calculations), et procédant aux calculs des caractéristiques électroniques et optiques du système en question (densité d'états, structure de bande etc...).

Il est possible de calculer plusieurs propriétés des matériaux en utilisant ce code, parmi Lesquelles [39]:

- Les bandes d'énergie, la densité d'état et l'énergie de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et les optimisations de structure.
- La polarisation des spins (structure ferromagnétique, antiferromagnétique ou autre) et le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

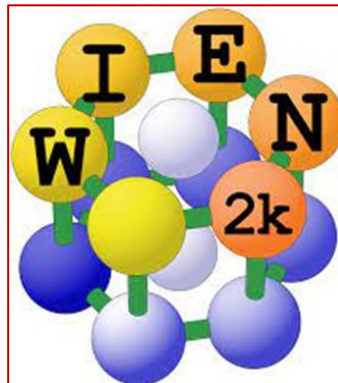


Figure I.4: Symbole du code Wien2k.

Références bibliographiques

- [1]: M. Baranowski, J.W. Allen, G.L. Pearson, Crystal-field spectra of $3d^n$ impurities in II-VI and III-V compound semiconductors, *Phys. Rev* 160 (1967) 627.
- [2]: W. Benstaali, Etude des propriétés optoélectroniques et magnétiques des composés ZnX/CdX dopés par des métaux de transition, thèse de doctorat, université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2015) p8.
- [3]: J. Palm, V. Probst, W. Stetter, R. Toelle, S. Visbeck, H. Calwer, T. Niesen, H. Vogt, O. Hernandez, M. Wendl, Thin solid films, *Phys. Rev.* 451 (2004) 544.
- [4]: M.A. Mahdi, J.J. Hassan, Z. Hassan, Growth of CdS nanosheets and nanowires through the solvothermal method, *Phys. Rev.* 359 (2012) 43-48.
- [5]: Z. Barka, Etude des propriétés physiques des nanostructures semi conductrices (AsN) pures et dopées (CoAsN), mémoire de master, université Abderrahmane Mira de Bejaia (2014) p30.
- [6]: A. Durana, J.M. Fernandez Navarro, P. Casariegob, A. Joglarb, Structural considerations about SiO_2 glasses prepared by sol-gel, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 69-77.
- [7]: W. Baghdadi, Structure de bandes électroniques et propriétés dérivées des quasi-binaires $(\text{InSb})_{1-x}(\text{CdTe})_x$, mémoire de master, université Mohamed Boudiaf de Msila (2019) p6-7.
- [8]: H. Abid, Contribution à l'étude des propriétés électroniques et optiques des alliages semi-conducteurs quaternaires de type III-V, thèse de doctorat, université Djillali Abes de Sidi Bel Abbes (1997) p30.
- [9]: C.V. Sharma, A. Broker, G. Huddleston, W. Baldwin, M. Metzger, D. Robin, Design strategies for solid-state supramolecular arrays containing both mixed-metalated and freebase porphyrins 121 (1999) 1137-1144.
- [10]: P. Patnaik, Handbook of inorganic chemicals, McGraw-Hill (2003) p144.
- [11]: R.W.G. Wykoff, Crystal structure, vol.1, Interscience publishers, New York, London (1963) p467.
- [12]: A. Bensouici, J.L. Plaza, E. Dieguez, O. Halimi, L. Guerbous, M. Sebais, Optical and structure characterization of KBr crystals doped CdBr_2 130 (2010) 688-691.
DOI:10.1016/j.jlumin.2009.11.020.
- [13]: D.J. Lockwoodt, Lattice vibrations of CdCl_2 , CdBr_2 , MnCl_2 , and CoCl_2 : Infrared and Raman spectra 63 (1973)374.

- [14]: Y. Luo, Y. Hub, Y. Xie, Highly polarization-sensitive, visible-blind and selfpowered ultraviolet photodetection based on twodimensional wide bandgap semiconductors: A theoretical prediction 7 (2019) 27503–27513.
- [15]: F. Wang, L. Jia, Y. Ding, H. Cai, W. Zheng, F. Huang, Ultra-long Van Der Waals CdBr₂ micro/nanobelts (2020) 2000501.
DOI: 10.1002/smt.202000501.
- [16]: <https://materialsproject.org/materials/mp-568690>
- [17]: R.D. Bringanst, W.Y. Liang, Energy bands of the cadmium halides from electron energy loss, Solid State Phys. Rev. 14 (1981) 1065-1092.
DOI:10.1088/0022-3719/14/7/011.
- [18]: S. Hamdollah, A. Nastaran, Optics and photonics, investigation of the optical properties of CdBr₂ 1 (2011) 1-4.
DOI: 10.4236/ opj.2011.11001.
- [19]: S. Hamdollah, A. Nastaran, Investigating the electronic and band structures of CdBr₂ by DFTP method (2015).
DOI: 10.22051/jap.2017.8110.1026.
- [20]: J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. 78 (1996) 1396.
DOI: <https://doi.org/10.1103>.
- [21]: W. Kohn, L.J. Sham, Perspective on Self-consistent equations including exchange and correlation effects, 1138 (1965) 133:140.
- [22]: N. Elyashar, D.D. koelling, Effect of non-muffin-tin terms on the electronic structure of transition metals: Niobium B. 13 (1976) 5362.
- [23]: M. Adel, F. Al Alam, Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des hydrures d’intermétalliques, thèse de doctorat, Uuniversité Bordeaux I de France (2009) p19.
- [24]: W. Kohn, An essay on condensed matter physics in the twentieth century 71 (1999) 59-77.
- [25]: F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semi-local exchange-correlation potential, Physical 102 (2009) 226401-1226401-4.
- [26]: A.D. Becke, E.R. Johnson, A simple effective potential for exchange, Chem. Phys. Rev. 126 (2006) 221101.

- [27]: A Bouakkaz, Etude des propriétés structurales, électroniques, et élastiques des chalcogénures alcalino-terreux: CaX, CdX (X:S,Se,Te), mémoire de master, université du 08 Mai 1945 de Guelma (2020) p27.
- [28]: Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [29]: J.P. Perdew, A Ruzsinszky, I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces 100 (2008) 136406.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.
- [30]: M. De La Pierre, R. Orlandi, L. Maschio, K. Dollde, P. Ugliengo, R. Dovesic, Performance of six functionals (LDA, PBE, PBESOL, B3LYP, PBE0 and WC1LYP) in the simulation of vibrational and dielectric properties of crystalline compounds. The case of forsterite Mg_2SiO_4 32 (2010) 1775-1784.
- [31]: S. Narasimhan, S. de Gironcoli, Ab initio calculation of the thermal properties of Cu: Performance of the LDA and GGA, Phys. Rev. B 65 (2002) 064302.
- [32]: M. Ropo, K. Kokko, L. Vitos, Assessing the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation density functional revised for metallic bulk and surface systems, Phys. Rev. B 77 (2008) 195445.
- [33]: J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.
- [34]: J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, Phys. Rev. B 33 (1986) 8800.
- [35]: J. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [36]: J.C. Slater, Ground state of the electron gas by a stochastic method, Phys. Rev. 566 (1980) 45.
- [37]: P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorintin, S.B. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, Phys. Rev. 59 (1990) 399.
- [38]: S. Bendaif, Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}Cd_xSySe_{1-y}$, thèse de doctorat, université Badji Mokhtar d'Annaba (2015) 44.

[39]: P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K: An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties (2008) p201.

II.1. Introduction

Ce chapitre traite les différents résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales et électroniques et optiques du composé CdBr_2 dans la structure hexagonale. Dans le cadre de la **DFT** et la **DFT+U**, les méthodes de type **ab-initio** autorisent la prédiction des différentes propriétés physiques des matériaux.

Pour cela, les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes linéairement augmentées (**FP-LAPW**) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité implantée dans le code **Wien2k** que nous avons décrit dans le chapitre précédent, en utilisant l'approximation «**PBE-GGA-SOL**» et le potentiel «**TB-mBJ**».

II.2. Détails de calculs

Le tableau ci-dessous représente les données d'entrée concernant le composé CdBr_2 .

Tableau II.1: Données relatives au composé CdBr_2 .

Classe	Groupe d'espace	RK_{max}	RMT	Kpoint	Configuration électronique
Hexagonale	P63mc	7	Cd=2,2 Br=2.0	10*10*11	Cd: $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ Br: $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^5$

II.3. Calculs des propriétés par PBE-GGA-SOL

II.3.1. Propriétés structurales

La première étape dans les calculs de premier principe ab-initio et de trouver la géométrie optimisée de la structure cristalline pour passer à l'intégration, les autres propriétés physiques (électronique, thermodynamique...).

Afin de déterminer les propriétés structurales, on utilise la procédure d'évaluation de l'énergie totale de système pour différentes valeurs des paramètres du réseau a, b et c et les positions atomiques.

De la valeur expérimentale pour laquelle notre structure serait stable. L'optimisation s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive $E=f(v)$ tout en gardant les rapports b/a, c/a constant, puis l'optimisation du paramètre b par l'évaluation de l'énergie total en fonction du rapport b/a avec le volume, et le rapport c/a constant aussi pour le paramètre c par l'évaluation de l'énergie total en

fonction de rapport c/a avec le (volume et le rapport b/a constant) pour définir les paramètres de maille finale [1].

Dans notre cas, pour le système hexagonal étudié, on a $a=b \neq c$, donc nous optimisons le volume (figure II.1) et le rapport c/a (figure II.2) seulement en fonction de l'énergie total du système.

Le volume optimum est le point de départ pour optimiser le rapport c/a , et le rapport c/a optimum est le point de départ pour le calcul des propriétés.

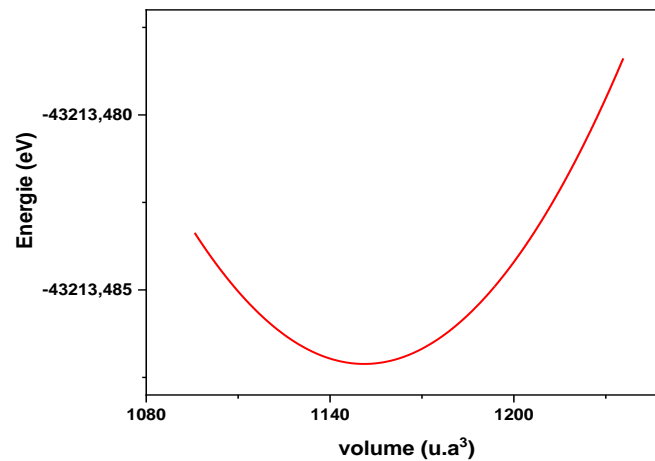


Figure II.1: Variation de l'énergie totale (eV) en fonction du volume du CdBr_2 (u.a^3).

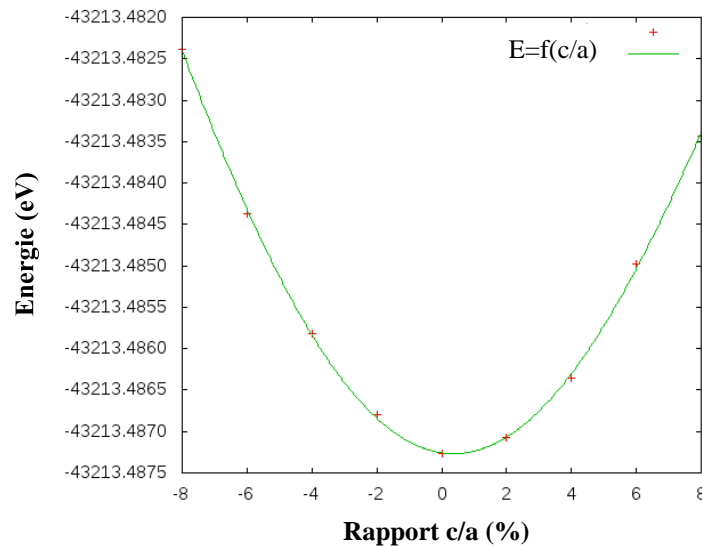


Figure II.2: Variation de l'énergie totale (eV) en fonction de c/a (%).

Dans les figures II.1 et II.2, nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume et la déviation du rapport des paramètres de maille c/a . Les paramètres du réseau «a et c» à l'équilibre sont calculés à partir du volume V_0 à

l'équilibre et qui correspond au minimum de la courbe $E(V)$. Dans le cas d'une structure hexagonale, les paramètres «a et c» sont donnés par les formules:

$$V = a^2 \times c \times \sin(60) \quad (\text{II.1})$$

Les paramètres de maille a et c, et les positions atomiques sont calculés et les résultats sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.2: Paramètres structuraux expérimentaux et calculés pour le composé CdBr_2 avec l'approximation PBE-GGA-SOL.

	a (Å)	c (Å)	V_0 (Å ³)	B (GPa)	B'	E_0 (Ry)
Expérimental [2]	3.985	12.561	172.75	99.9493	1.4345	-43213.485419
FP-LAPW	3.958	12.477	169.275			
$\Delta i/i$ (i=a,c,V) (%)	0.68	0.67	2.01			

Nous relevons des écarts très faibles pour les paramètres de maille ce qui reflète la bonne tendance de l'approximation PBE-GGA-SOL avec des sous estimations de l'ordre de 0.68% et 0.67% pour le paramètre a et c respectivement. Pour le volume, un écart de -2.01% est noté.

II.3.2. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques nous a permis d'utiliser le concept de description de la structure électronique qui prend en compte la différence de la nature de liaison que ce soit physique ou chimique qui se forment entre les différents éléments. Ces propriétés comprennent la structure de bande d'énergie, la densité d'état, et la densité de charge électronique [3].

II.3.2.1. Structure de bande

Nous avons calculé la structure de bandes de composé CdBr_2 le long de ligne de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA-PBE-SOL sans et avec le potentiel TB-mBJ. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures II.3 et II.4.

L'analyse des résultats des structures de bandes sans et avec TB-mBJ pour le composé hexagonal CdBr_2 par l'approximation GGA-PBE-SOL a conduit aux résultats illustrés dans le tableau II.2.

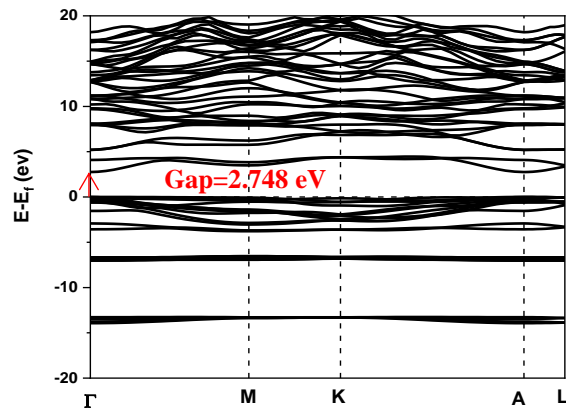


Figure II.3: Structures de bande de CdBr₂ sans TB-mBJ.

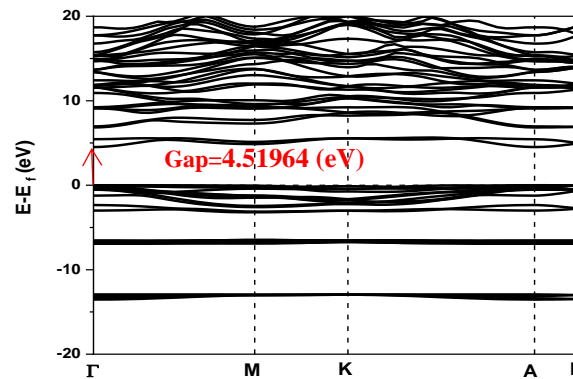


Figure II.4: Structures de bande de CdBr₂ avec TB-mBJ.

Tableau II.3: Valeurs de la bande interdite calculés pour CdBr₂.

Approximation	Bande interdite (Gap) (eV)			
	Sans TB-mBJ		Avec TB-mBJ	
GGA-PBE-SOL	Max-BV	Min-BC	Max-BV	Min-BC
	0 (Γ)	2.74798 (Γ)	0 (Γ)	4.51964 (Γ)
	2.75 direct		4.52 direct	

Le gap d'énergie concernant le composé CdBr₂ entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction se trouvent tous deux au point de symétrie Γ , donc notre matériau a un **gap direct** et qui vaut $E_g = 2,75 \text{ eV}$. Pour avoir

une meilleure estimation des valeurs de bande énergétique interdite ; la valeur de la bande interdite de CdBr_2 trouvée par la méthode TB-mBJ est $E_g = 4.52 \text{ eV}$.

Nous remarquons que le potentiel TB-mBJ a considérablement amélioré l'estimation de la valeur de la bande interdite avec un rapport de 1,6.

II.3.2.2. Densités des états totale et partielle (TDOS, PDOS)

Les comportements optiques des matériaux sont étroitement liés aux transitions électroniques à partir des bandes de valence (BV) et des bandes de conduction (BC).

Dans le but d'identifier avec précision les états formant chaque bande nous avons tracé les densités d'états DOS totales T_{DOS} et partielles P_{DOS} , les résultats sont représentés sur les figures II.5 et II.6 pour le composé CdBr_2 , sans et avec TB-mBJ.

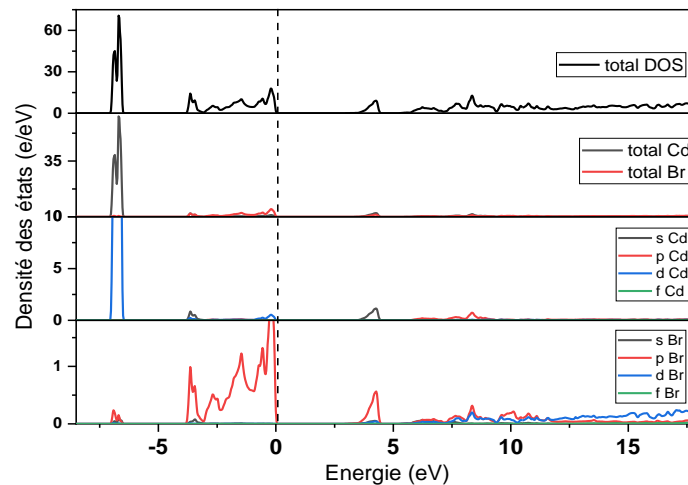


Figure II.5: DOS totales et partielles du composé CdBr_2 sans TB-mBJ.

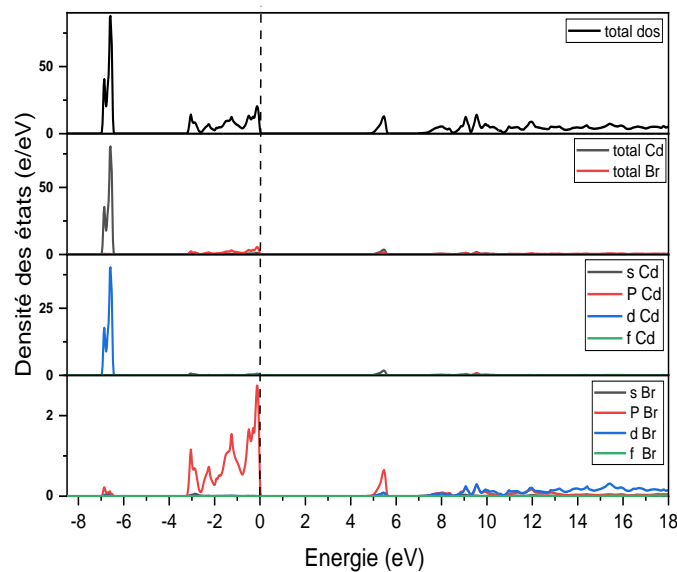


Figure II.6: Densité des états totale et partielle du composé CdBr_2 avec TB-mBJ.

➤ **Région de la bande de valence (valeurs négatives de l'énergie ≤ 0 eV):**

Il y a deux régions de valence importantes comme suit:

- **[-7,5;-6,25]:** dans cette région la contribution de l'état d-Cd est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale p-Br. Cette partie est responsable de la liaison covalente.
- **[-3,75;0]:** dans cette région la contribution de l'état p-Br est dominante.

➤ **Région de la bande de conduction (valeurs positives de l'énergie ≥ 0 eV):**

Il y'a trois régions de valence importantes qui sont :

- **[3,75;4,8]:** il y a une contribution dominante de l'état p-Br avec une très faible contribution de l'orbitale s-Cd.
- **[5,5;12,5]:** dans cette région la contribution de l'état d-Br est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale p-Br.
- **[12,5;17,5]:** dans cette région la contribution de l'état d-Br.

En conclusion, nous prévoyons une liaison Cd-Br de caractère ionique dominant et nous confirmons la non-contribution totale des orbitaux f de Cd et de Br.

II.3.2.3. Densité de charge

La densité de charge électronique est la probabilité de trouver un électron de charge e dans une certaine région de l'espace. En étudiant la distribution de charge dans un plan donné, il est possible de connaître la nature des liaisons chimiques, et ainsi expliquer le transfert de charge [4].

Dans le cadre de la tension, on peut observer une échelle composée des couleurs de l'arc-en-ciel: rouge pour indiquer la région avec la plus grande densité d'électrons, et où les couleurs jaunes et vert indiquant une diminution de la densité électronique, et la couleur bleue pour la région pauvre en électron [5].

On souligne les remarques suivantes:

- **Autours des atomes Cd et Br, les contours sont bien circulaires avec une très légère déformation, impliquant ainsi un caractère covalent dominant pour la liaison Cd-Br.**
- **Les résultats obtenus de l'analyse des densités de charge sont en bon accord avec ceux dégagés des densités d'états.**

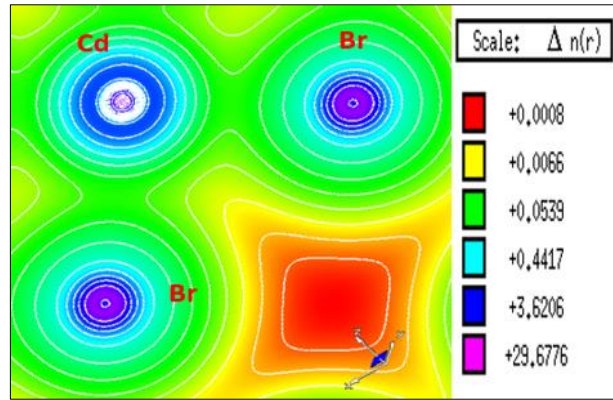


Figure II.7: Densité de charge calculée dans un plans contenant les atomes Cd et Br.

II.3.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques jouent un rôle important pour expliquer les interactions rayonnements électromagnétiques-matière. Ils sont directement liés aux structures de bandes des semi-conducteurs et donc les paramètres optiques sont ceux qui déterminent la performance de tel semi-conducteur. Les propriétés optiques sont décrites par la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction $n(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ [6].

$$\omega = \epsilon_i(\omega) + i\epsilon_r(\omega) \quad (\text{II.3})$$

Les spectres optiques dépendent fortement du nombre de points k. Dans ce calcul on utilise une maille dense composé de points-k ($10 \times 10 \times 11$).

II.3.3.1. Fonction diélectrique

La première étape dans le calcul des propriétés optiques est le calcul de la fonction diélectrique dans ses deux parties réelle et imaginaire. Les résultats de ces calculs en utilisant l'approximation GGA-PBE-SOL sans et avec TB-mBJ.

Dans la représentation des parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du composé CdBr_2 ils existent cinq pics principaux notés A, B, C, D et E qui représentent les transitions électroniques entre états d'atomes Cd et Br et qui sont en accord avec les résultats de calculs des densités des états.

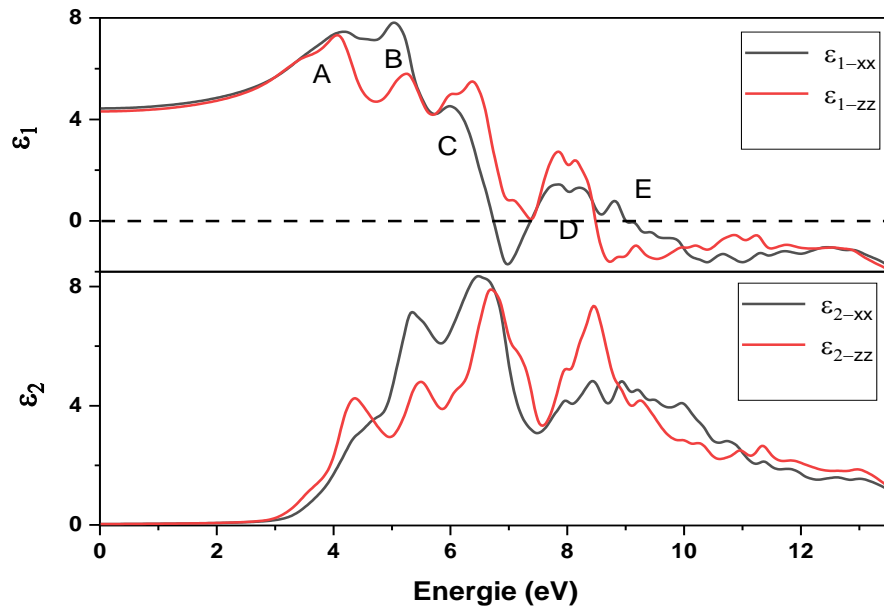


Figure II.8: Parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident (eV) sans TB-mBJ.

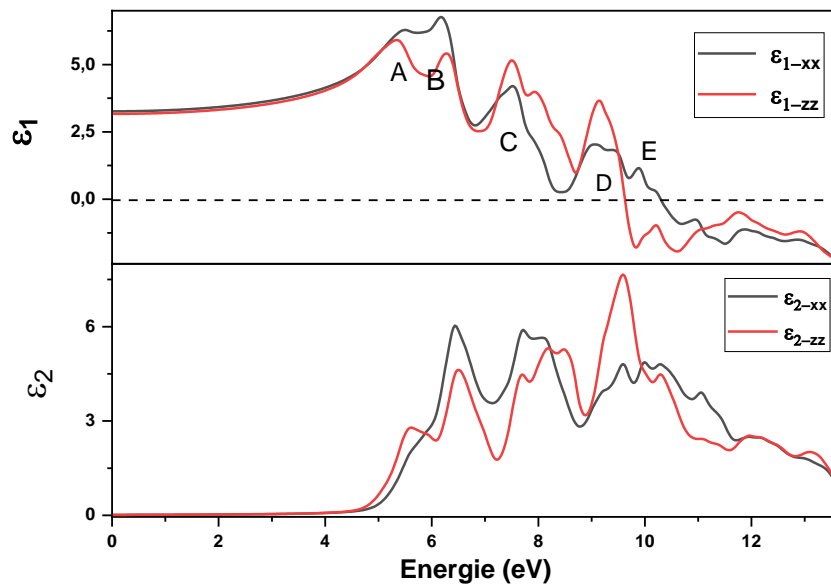


Figure II.9: Parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident (eV) avec TB-mBJ.

II.3.3.2. Autres propriétés optiques

Toutes les propriétés suivantes peuvent être calculées à partir des deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique :

- Absorption $I(\omega)$: pour l'estimation du gap optique.

- Réflectivité $R(\omega)$.
- Perte d'énergie «Energy loss» $L(\omega)$: décrit l'énergie d'un électron accéléré qui traverse le cristal.
- Indice de réfraction $n(\omega)$.

Les résultats des calculs obtenus sont illustrés dans les figures II 9et II 10.

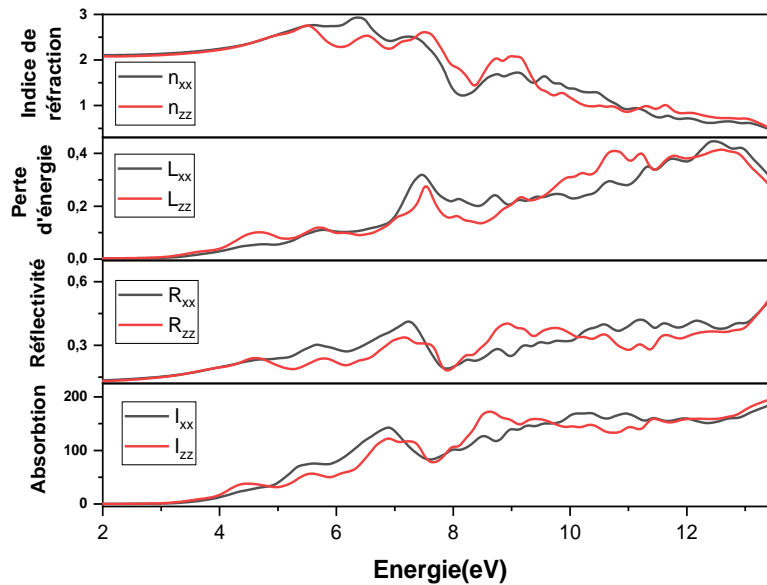


Figure II.10: Propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident le long des deux directions cristallographiques: absorption I , indice de réfraction n , perte d'énergie L et réflectivité R , sans TB-mBJ.

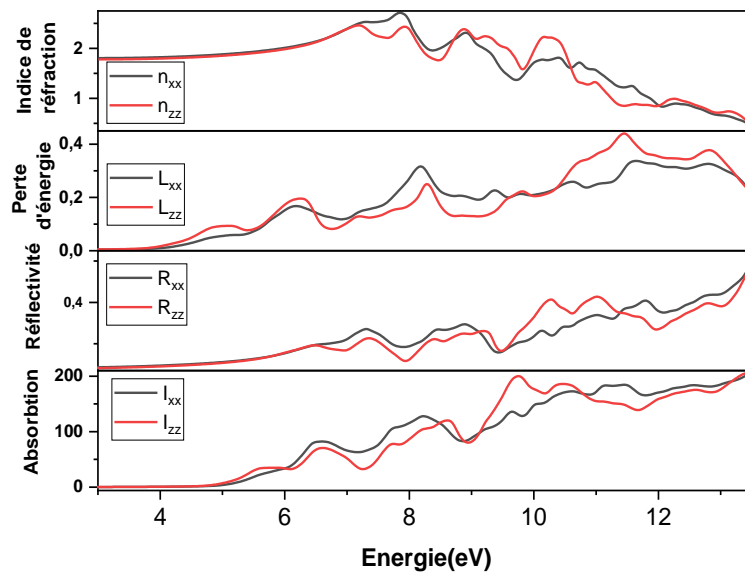


Figure II.11: Propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident des deux directions cristallographiques : absorption I , l'indice de réfraction n , la perte d'énergie L et la réflectivité R , avec TB-mBJ.

Les résultats tirés des figures II.10 et II.11 sont regroupés dans le tableau II.3 ci-dessous.

Tableau II.4: Résultats de calcul des propriétés optiques de CdBr_2 sans et avec TB-mBJ.

Approximation	Energie à I_0 ≡ Gap optique (eV) (xx, zz)	Indice de réfraction n_0 (xx, zz)	Perte d'énergie $L(\omega)$ à ω_p ($10^2/\text{cm}$) (Energie en eV) (xx, zz)	Réflexivité (Energie en eV) (xx, zz)
PBE-SOL-GGA sans TB-mBJ	3.01, 2.84	2.11, 2.08	0.38, 0.39 (11.71, 11.74)	0.19, 0.18 (7.63, 7.63)
PBE-SOL-GGA avec TB-mBJ	4.31, 4.23	1.81, 1.78	0.34, 0.44 (11.82, 11.66)	0.18, 0.12 (7.12, 7.14)

II.4. Calculs des propriétés avec PBE-GGA-SOL+U

L'approximation DFT+U est une correction apportée aux fonctionnelles DFT standard (LDA ou GGA). Elle a été introduite pour la première fois par Anisimov [7] pour traiter les matériaux corrélés. Le principe consiste à ajouter aux fonctionnelles LDA ou GGA un terme correctif qui décrit les répulsions entre électrons fortement localisés. Cette interaction additionnelle n'est alors appliquée qu'entre les orbitales à fort caractère atomique localisé sur un même site telles que les orbitales 5f dans les actinides.

Cela a pour effet, dans des conditions appropriées, de favoriser les états isolants par rapport aux états métalliques et ainsi de corriger des erreurs connues de la LDA ou de la GGA. L'utilisation de la DFT+U s'est donc avérée satisfaisante pour la description de nombreux matériaux fortement corrélés [8].

II.4.1. Propriétés structurales

Dans les figures II.12 et II.13 ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume et la déviation du rapport des paramètres de maille c/a . Les paramètres du réseau «a et c» à l'équilibre sont calculés à partir du volume V_0 à l'équilibre (optimisé) et qui correspond au minimum de la courbe $E=f(V)$.

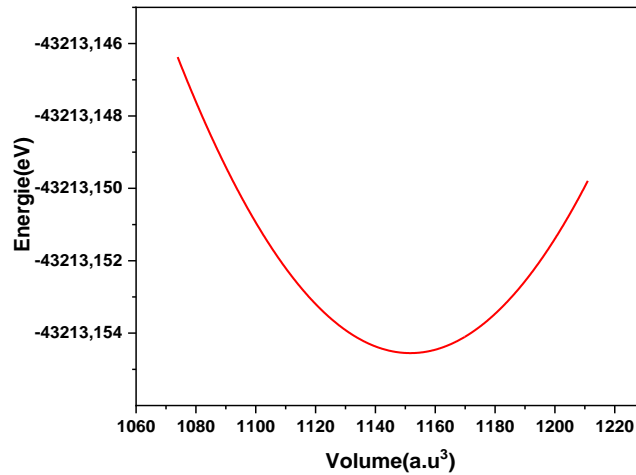


Figure II.12: Variation de l'énergie totale (eV) en fonction du volume du CdBr₂ (u.a³).

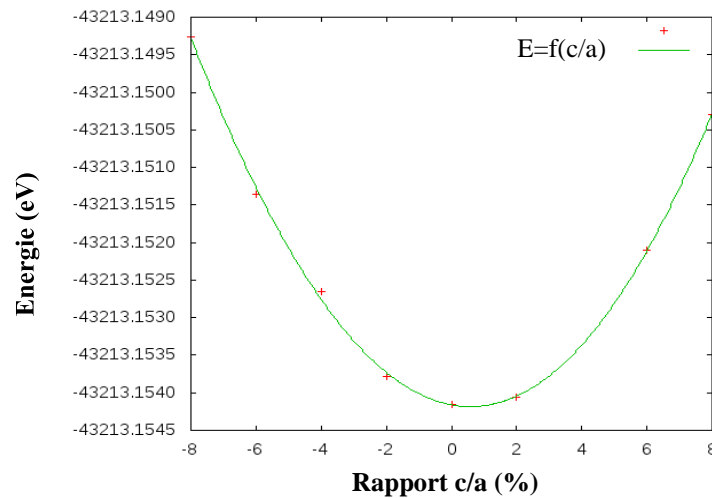


Figure II.13: Variation de l'énergie totale (eV) en fonction du rapport c/a (%).

Les résultats tirés de l'optimisation du volume et du rapport c/a sont regroupés dans le tableau II.5.

Tableau II.5: Résultats des calculs des paramètres de maille du composé CdBr₂.

	a (Å)	c (Å)	V ₀ (Å ³)	B (GPa)	B'	E ₀ (Ry)
Expérimental [1]	3.985	12.561	172.75	43.4470	6.0896	-43213.1545
FP-LAPW	3.912	12.252	162.381			
Δi/i (i=a,c,V) (%)	1.83	2.46	5.80			

Les écarts dans les valeurs de a, c et du volume sont très appréciables et reflète que la fonctionnelle adoptée pour le calcul des propriétés est bien adéquate.

II.4.2. Propriétés électroniques

II.4.2.1. Structure de bande

Le calcul de la structure de bande a été effectué avec la méthode GGA-PBE-SOL+U sans et avec TB-mBJ. Les résultats obtenus sont ornés dans les figures II.14 et II.15.

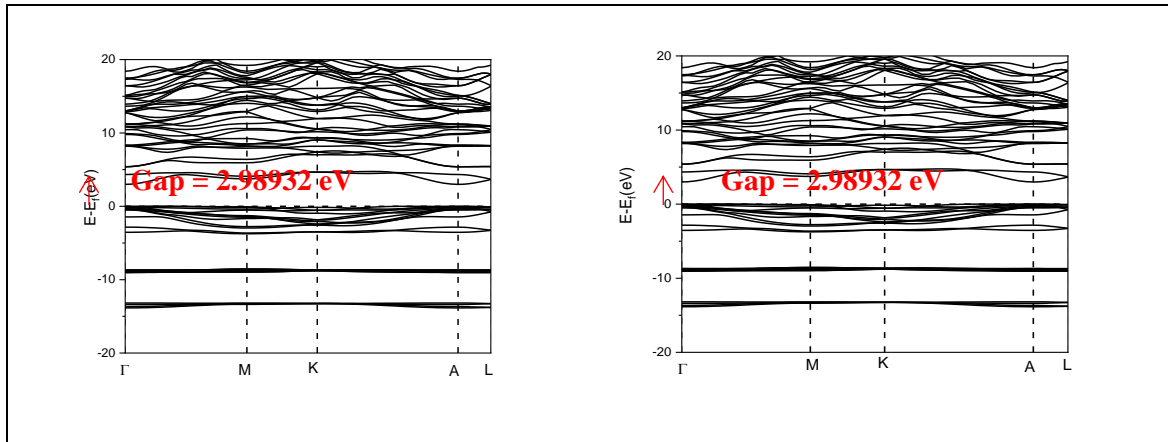


Figure II.14: Structures de bande de CdBr_2 avec DFT+U et PBE-GGA-SOL pour les deux configurations électroniques down (gauche) et up (droite) sans TB-mBJ.

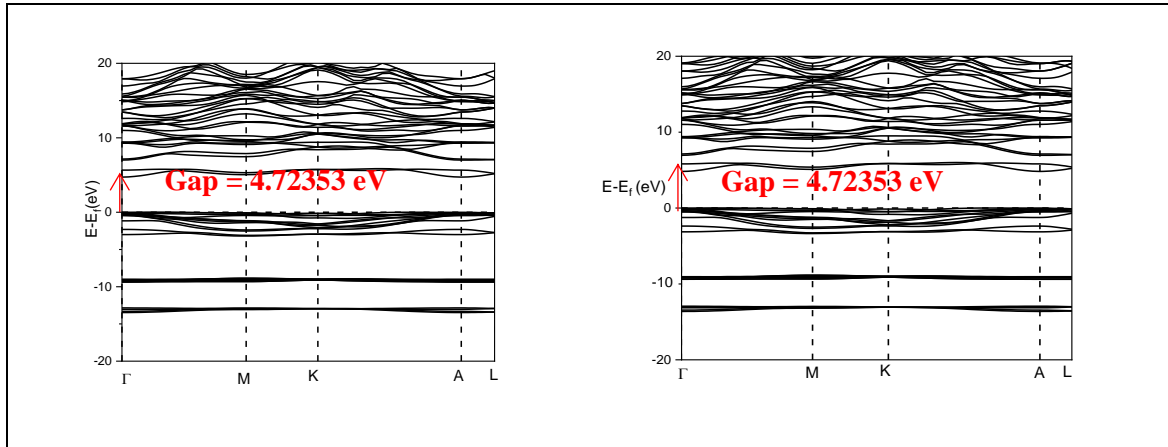


Figure II.15: Structures de bande de CdBr_2 avec DFT+U et PBE-GGA-SOL pour les deux configurations électroniques down (gauche) et up (droite) avec TB-mBJ.

L'analyse des résultats des structures de bandes sans et avec TB-mBJ pour le composé hexagonal CdBr_2 par l'approximation PBE- GGA-SOL a conduit aux résultats illustrés dans le tableau II.4.

Tableau II.6: Valeurs de la bande interdite calculés pour CdBr_2 par l'approximation PBE- GGA-Sol.

Approximation	Gap (eV)			
	Sans TB-mBJ		Avec TB-mBJ	
PBE- GGA-SOL+U	Max-BV	Min-BC	Max-BV	Min-BC
	0.00029 (Γ)	2.98961 (Γ)	0.00054(Γ)	4.72407(Γ)
	2.98932 direct		4.72353 direct	

Le gap d'énergie concernant le composé CdBr_2 entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction se trouvent aux points de symétries Γ , donc notre matériau a un **gap direct** et qui vaut $E_g = 2.99 \text{ eV}$. Pour avoir une meilleure estimation des valeurs de bande énergétique interdite. La valeur de la bande interdite de CdBr_2 trouvée par la méthode TB-mBJ $E_g = 4.72 \text{ eV}$.

II.4.2.2. Densités des états totale et partielle (DOS)

L'application de la correction U dans le calcul de la densité des états totale et partielle a abouti aux résultats de figure II.16 et figure II.17.

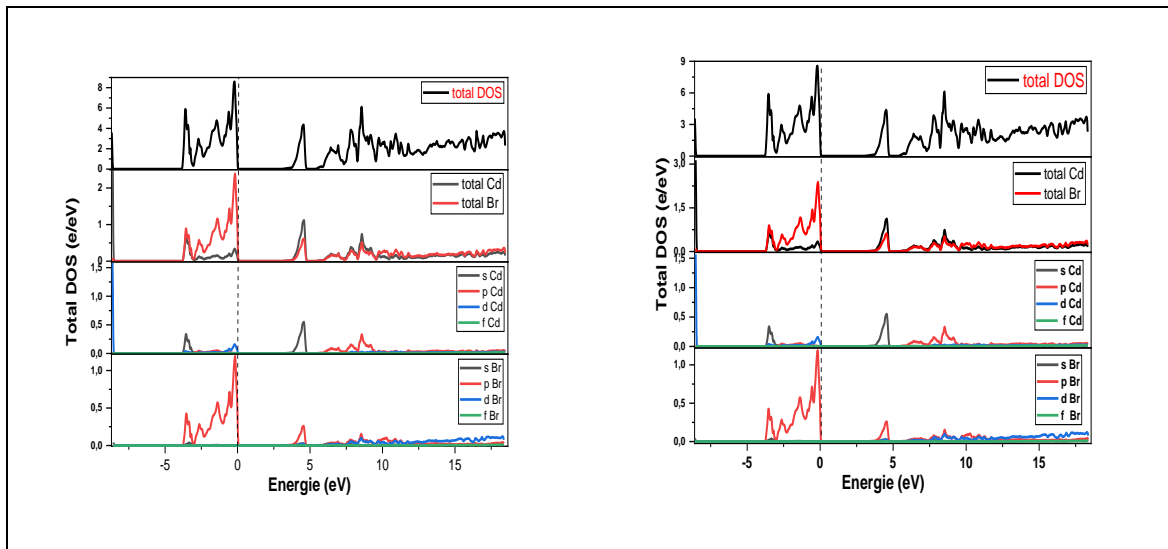


Figure II.16: Densités des états de CdBr_2 avec DFT+U et PBE-GGA-SOL pour les deux configurations électroniques down (gauche) et up (droite) sans TB-mBJ.

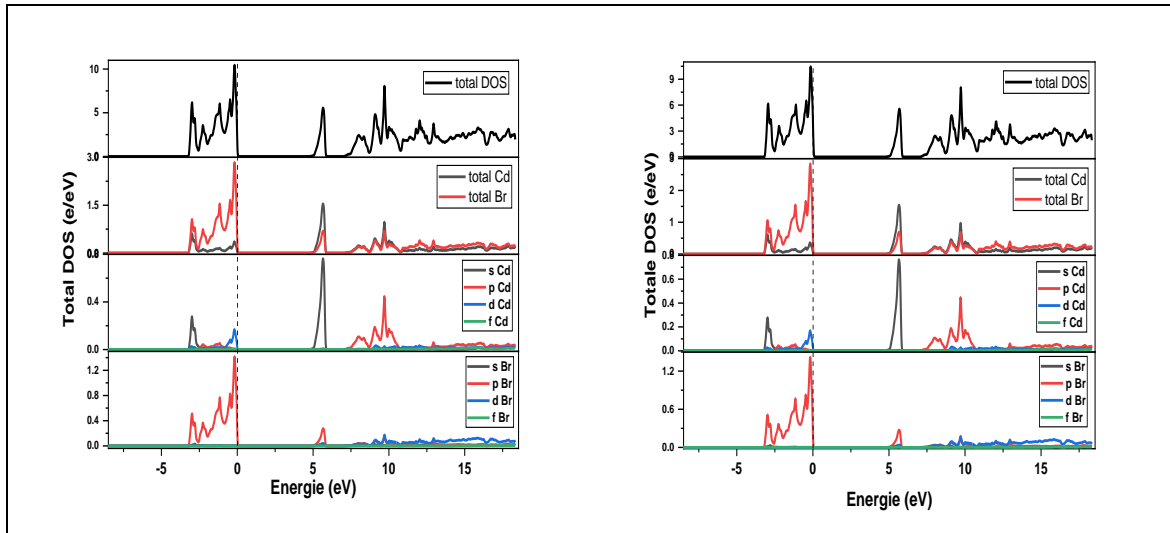


Figure II.17: Densités des états de CdBr_2 avec DFT+U et PBE-GGA-SOL pour les deux configurations électroniques down (gauche) et up (droite) avec TB-mBJ.

➤ **Région de la bande de valence (valeurs négatives de l'énergie ≤ 0 eV):**

Il y a une région de valence importante comme suit:

- **[-3.24;0]:** dans cette région la contribution de l'état p-Br est dominante avec une très faible contribution des orbitale s-Cd, d-Cd et p-Cd. cette partie est responsable de la liaison covalente.

➤ **Région de la bande de conduction (valeurs positives de l'énergie ≥ 0 eV):**

Il y'a deux régions de valence importantes qui sont:

- **[5;5.7]:** dans cette région la contribution de l'état s-Cd est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale p-Br.
- **[7,5;17,5]:** dans cette région la contribution de l'état p-Cd est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale d-Br.

II.4.2.3. Densité de charge

Nous avons calculé la densité de charge pour le système CdBr_2 avec la méthode GGA-PBE-SOL+U et les résultats ont exprimés dans la figure II.18.

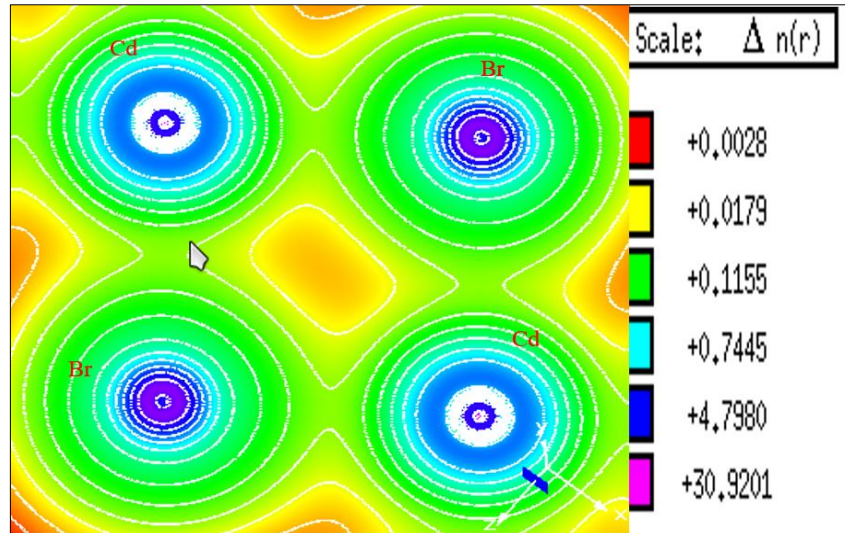


Figure II.18: Densité de charge calculée dans un plans contenant les atomes Cd et Br.

II.4.3. Propriétés optiques

II.4.3.1. Fonction diélectrique

Les figures II.19, II.20 reflète le résultat de calcul de la fonction diélectrique par GGA-PBE-SOL+U avec et sans TB-mBJ.

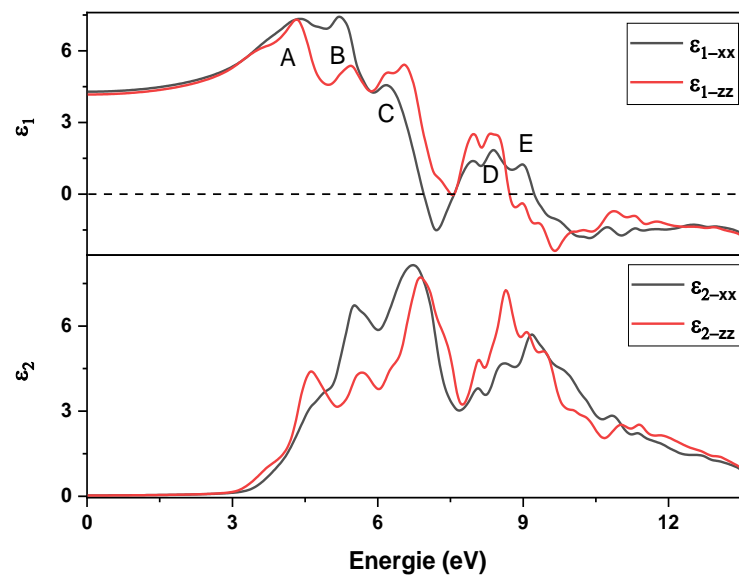


Figure II.19: Parties réelle et imaginaire de la fraction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident (eV) sans TB-mBJ.

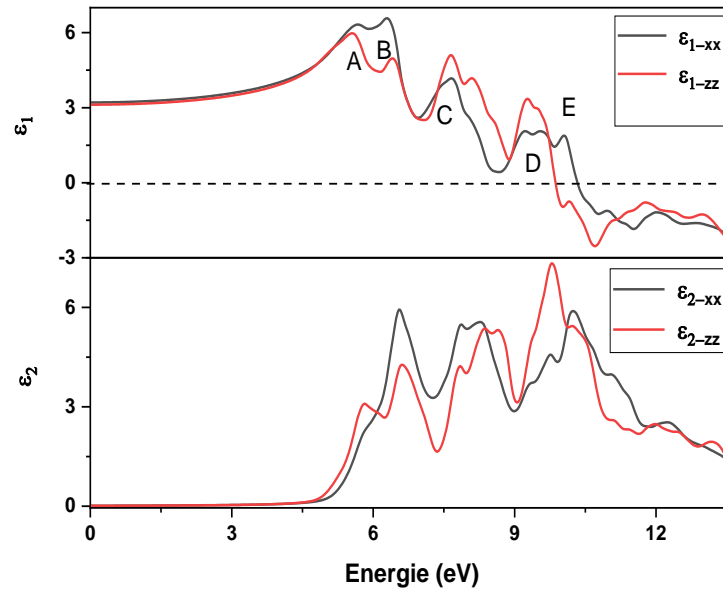


Figure II.20: Parties réelle et imaginaire de la fraction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident (eV) avec TB-mBJ.

II.4.3.2. Autres propriétés optiques

Les autres propriétés optiques ont été aussi calculées et les résultats font l'objet des figures II.21, II.22.

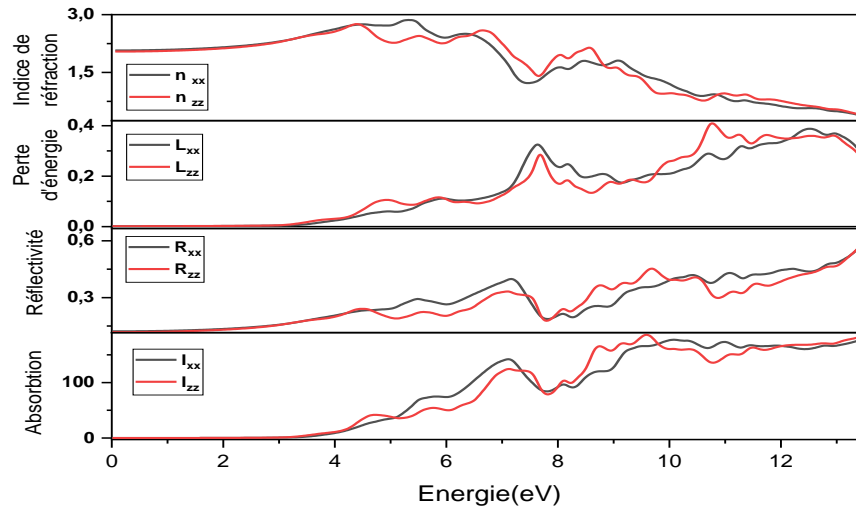


Figure II.21: Propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident le long des deux directions cristallographiques : absorption I , indice de réfraction n , perte d'énergie L et réflectivité R sans TB-mBJ.

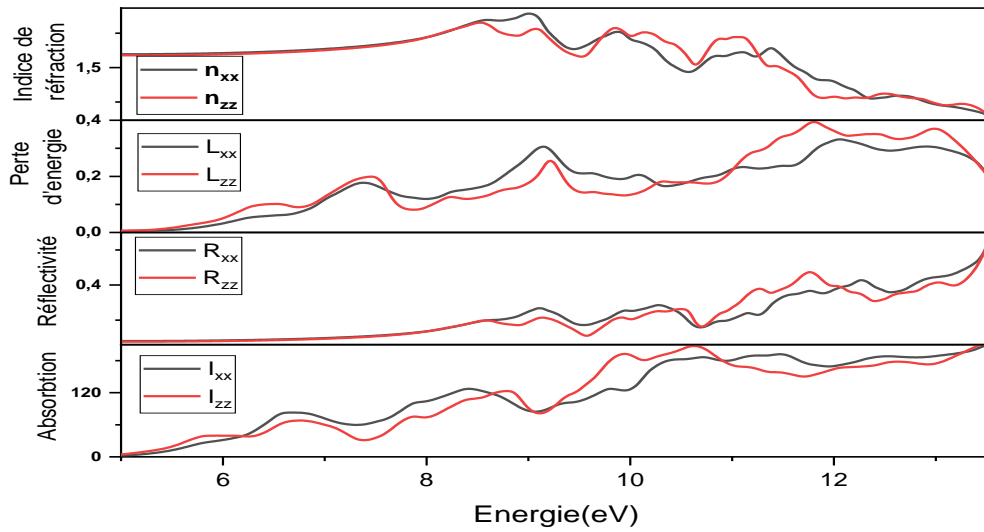


Figure II.22: Propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident des deux directions cristallographiques : absorption I , indice de réfraction n , perte d'énergie L et réflectivité R avec TB-mBJ.

Tableau II.7: Résultats de calcul des propriétés optiques de CdBr_2 par DFT+U sans et avec TB-mBJ.

Approximation	Energie à I_0 Gap optique (eV) (xx, zz)	Indice de réfraction n_0 (xx, zz)	Perte d'énergie $L(\omega)$ à ω_p ($10^2/\text{cm}$) (Energie en eV) (xx, zz)	Réflectivité (Energie en eV) (xx, zz)
PBE-GGA-SOL sans TB-mBJ	3.14, 3.01	2.07, 2.04	0.39, 0.41 (12.50, 10.76)	0.19, 0.18 (7.82, 7.80)
PBE-GGA-SOL avec TB-mBJ	4.42, 4.34	1.79, 1.77	0.33, 0.39 (11.96, 11.71)	0.17, 0.11 (7.22, 7.28)

Des résultats reportés dans le tableau II.5, nous constatons que les valeurs du gap optique sont considérablement améliorées par l'introduction du potentiel TB-mBJ dans le calcul. Aussi, Les autres propriétés optiques ont vu leurs valeurs légèrement diminuées après l'injection du TB-mBJ.

Le tableau ci-dessous représente les valeurs obtenues par les deux méthodes PBE-GGA-SOL et PBE-GGA-SOL+U sans et avec TB-mBJ

II.5. Comparaison entre LSDA et LSDA+U

Dans le tableau II.8 ci-dessous, nous avons reporté les résultats obtenus par LSDA et par LSDA+U pour but de comparaison. Il est clair que la TB-mBJ a considérablement amélioré l'estimation des différents paramètres électroniques et optiques à savoir les

bandes interdites électroniques et optiques. Néanmoins, l'introduction du facteur de correction d'Hubbard U n'a eu presque aucun effet sur ces mêmes paramètres électroniques et optiques.

Tableau II.8: Valeurs de la bande interdite (électronique et optique), indice de réfraction, perte d'énergie et réflectivité calculées par les deux méthodes PBE-GGA-SOL et PBE-GGA-SOL+ U sans et avec TB-mBJ.

	Eg (eV), PBE-GGA-SOL		Eg (eV), PBE-GGA-SOL+U	
	Sans TB-mBJ	Avec TB-mBJ	Sans TB-mBJ	Avec TB-mBJ
Gap électronique	2.75	4.52	2.98932	4.72353
Gap optique (I)	3.01, 2.84	4.31, 4.23	3.14, 3.01	4.31, 4.23
Indice de réfraction (n)	2.11, 2.08	1.81, 1.78	2.07, 2.04	1.79, 1.77
Perte d'énergie (L)	11.71, 11.74	11.82, 11.66	12.50, 10.76	11.96, 11.71
Réflectivité (R)	7.63, 7.63	7.12, 7.14	7.82, 7.80	7.22, 7.28

Nous constatons clairement que la correction d'Hubbard n'a pas apporté d'amélioration quant à l'estimation de toutes les propriétés étudiées. Ceci peut être expliqué par le fait que l'orbital f de l'atome de Cd est rempli de 10 électrons et ne contient pas de case vacante ce qui n'engendre aucune activité magnétique et cette dernière est considérablement affectée par les différentes valeurs du coefficient U de la correction d'Hubbard.

II.6. Conclusion

L'étude à l'aide des deux variantes DFT et DFT+ U des différentes propriétés du composé CdBr_2 nous a permis d'extraire les conclusions suivantes :

- notre matériau est un isolant de choix avec une fenêtre de transparence.
- Le composé CdBr_2 se caractérise par une liaison Cd-Br covalente.
- Le gap électronique est direct Γ .
- la correction Hubbard- U affecte les propriétés électroniques et n'affecte pas les propriétés optiques.
- TB-mBJ améliore considérablement l'estimation des propriétés électroniques et optiques et spécialement celle de la bande interdite. Néanmoins l'addition du paramètre U n'a apporté aucune amélioration.

Références bibliographiques

- [1]: F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures 30 (1944) 244.
- [2]: R.S Mitchell, Single crystal x-ray study of structural polytypism in cadmium bromide, Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie 144 (1977).
- [3]: Ch. Aouragh, Etude ab initio des propriétés structurales et électroniques de la pérovskite PbZrO_3 , mémoire de master, université Mohamed Khider de Biskra (2020) p11.
- [4]: N. Bouarissa, Electron and positron energy levels and deformation potentials in group-iii nitrides. 391-402 (2002) 51,73.
- [5]: S.Hadjadj, F.Z. Serbah, Investigation des propriétés physiques du composé cubique et centrosymétrique CuF par la méthode FP-LAPAW (WIEN2K), mémoire de master, université Amar Telidji de Laghouat (2022) p18.
- [6]: H.A. Mehad, Investigation des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages ternaires semi-conducteurs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$: simulation basée sur la DFT, mémoire de master, université Akli Mohand Oulhadj de Bouira (2021) p52.
- [7]: V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Band theory and mott insulators: Hubbard U instead of stoner I, Phys. Rev. B 44 (1991) 943-954.
- [8]: V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Liechtenstein, First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method, J. Phys. Condens. Matter 9 (1997) 767-808.

Au cours de ce travail, nous avons cherché à comprendre les différentes propriétés structurales, électroniques, et optiques du composé CdBr_2 étudié à l'aide d'approximation PBE-GGA-SOL et la correction Hubbard-U.

Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit:

Le potentiel TB-mBJ intégré dans les calculs donne une valeur du gap plus proche à l'expérimentale que l'approximation PBE- GGA-SOL seule.

Sur le plan structural, le CdBr_2 cristallise dans une structure cristalline hexagonale à empilement compact.

En ce qui concerne les propriétés électroniques ont été réalisé en PBE-GGA-SOL+U, les résultats des structurales de bandes de CdBr_2 démontrent un caractère isolant avec un gap d'énergie E_g égale à 4.72 eV. Il se distingue par des propriétés isolantes en raison de sa structure cristalline et de la nature des liaisons chimiques présentes. De plus, les résultats des densités de charge illustrent une liaison de nature covalente.

Du point de vue optique, le CdBr_2 présente une transmittance élevée dans le domaine du visible, ce qui en fait un matériau transparent. Il possède également une absorption notable dans l'ultraviolet et le proche infrarouge. Cette combinaison de propriétés optiques en fait un candidat prometteur pour des applications telles que les cellules solaires, les détecteurs optiques et les dispositifs d'affichage.

Dans le cas du CdBr_2 , le cadmium (Cd) est un élément de transition mais il ne possède pas de moment magnétique intrinsèque significatif. De plus, le bromure (Br) est un halogène qui n'est pas magnétique. Le CdBr_2 est généralement considéré comme non magnétique.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, et optiques du composé Bromure de cadmium (Cd Br_2) en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode DFT+U, et l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit:

Pour les propriétés structurales la méthode WC-GGA estime les valeurs

- les résultats avec TB-mBJ corrigent le gap.
- dans les résultats des propriétés électroniques notre matériau est un semi-conducteur.

Et les résultats des densités de charge illustrent une liaison de nature covalente.

- la méthode DFT+U en plus pour obtenir des valeurs très proches des valeurs expérimentales par rapport à la méthode DFT.

عنوان المذكرة: التحقيق في الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية لمركب $CdBr_2$ عن طريق تقريب PBE-GGA-SOL وطرق DFT و DFT + U.

المؤطرة/بلحاج.ص

الاسم: أمينة

اللقب: طويفير

الاسم: خيرة

اللقب: مادني

ملخص: لقد أجرينا دراسة نظرية باستخدام طريقة الموجات المستوية المعززة الخطية ذات الإمكانات الكلية (FP-LAPW) بواسطة كود wien2k بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وعلى (DFT + U) لتحديد الهيكلية الإلكترونية، والخصائص البصرية لمركب $CdBr_2$. يتم التعامل مع إمكانات الارتباط التبادلي من خلال تقريب التدرج المعمم (PBE-GGA-SOL). تتوافق الخصائص الهيكلية مثل معلمة الشبكة ومعامل الانضغاط ومشتقاتها بشكل جيد مع البيانات المحسوبة المتاحة. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها لهيكل النطاق وكثافة الحالات (DOS) وكثافة الشحنة أن مركب $CdBr_2$ له رابطة تساهمية بين Cd و Br، وبالنسبة لهيكل النطاق حصلنا على فجوة مباشرة (Γ) وله ميزة عازلة كما قمنا بحساب الخصائص البصرية لهذا المركب والنتائج ترتبط بالخواص الإلكترونية.

كلمات مفتاحية: DFT, Wien2k, DFT+U, بروميد الكاديوم, PBE-GGA-SOL, TB-mBJ.

Memory title: Investigation of the structural, electronic and optical properties of the $CdBr_2$ compound by the PBE-GGA-SOL approximation and the DFT and DFT+U methods.

Name: Amina

First name: TOUIFIR

Directed by: Dr. Soraya BELHADJ

Name: Kheira

First name: MADNI

Abstract: We have performed a theoretical study using full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method by wien2k code based on density functional theory (DFT) and (DFT+U) to determine the structural, electronic and optical properties of $CdBr_2$ compound. The cross-correlation potential is addressed by generalized gradient approximation PBE-SOL (PBE-GGA-SOL). Structural properties such as lattice parameter compressibility modulus and their derivatives are in good agreement with the obtained calculated data. The results obtained for the band structure, density of states (DOS) and charge density show that the $CdBr_2$ has a covalent bond between Cd and Br, and for the band structure we obtained a direct band gap (Γ) and it is insulator. We also calculated the optical properties of this compound and are well correlated to electronic ones.

Key words: DFT, Wien2k, DFT+U, $CdBr_2$, TB-mBJ, GGA-PBE-SOL.

Titre du mémoire: Investigation des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé $CdBr_2$ par l'approximation PBE-GGA-SOL et les méthodes DFT et DFT+U.

Nom: Amina

Prénom: TOUIFIR

Encadreur: Dr. Soraya BELHADJ

Nom: Kheira

Prénom: MADNI

Résumé: Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) par le code wien2k basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sur (DFT+U) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, et optiques du composé $CdBr_2$. Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (PBE-GGA-SOL). Les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données calculées obtenus. Les résultats obtenus pour la structure de bandes et les densités d'états (DOS) et la densité de charge montrent que le composé $CdBr_2$ a une liaison covalente entre Cd et Br, et pour la structure de bandes nous avons obtenu un gap direct (Γ). Il présente un caractère isolant. Nous avons calculé aussi les propriétés optiques de ce composé et les résultats sont en corrélation avec ceux électroniques. Il présente un caractère isolant.

Mots clés: DFT, Wien2k, DFT+U, $CdBr_2$, TB-mBJ, PBE-GGA-SOL.