

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

Université Amar Telidji – Laghouat –



Faculté des sciences

Département des sciences de la matière

Mémoire

Présentée par

AMEUR Anfel Saida

Pour obtenir le diplôme de

Master

Option : physique des matériaux

THÈME

Etude théorique basée sur le calcul ab-initio des quelques pérovskites

publiquement le.../.../.... devant le jury composé de :

Hamdi reghia	MAA	Université de Laghouat	Président
Lagoun Brahim	MCB	Université de Laghouat	Examineur
Khenchoul Salah	MCB	Université de Laghouat	Examineur
Cheriet Abderahmenn	MMA	Université de Laghouat	Encadreur

Année universitaire

Remerciement

*Je remercie mon dieu ALLAH qui est toujours
présent avec moi dans le
Meilleur et dans le pire.*

Je remercie aussi mon encadreur *Chrayt abd al
ahman.*

De m'avoir encadré et pour ces
Conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une
clairvoyance inouïe
Dans la rédaction de ce mémoire.

J'exprime mes sincères remerciements à Mme
hamdi roughia

D'avoir accepté de présider le Jury.

Je remercie sincèrement Mr Lagoun Brahim et Mr
khenchoul salah, d'accepter l'invitation pour
évaluer ce travail et l'enrichir.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :
A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la
hauteur de
L'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu
leur procure
Bonne santé et longue vie.
A que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long
de Ce travail :FATIMA et AWATIF, et bien sur A mes
frères
Labib, Nizar et Iyad sans oublié mes sœur
Maysam et Ritaje que j'aime.
A toute ma famille, et mes amis,
Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour
que ce
Travail soit possible, je vous dis merci.

Anfel

SOMMAIRE

Introduction générale	01
Chapitre I : Etats de l'art	
I.1 Introduction	04
I.2 Un peu d'histoire	04
I.3. Structure pérovskite idéale	04
I.4. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite	06
I.5. Propriétés et application des matériaux pérovskites	06
I.5.1. Propriétés électriques	07
I.5.2. Propriété optique	07
I.5.3. Propriétés catalytiques	07
Référence	8
Chapitre II : Le cadre théorique	
II.1 Introduction	10
II.2 Equation de Schrödinger	10
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer	11
II.4 Approximation des électrons libres	11
II.4.1 Approximation de Hartree	11
II.4.2 Approximation de Hartree Fock	13
II.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	15
II. 5. 1 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn	15
II. 6 Approche de Kohn-Sham	16
II.7. Résolution des équations de Kohn-Sham (Auto-cohérence de la densité de charge)	18
II.8. traitement de l'échange et de corrélation	19
II. 8.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)	19
II. 8. 2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	20
II.9 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total	21
II. 9. 1 .Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)	21
II. 9. 2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)	23
II. 9. 3 Principe de la méthode FP-LAPW	24
II.10 le code Wien2k	24
conclusion	26

Référence	27
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1 Introduction	29
III.2. Détails de calcul	30
III.2.2 Tests de convergence	30
III.3. Propriétés structurales	34
III.4. Propriétés électroniques	36
III.4.1. La structure de bande	37
III.4.2. La densité d'états (DOS)	38
Conclusion	44
référence	45
Conclusion général	46

Liste des tableaux

Tableau III-1	Variation de l'énergie totale en fonction de nombre RK_{\max}	31
Tableau III.2	La variation de l'énergie totale en fonction de nombre de K point	31
Tableau .III-3	La variation de l'énergie totale en fonction de nombre RK_{\max}	32
Tableau .III-4	La variation de l'énergie totale en fonction de nombre de K points.	33
Tableau .III-5	Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau $a_0(\text{\AA})$, module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' calculés par la GGA comparés avec les données expérimentales pour les composés CsCdF_3 et CsCdBr_3 .	36
Tableau. III-6	Valeurs des gaps d'énergie et la largeur de la bande de valence (VBW) (en eV) calculées par la GGA pour les composés CsCdF_3 et CsCdBr_3 .	37

Liste des figures

Chapitre I

- Fig. I.1 Présentation schématique de la structure de la pérovskite classique de formule générale ABX_3 . 5
- Fig. I-2 Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX_3 cubique 5

Chapitre II

- Fig. II-1 Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham. 18
- Fig. II-2 Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon R_{mt} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW. 22

Chapitre III

- Fig. III-1 Représente la structure cristalline du composé $CsCdX_3$. 29
- Fig. III-2 L'étude de la convergence du matériau $CsCdF_3$ 31
- Fig. III-3 La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k. 32
- Fig. III-4 Etude de la convergence du matériau $CsCdBr_3$ 33
- Fig. III-5 La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k. 34
- Fig. III-6 Représentation de l'énergie totale en fonction de volume pour les états Magnétique et les états non-magnétique pour $CsCdBr_3$ par l'approximation GGA 35
- Fig. III-7 Représentation de l'énergie totale en fonction de volume pour les états Magnétique et les états non-magnétique pour $CsCdF_3$ par l'approximation GGA 35
- Fig. III-8 La structure des bandes du composé $CsCdF_3$ en utilisant la GGA 38
- Fig. III-9 la structure des bandes composées $CsCdBr_3$ en utilisant la GGA 38
- Fig. III10 Densités d'états totales de $CsCdF_3$ 39
- Fig. III11 Densités d'états partiels de $CsCdF_3$ 40
- Fig. III12 Densités d'états totales de $CsCdBr_3$ 40
- Fig. III.13 Densités d'états partiels de $CsCdBr_3$ 41

Introduction générale

Les sciences des matériaux constituent un domaine très actif dans la recherche scientifique et le développement technologique qui embrasse les différents secteurs industriels. Les matériaux possédant une structure pérovskite suscitent depuis plus d'une décennie un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques optiques,... Ces propriétés sont sensibles à la température et à la pression.

En parallèle à ce développement technologique important, les cinquante dernières années sont accompagnées d'une révolution remarquable des méthodes de calcul dites *ab-initio*. Ces méthodes peuvent dans certains cas prédire des phénomènes physiques ou chimiques liés à la structure cristalline non encore observés (telles que le changement de phase et la stabilité structurale, la nature conductrice, les fréquences de vibration,...etc.).

L'objectif de ce travail est une investigation des propriétés structurales électroniques, de type pérovskite ABX_3 : $CsCdF_3$ et $CsCdBr_3$. Ces composés cristallisent dans la structure pérovskite cubique idéale de groupe d'espace $Pm3m$. Nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) [1.2], basée sur la méthode des ondes plane augmentées linéarisées à potentiel total (*FP-LAPW*) qui sont implémentées dans le code *WIEN2k* [3] que nous avons utilisé.

Le présent travail est composé de trois chapitres :

- *Le chapitre I* : est limité à la présentation de type des matériaux étudiés.
- *Le chapitre II* : présente les concepts de base de la DFT ainsi que les différentes formes des fonctionnelles d'échange-corrélation, en particulier l'approximation de la densité locale (LDA) [4] et l'approximation du gradient généralisée (GGA) [5]. En mettant l'accent sur le code *Wien2k* et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*full potentiel linearised augmented plane wave FP-LAPW*).
- *le chapitre III* : Dans cette partie nous présenterons nos résultats de calcul et la discussion de ces derniers.

Enfin notre conclusion.

Introduction générale

Référence

- [1] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, (1964) 864.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.

- [4] Hamann D R, *Phys. Bev. Lett.* 42 (1979) 662.
- [5] J. P. Perdew and Y.Wang, *Phys. Rev.B* 45 (1992).

I.1 Introduction

Ce premier chapitre a pour but de présenter des généralités sur les pérovskites. Au cours de cette partie, nous présentons leurs caractéristiques structurales principales.

I.2. Un peu d'histoire

La pérovskite a été décrite pour la première fois en 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Alekseevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A était le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet ion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iode, sulfure ou hydruure. La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

I.3. Structure pérovskite idéale

Les matériaux possédant une structure pérovskite suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques et de leur comportement optique. Ces propriétés sont sensibles à la température, la pression et aux changements de phase.

Les pérovskites idéales ont la formule générale ABX_3 où A est un alcalin, alcalino-terreux ou un terre-rare, B est un métal de transition et X est généralement l'oxygène, le fluor ou un halogène. La pérovskite idéale est cubique simple et appartient au groupe d'espace $Pm3m$. Elle possède un motif d'une molécule par maille ($Z = 1$). Le motif cristallographique de la pérovskite ABX_3 contient 5 atomes (figure I.1).

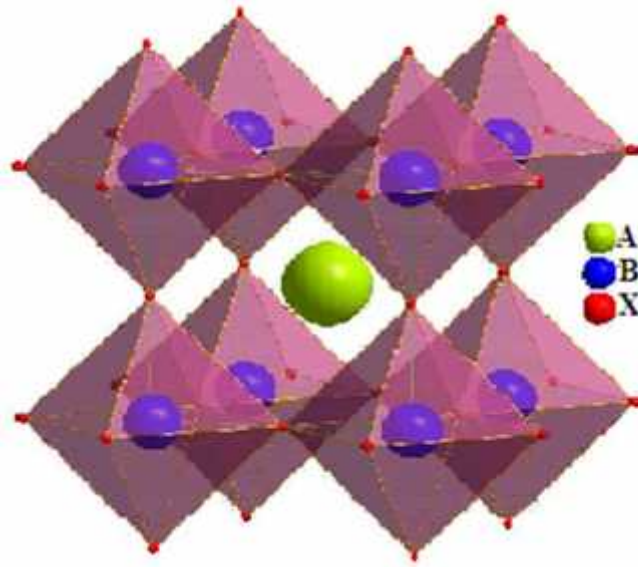


Fig. I-1: Présentation schématique de la structure de la pérovskite classique de formule générale ABX_3 .

En fonction du choix de l'origine, il ya deux façons de décrire la structure.

- **Dans la première** ; A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b ($1/2, 1/2, 1/2$) et les atomes X se trouvent au milieu de chaque face, dans la position 3c (0, $1/2, 1/2$) (Fig.I.2 (a)).
- **Dans la deuxième façon** ; l'origine est déplacée d'un vecteur ($1/2, 1/2, 1/2$), ce qui amène A à occuper la position 1b ($1/2, 1/2, 1/2$), B la position 1a (0, 0, 0) et les atomes X se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position 3c (0, $1/2, 1/2$) (Fig I.2 (b)).

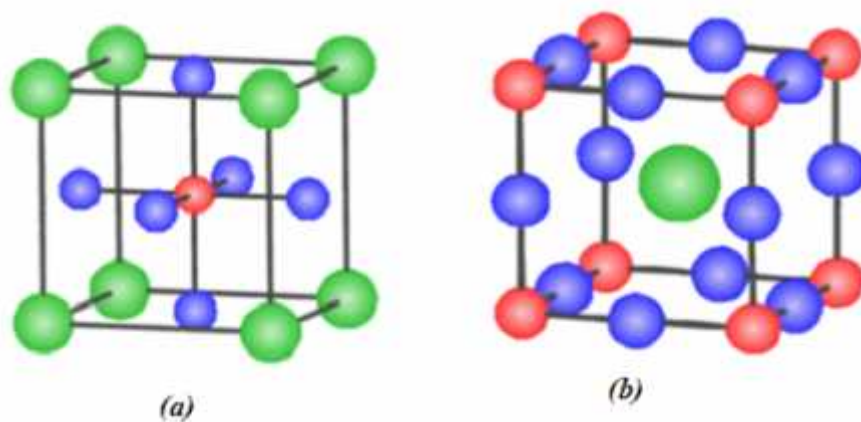


Fig. I-2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX_3 cubique.

Le cation A , généralement assez gros et peu chargé (mono ou divalent), a une coordinence de 12 dans ce réseau cristallin. Le cation B de coordinence 6 est un cation plus petit.

La charpente ion-covalente est formée d'octaèdres BX_6 partageant leurs sommets dans les trois directions cristallographiques. L'association de ces octaèdres forme des cavités dans lesquelles se localisent les cations A .

Spécifiquement, un cation B donné est séparé de ses six proches voisins par une distance de seulement $\frac{a}{2}$ où a est le paramètre du cube. Cette liaison est beaucoup plus étroite que celle reliant chaque atome A à ses douze voisins X ($d_{A-X} = a\sqrt{2}/2$) [1].

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm3m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles, appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique. [2]

I.4. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

Goldschmidt [3], a étudiée la stabilité de la structure pérovskite utilisant des conditions géométriques. En effet, ces structures sont soumises à des critères bien définis entre les rayons atomiques r_A , r_B et r_X . Ainsi le facteur de tolérance a été défini par la relation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (I.1)$$

Si le facteur de tolérance est compris entre 0,76 et 0,88, la symétrie est orthorhombique. Les de type pérovskite cubique n'existent que pour $0,88 < t < 1$. Ils possèdent une structure hexagonale si $t > 1$ [4.5].

La structure pérovskite de symétrie cubique dans le cas idéal, présente souvent des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques, c'est déformations sont dû généralement, à la différence des rayons des cations A et B qui implique le déplacement des atomes B dans les octaèdres ou encore dû aux déformations de ces derniers.

I.5. Propriétés et les applications des matériaux pérovskites

Ces dernières années, des matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants car ils ont un grand potentiel pour contribuer à pile à combustible solide, électrolyte solide, résistance fixe, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, etc., en raison de

la structure cristalline particulière, le magnétisme, la conductivité électrique, piézoélectrique et propriétés électro-optique , l'activité catalytique et la sensibilité de gaz,...etc. [6,7].

I.5.1. Propriétés électriques :

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide ; (train à sustentation magnétique).

Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité).

I.5.2. Propriété optique :

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.

I.5.3. Propriétés catalytiques :

La matrice ou la couche de catalyseur est généralement constituée d'une grille métallique, une structure céramique en nid d'abeille ou une autre structure céramique matricielle conçue pour offrir une surface maximum de support pour le catalyseur. Le matériel actif est déposé sur ce support d'une façon qui permet de garder une grande surface active [8].

Conclusion

Ce premier chapitre a pour but de présenter les généralités sur les pérovskites cubiques. Au cours de ces généralités, nous avons présenté leurs principales caractéristiques structurales ainsi que les diverses propriétés électriques de ces composés.

Référence

- [1] P. Coppens and V. Eibschutz, *Acta Crystallogr.* 19, 524 (1965).
- [2] M. Lebid Thèse Doctorat : Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium publiquement le 21 / 02 / 2016. Univ. Biskra.
- [3] V.M. Goldschmidt. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente.* VII, VIII 1927/1928
- [4] M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 26, 2008.
- [5] P. Coppens and V. Eibschutz, *Acta Crystallogr.* 19, 524 (1965).

- [6] L. Viciu, O.V. Golub, J.B. Wiley, *J. Solid State Chem.* 175 [88] (2003).
- [7] Y. Mao, S. Banerjee, S.S. Wong, *J. Am. Chem. Soc* 125[15718] (2003).

- [8] . Zhang, R., Jiang, B. and CAO, W. elastic piezoelectric and dielectric properties of multidomain.0.67PB (Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.33PbTiO₃singlecrystals.journal of applied Physic, 2001.

II.1 Introduction

Nous présenterons dans ce chapitre les fondements théoriques de la méthode ab-initio utilisée dans ce travail. Nous commençons tout d’abord par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l’équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir l’approximation de Born-Oppenheimer et l’approximation de Hartree-Fock. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basé principalement sur les théorèmes d’Hohenberg et Kohn (1964) et l’approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquerons comment le potentiel d’échange-corrélation peut être traité à travers les différentes approximations (LDA, GGA). Ensuite nous allons décrire les différents choix possibles pour la base des fonctions d’ondes et pour la forme du potentiel, plus particulièrement les Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) couplée au Potentiel Total (FP), qui sont implémentées dans le code WIEN2k [1] que nous avons utilisé.

II.2 L’équation de Schrödinger

La connaissance des propriétés physique d’un système nécessite la détermination de son énergie interne. Pour cela il faut résoudre l’équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs corps pour le système de N noyaux et n électrons. Peut être pose sous la forme d’une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le système.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \tag{II.1}$$

Où \hat{H} est l’hamiltonien donnée par la relation suivante :

$$\hat{H} = T_N + T_e + U_{ee} + U_{Ne} + U_{NN} \tag{II.2}$$

- E est la valeur propre de l’hamiltonien, et qui représente l’énergie totale du système :

$$E_{tot} = E_{noyau} + E_{elect} \tag{II.3}$$

- $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ représente la fonction d’onde de toutes les coordonnées (nucléaires aux positions $\vec{R}_I, I = 1, \dots, N$, électronique $\vec{r} = \vec{r}_i, i = 1, \dots, n$.

$$-\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \tag{II.4}$$

Les deux premiers termes (T_i, T_e) sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement et les trois derniers sont les opérateurs énergie potentielle d'interaction noyau/noyau (U_{IJ}), noyau/électron (U_{iI}), et électron/électron (U_{ij}).

Comme première approximation adoptée pour résoudre cette équation de Schrödinger est celle de Born-Oppenheimer.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons (1836 fois pour l'hydrogène) Par conséquent, leur vitesse est plus faible. Born et Oppenheimer (1927) ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, lorsque le noyau se meut, les électrons vont répondre instantanément à ce mouvement en occupant toujours les états de cœur de leurs configurations nucléaires. Les positions des noyaux peuvent donc être considérées comme *figées* et deviennent invariables.

Dans ce contexte, leur énergie cinétique E_i peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle répulsive U_{IJ} devient une constante.

Ce découplage de la dynamique électronique et nucléaire est connu sous le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer [2].

En tenant compte de cette approximation, l'hamiltonien devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

$$H = T_e + U_{iI} + U_{ij} \quad (\text{II.5})$$

Le problème de n électrons devient, ainsi, plus simple, mais reste encore impossible à résoudre. D'autres approximations sont nécessaires.

II.4. Approximations basées sur la fonction d'onde

II.4.1 Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants [3]. En tenant compte de cette approximation, le système à n électrons devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélations et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système.

Et à écrire la fonction d'onde comme le produit de fonctions d'onde mono électroniques ;

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}_i) \tag{II.6}$$

Dans ce modèle simplifié, on traite chaque électron individuellement : l'équation de Schrödinger à n électrons se ramène à n équations de Schrödinger à 1 électron:

$$-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + U_{ext}(\vec{r}_i, R) + U_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \Psi_i(\vec{r}) E \Psi_i(\vec{r}) \tag{II.7}$$

Dont $U_{ext}(\vec{r}_i, R)$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de coordonnées \vec{R} et $U_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction Coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j .

Hartree a introduit ce qu'il avait appelé méthode du champ auto-consistant (self-Consistent Field méthode, SCF) comme moyen qualitatif pour résoudre l'équation de Schrödinger.

On détermine, en premier lieu, l'énergie totale E qui se compose de deux parties :

1. La première partie E^1 est due au mouvement d'une seule particule en interaction avec les noyaux du système

$$E^1 = \sum_{i=1}^n E_{ii} \tag{II.8}$$

Tel que

$$E_{ii} = \int \Psi_i(\vec{r}_i) \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + U_{ext}(\vec{R}, \vec{r}_i) \right) \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \tag{II.9}$$

2. La deuxième partie E^2 de l'énergie totale inclut la contribution de deux électrons i et j (c'est l'énergie de Hartree) :

$$E^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \tag{II.10}$$

Le facteur 1/2 est pris en compte pour éviter le double comptage de J_{ij} et J_{ji} .

Le terme J_{ij} est appelée l'intégrale de Coulomb; il est écrit en fonction de la densité partielle $\rho_i(\vec{r}_i) = |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2$ électrons indépendants.

$$J_{ij} = \iint \frac{\rho_i(\vec{r}_i)\rho_j(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \tag{II.11}$$

Après avoir établi l'expression de l'énergie totale E on la minimise ensuite par rapport aux variations des orbitales atomiques $\Psi_i(\vec{r}_i)$ qui sont soumises aux n^2 conditions d'orthonormalisation des orbitales; nous introduisons donc n^2 multiplicateurs de Lagrange qu'on note ε_i l'équation aux variations s'écrit donc :

$$\delta \{E - \sum_{i=1}^n \varepsilon_i (\int |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 d\vec{r}_i - 1)\} = 0 \tag{II.12}$$

Les équations correspondantes aux multiplicateurs de Lagrange ε_i mènent à ensemble d'équations de Schrödinger à 1 électron dans un potentiel effectif qui prend en compte l'interaction avec le champ électrostatique des autres électrons, comme propose par Hartree :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{eff}^{(i)}(\vec{r}, \vec{R}) \right) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \tag{II.13}$$

Avec
$$U_{eff}^{(i)}(\vec{r}, \vec{R}) = U_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + \sum_{j \neq i} \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \tag{II.14}$$

Pour résoudre ce système d'équations différentielles de Hartree, on procède par itérations successives. Par le biais des fonctions d'ondes individuelles $\Psi_1^{(1)}, \Psi_1^{(2)} \dots \dots \Psi_1^{(n)}$ on calcule le potentiel effectif U_{eff}^1 . On réinjecte ce dernier dans le système que l'on résout, ce qui nous donne une autre série d'orbitales $\Psi_1^2, \Psi_2^2 \dots \dots \Psi_n^2$, ce qui nous donne un autre potentiel U_{eff}^2 et ainsi de suite. On itère la procédure jusqu'à obtenir un potentiel U_{eff}^n qui est identique au potentiel de l'étape précédente $U_{eff}^{(n-1)}$.

L'approximation de Hartree surestime nécessairement la répulsion coulombienne Puisqu'elle néglige les corrélations mais Elle souffre cependant de différents problèmes : l'hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli.

II.4.2 Approximation de Hartree-Fock

Dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [4], on ne fait aucune approximation sur l'hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n fonctions d'onde mono électroniques pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli :

$$\Psi_e = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_n) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix}$$

Où¹ $\frac{1}{N!}$ est un facteur de normalisation.

L'échange est due au principe d'exclusion de Pauli, qui découle du principe de Heisenberg, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis l'échange de deux particules. Fock [5] donc les fonctions d'onde des deux électrons occupant le même état spin-orbite ne peuvent pas exister.

Afin de chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono électroniques $\Psi_i(\vec{r})$, qui (minimisent l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant Y sous la forme du déterminant de Slater et l'hamiltonien des quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_X(\vec{r})\right)\Psi_i(\vec{r}) = E\Psi_i(\vec{r}) \tag{II.15}$$

Où $U_{ext}(\vec{r})$ le potentiel externe en $U_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree $U_X(\vec{r})$ est le potentiel d'échange exprime par :

$$U_X(\vec{r}) = - \int \frac{\Psi_i(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \tag{II.16}$$

Donc, la différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans ce terme d'échange. Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique, et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position.

L'énergie totale correspondante devient la somme de toutes ces quatre contributions énergétiques (cinétique des électrons, externe, de Hartree et d'échange):

$$E = E_{cin} + E_{ext} + E_H + E_X \tag{II.17}$$

Ce dernier terme, qui apparaît dans les systèmes plus complexes et notamment les cristaux, peut être pris en compte grâce à l'approche de Kohn-Sham dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, (DFT).

II.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

L'idée principale de la *DFT* est de décrire un système d'électrons en interaction a travers sa densité et non pas a travers la fonction d'onde de chaque électron.

Dans la *DFT*, les états des n électrons du système sont déterminés en appliquant le principe vibrationnel stipule que pour n'importe quelle fonction d'onde différente à celle de l'état fondamentale et satisfaisant la condition d'ortho normalité $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$.

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E \quad E_0 \tag{II.18}$$

Les premières bases de la *DFT* ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn [6], qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. Ensuite, Kohn et Sham ont rendu possible les applications de la *DFT*.

Le premier théorème constitue, juste, une déclaration de l'existence de la fonctionnelle E , sans donner aucune information concernant sa forme. Si cette fonctionnelle est connue (calculable), alors la densité électronique des états fondamentaux peut être obtenue en utilisant le second théorème.

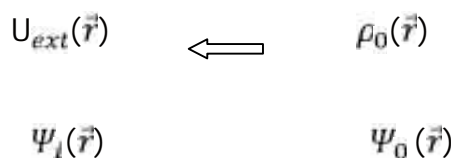
II. 5. 1 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn

Les deux théorèmes Hohenberg et Kohn (*HK*) [6] sont applicables pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe.

✓ Premier théorème :

Le schéma ci-dessous illustre l'apport que fournit le premier théorème de Hohenberg et Khom. Les simples flèches indiquent le schéma obtenu dans le cas de la résolution de l'équation de Schrödinger ou la connaissance du potentiel externe .Le premier théorème (HK), représenté par la double flèche, permet de compléter ce cycle.

Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.



Afin de calculer l'énergie des états fondamentaux pour un potentiel externe donné, on doit utiliser le principe vibrationnel sur lequel se base le deuxième théorème de HK :

✓ Deuxième théorème

Stipule que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.19})$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.20})$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ Est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système a plusieurs électrons.

La question qui se pose est comment déterminer la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ de manière plus simple.

II. 6 Approche de Kohn-Sham

Kohn et Sham [7] ont eu l'idée en 1965 de considérer un système fictif de n électrons indépendants dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les n orbitales Ψ_i des électrons et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

Kohn et Sham (KS) ont proposé ainsi un *ansatz* qui consiste à remplacer ce système d'électrons corrélés, impossible à résoudre analytiquement, par un système fictif d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe effectif.

On a:

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

$$E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

Puisque $E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})]$ n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel (défini par l'énergie de corrélation due à l'interaction coulombienne et l'énergie d'échange due au principe

d'exclusion de Pauli), Kohn et Sham ont introduit la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn :

$$E_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (II.23)$$

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ Est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation.

Ainsi, la fonctionnelle de l'énergie totale du système devient :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{cin}^{ind}[\Psi_i(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (II.24)$$

Soit :

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + \int U_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (II.25)$$

Le deuxième terme correspond à la fonctionnelle du potentiel externe en \vec{r} , et le troisième terme au potentiel d'Hartree définissant l'interaction entre l'électron en \vec{r} et la densité moyenne du champ électronique en \vec{r}' .

Le potentiel $U_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$ dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, ... Cette approche conduit donc à ce qu'on appelle self-consistent field (ou méthode du champ auto-consistant).

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham pour un système de n électrons indépendants dans un potentiel externe effectif.

$$E_{tot}^{KS} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_{XC}(\vec{r}) \right) |\Psi_i(\vec{r})\rangle = E_i |\Psi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, n \quad (II.26)$$

$$E_{KS} = E_{cin}^{ind}(\vec{r}) + (U_{ext}(\vec{r}) + U_H(\vec{r}) + U_{XC}(\vec{r})) \quad (II.27)$$

$$E_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2(\vec{r}) + U_{eff}(\vec{r}) \quad (II.28)$$

II.7. Résolution des équations de Kohn-Sham (Auto-cohérence de la densité de charge)

Le potentiel effectif U_{eff} dépend de la densité n qui dépend à son tour, des orbitales Ψ_i qui seront recalculées: Le potentiel effectif U_{eff} est inséré dans l'équation de Schrödinger de n électrons indépendants pour obtenir les orbitales Ψ_i de Kohn-Sham :

$$U_{eff}(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{eff}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \tag{II.29}$$

Les solutions (les fonctions d'ondes $\Psi_i(\vec{r})$) seront réinjectées dans l'équation (I.29), pour calculer la nouvelle densité décrite sous forme d'une sommation des densités d'électrons indépendants [8].

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(\vec{r})|^2 \tag{II.30}$$

Mais, en fait la solution Ψ_i ne peut être calculée avant que nous pouvons déterminer U_H et U_{ext} dans l'Hamiltonien KS. Une procédure d'itération sera donc nécessaire.

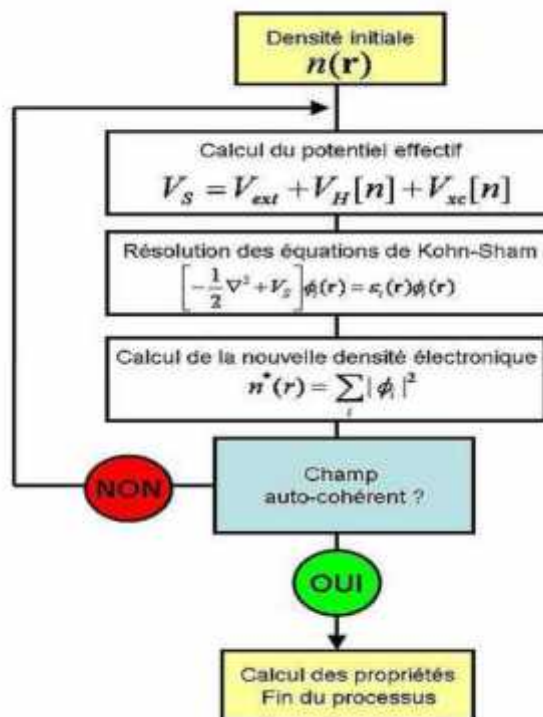


Fig. II.1: Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

Nous avons maintenant une méthode pratique pour résoudre le problème électronique des états fondamentaux, si la densité électronique est donnée, toutes les propriétés d'un système

peuvent être calculées via l'approche de Kohn-Sham. Ceci est devenu possible grâce au modèle des électrons indépendants.

Cependant, la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ demeure inconnue et ne peut être exprimée d'une façon exacte. Il est donc nécessaire d'aboutir à des approximations telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA) pour évaluer ce terme.

II.8. traitement de l'échange et de corrélation

II. 8.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation), proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965), consiste à supposer que le potentiel d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique locale c.-à-d. : En générale E_{XC} n'est pas une fonctionnelle de densité (\vec{r}) , mais dans la LDA, E_{XC} devient une fonctionnelle de densité, puisqu'elle correspond à un système de gaz homogène d'électron donc la densité est la même partout.

La fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation est donc l'intégrale simple d'une fonction de la densité en tout point de l'espace :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(\rho) d^3\vec{r} \tag{II.31}$$

$\epsilon_{XC}^{hom}(\rho)$ Est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité (\vec{r}) Explicitement, elle peut être séparée en une énergie d'échange :

$$\epsilon_{XC}^{hom}(\rho) = \epsilon_x^{hom}(\rho) + \epsilon_c^{hom}(\rho) \tag{II.32}$$

Et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac; son expression est connue sous la forme :

$$\epsilon_x^{hom}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \tag{II.33}$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation donnée par cette formule ont été obtenus par Perdew et Zunger [Perdew (1981)] en utilisant la méthode de calcul quantique Monte-Carlo :

$$\epsilon_c^{hom}(\rho) = \frac{-0.1423}{1+1.0529 \frac{1}{r_s} + 0.3334 r_s} \quad (II.34)$$

Une approximation locale telle que la LDA donne de bons résultats surtout dans le cas de systèmes covalents et les métaux simples pour lesquels la densité électronique varie lentement. Les propriétés fondamentales prédites par la LDA, notamment l'énergie totale du système étudié, s'accordent alors assez bien aux résultats expérimentaux [9].

La LDA a été étendue afin de pouvoir traiter les systèmes à spin polarisé ; il s'agit de l'approximation de la densité Local à Spin polarisé (*Local Spin polarized Density Approximation, LSDA*) [9.10].

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r}), \rho(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r}), \rho(\vec{r})] \epsilon_{XC}^{hom}[\rho, \rho] d^3r \quad (II.35)$$

Les inconvénients typiques de la LDA/LSDA résident dans la sous-estimation des paramètres de maille, de l'énergie de gap et des moments orbitaux de spin. C'est pourquoi d'autres termes doivent être réintroduits dans l'expression d'échange et de corrélation. C'est l'objet des méthodes dites GGA présentées dans la section suivante.

II. 8. 2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Un système réel est évidemment non homogène en densité électronique. Pour générer des fonctionnelles d'échange-corrélation plus précises, l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) consiste à considérer la densité d'électrons et son gradient (sa dérivée première en un point donne). Grâce à ce principe (utilisation du gradient de densité comme variable supplémentaire), la GGA peut fournir des résultats améliorés par rapport LDA. De manière générale la fonctionnelle d'échange-corrélation est définie dans la GGA par :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_C^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (II.36)$$

L'énergie d'échange peut être décrite de la façon suivante :

$$E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{LDA}[\rho, \nabla\rho] - \int_{\sigma} F(\Theta_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (III.36)$$

$F(\Theta_{\sigma})$ Est une fonction du gradient de densité de spin réduit Θ_{σ} , qui est défini par la relation :

$$\Theta_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\vec{r})} \quad (III.37)$$

Il est possible de démontrer que l'énergie d'échange présente (lorsque la distance entre les deux électrons est très grande) une valeur limite.

$\lim_{r \rightarrow \infty} \varepsilon_c \rho = -\frac{1}{2r}$ Cette limite dans le cas de l'échange LDA tend vers zéro. Donc, il a été développé des fonctionnelles qui permettent de retrouver des limites correctes. Perdew-Burke-Ernzerhof [11] ont présente une version améliorée de la GGA, sans éléments empiriques. Elle est caractérisée par la densité électronique locale et ses gradients du premier et du second ordre qui sont inclus dans son facteur d'amélioration.

Bien que l'approximation GGA et ses différentes versions aient largement montre leur efficacités (liaisons moléculaires, magnétismes dans les métaux, cohésion, propriétés électroniques de surface de métaux et de semi-conducteurs, ...), elles ne donnent pas toujours des résultats satisfaisants. Elles échouent toujours a déterminer les largeurs de bandes interdites. [12 ; 9 ; 13].

II.9 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total

Le code que nous avons utilise pour obtenir les résultats est le code Wien2k, qui utilise la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées plus Orbitales Locales a Potentiel Total (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave FP-LAPW*).

II. 9. 1 .Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

L'idée qui est à l' origine de la base des Ondes Planes Augmentées (APW) est que, loin des noyaux, les électrons sont plus en moins libres, et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes. Inversement, a proximité d'un noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isole. La méthode APW consiste, à séparer l'espace en deux régions :

- Une région interne des sphères atomiques S de rayon R_{mt} qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas. Une telle sphère est souvent appelée muffin tin sphère.
- La région complémentaire hors des sphères, appelée région interstitielle I [14].

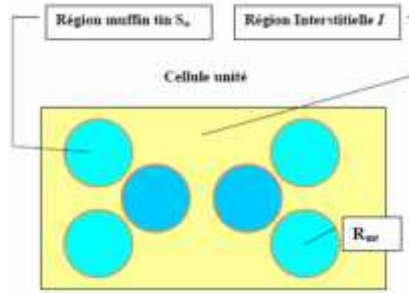


Fig. II.2. Répartition des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon R_{mt} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.

A l'intérieur de la sphère *muffin tin* (S), une combinaison linéaire des harmoniques sphériques $Y_{lm}(\vec{r})$ est utilisée pour définir la fonction d'onde $\varphi_S(\vec{r})$:

$$\varphi_S(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} U_l(r, E_l) Y_{lm}(\vec{r}) \dots \dots r < R_{mt} \tag{II.38}$$

A_{lm} Sont des coefficients du développement en harmoniques sphériques $U_l(r, E_l)$ et est la solution radiale qui satisfait l'équation de Schrödinger pour l'énergie E_l représente le potentiel *muffin tin*

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - E_l \right\} r U_l(r, E_l) = 0 \tag{II.39}$$

Dans la région interstitielle (I), une onde plane est utilisée comme suit :

$$\varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \tag{II.40}$$

Tel que :

Ω est le volume de la cellule unitaire (de la sphère *muffin-tin*), $C_G C'$ est un coefficient du développement en ondes planes déterminé par le Principe vibrationnel [15].

La convergence de cet ensemble de base est contrôlé par le rayon de coupure $R_{mt} K_{max}=6-9$

R_{mt} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et K_{max} est la magnitude du plus large vecteur d'onde \vec{k} dans la première zone de Brillouin irréductible, et G est le vecteur du réseau réciproque et \vec{r} est la position à l'intérieur des sphères (S).

On doit considérer que les ondes planes de la région interstitielle (II.40) se raccordent avec les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères *muffin tin* (II. 38). Assurant ainsi la continuité de φ et $\rho \varphi$ sur la surface des sphères, les coefficients A_{lm} donnent les définissants les ondes radiales :

$$A_{lm} = \frac{4\pi l}{\Omega U_l R_{mt}} \int_0^{R_{mt}} G(r) Y_{lm}(K+G) Y_{lm}(K-G) dr \quad (II.41)$$

La méthode des ondes planes augmentées présente quelques difficultés de calcul, notamment, les coefficients A_{lm} donnés dans l'équation (II.41), contiennent le terme $U_l R_{mt}$ au dénominateur. Or, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquels le terme $U_l R_{mt}$ s'annule à la limite de la sphère *muffin tin*. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise $U_l(r, E_l)$ associée à l'énergie propre, $E_l = \epsilon_n^K$ que nous cherchons. C'est ce que fait la méthode LAPW. [16]

II. 9. 2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Wave, LAPW), $U_l(r, E_l)$ est construit à une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué afin de déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$U_l(r, \epsilon_n^K) = U_l(r, E_0) + (E_0 - \epsilon_n^K) \left. \frac{\partial U_l(r, E_l)}{\partial E_l} \right|_{E_l=E_0} + o(E_0 - \epsilon_n^K) \quad (II.42)$$

En remplaçant les deux premiers termes du développement de l'équation (II.41) dans l'équation (II.37) pour l'énergie E_0 fixe, on obtient la définition de la méthode LAPW dans laquelle les fonctions de base à l'intérieur de la sphère *muffin-tin* sont sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r, E_0)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}_l(r, E_l)$.

L'expression générale de ce dernier est obtenue en généralisant à l'ensemble des énergies E_l de chaque atome au lieu d'une seule valeur fixe E_0

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r, E_l) = r U_l(r, E_l) \quad (II.43)$$

Donc la définition générale est :

$$\varphi_s(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l) + C_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) \dots \dots r < R_{mt} \quad (II.44)$$

$$\varphi_l(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \int_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} \dots \dots r > R_{mt} \quad (II.44)$$

Les coefficients A et B correspondant aux fonctions $\tilde{u}_l(\vec{r}, E_l)$ sont introduits. Afin de déterminer il est impératif que la continuité soit assurée à la surface des sphères *muffin tin* (égalité en valeur et en dérivée).

II. 9. 3 Principe de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées Linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (*FP LAPW*, (1993)) [17], est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Khon-Sham dans deux région arbitrairement définies de la maille élémentaire, la région I étant formée de sphères atomiques de rayon arbitraire R_{mt} ($mt = \text{muffin tin}$), et la région II de l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel $V(\vec{r})$ et la densité de charge $\rho(\vec{r})$ est décrit par des séries de fonctions radiales et angulaires pour les régions I et d'ondes planes pour la région II .

II.10. Wien2k

Dans cette section seront présentés les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code *FP-LAPW Wien2k*.

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, *Wien2k* va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de cœur. La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *mixer* qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*, *lapw2* et cœur sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin).

Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie E pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence

Un paramètre essentiel est $R_{mt} K_{max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K . Les vecteurs K qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre RK_{max} permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la

première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de *Bloch* assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à *Wien2k* d'avoir accès à diverses propriétés physiques (*forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale...*) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (*Density of States, DOS*), la structure de bandes, ... [18].

Conclusion

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 versions, 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.

La résolution de l'équation de Schrödinger revient à résoudre les n équations de Khon et Sham correspondant à n électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif en utilisant la méthode du champ auto-consistant (*SCF*).

La mixture entre la base des fonctions *FP-LAPW* permet d'étudier les systèmes électroniques avec plus de précision. D'où notre choix de l'utiliser à travers le code *Wien2k*.

Référence

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [2] Hartree D R, *Proc. Camb. Phil. Soc* 24 (1928) 89-110.
- [3] V. Fock: Näherungsmethode zur losung des quantenme chanischen Born M, Oppenheimer J R, *Ann. d. Physik.* 84 (1927) 457-484.
- [4] mehrkörperproblems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1), 126-148, (1930).
- [5] Fock V, *Z. Phys.* 61 (1930) 126-148.
- [6] Hohenberg P and Kohn W, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864-871.
- [7] Hedin L, *Phys. Rev.* 139A (1965) 796-823.
- [8] Perdew J P. and Wang Y, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [9] Hamann D R, *Phys. Bev. Lett.* 42 (1979) 662.
- [10] Perdew J P and Zunger A, *Phys. Rev. B* 23 (1981) no. 10, 5048-5079.
- [11] Perdew J P, Burke K et Wang Y, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533-16539.
- [12] Yin M T and Cohen M L, *Phys. Bev. B* 26 (1982) 5668.
- [13] Heyd J, Peralta J E, Scuseria G E and Martin R L, *J. Chem. Phys.* 123 (2005)
- [14] Schwarz K, Blaha P and Madsen G K H, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002)71.
- [15] Ritz, W *Annales Chemie et de Physique* 13, 145 (1908) 172.
- [17] H.L. Skriver, the LMTO method, Springer, Berlin (1984).
- [18] 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. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.

III.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter nos résultats de calcul obtenus des propriétés structurales, magnétiques, électroniques en utilisant la méthode de ondes planes augmentées et Linéarisées (FP-LAPW) [1]. Cette méthode de premier principe basée sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) [2] est implémentée dans le code Wien2k [3] pour les deux alliages composés des pérovskites de type CsCdF₃ CsCdBr₃. Les atomes de césium (Cs) occupent les sommets de cube (0, 0, 0), le cadmium (Cd) le centre (1/2, 1/2, 1/2), et les atomes X les centres des faces du cube (0, 1/2, 1/2).

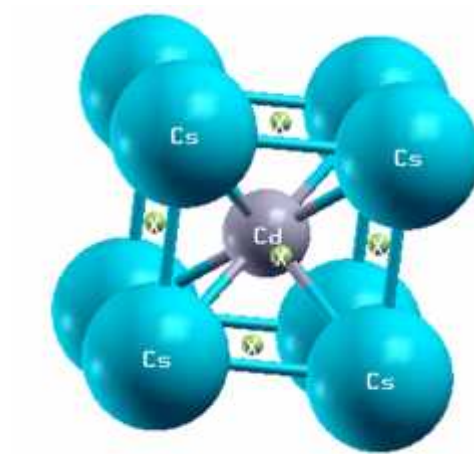


Fig. III-1. Représente la structure cristalline du composé CsCdX₃.

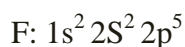
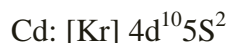
III.2. Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées Linéarisées à potentiel total, implémenté dans le code WIEN2k. Nous avons adopté comme potentiel d'échange-corrélation l'approximation du gradient généralisé (GGA) [4,5].

On a utilisé un rayon R_m pour les atomes Cs, Cd, F et Br égal à (2.1 ua), (2 ua), (1.8 ua) et (2 ua). le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$.

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un rayon de coupure $l_{max} = 10$.

Nous notons que les états suivants sont traités comme des états de valence :



III.2.2 Etude de convergence

En général, il y a deux ajustements à effectuer :

- ✓ Le produit entre le plus petite rayon de muffin tin R_{mt} et le vecteur d'onde $R_{mt} \times K_{max}$, ce produit détermine le nombre d'onde planes dans la région interstitielles.
- ✓ La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin, par la définition du nombre de points K

On fixe la valeur du nombre de points k à 56 et on a fait varier $R_{mt} \times K_{max}$ de 6.5 à 9 avec un pas de 0.5 pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace les courbes qui représentent la variation de l'énergie en fonction du $R_{mt} \times K_{max}$. Ces courbes montrent que la convergence est atteinte à 8.5, (avec un critère de choix des paramètres qui est la tolérants d'énergie $\frac{\nabla E}{E} = 10^{-7}$).

Après la détermination la valeur de $R_{mt} \times K_{max}$, on fixe cette dernière à 8.5, et on fait varier le nombre de points k de 35 à 220. Pour chacune de ces valeurs, on fait un calcul de minimisation de l'énergie totale, Après avoir tous les calculs ; on trace les courbes qui représentent la variation de l'énergie en fonction des valeurs du nombre de points k. Les courbes montrent que la convergence est atteinte à 165 points k pour le composé CsCdBr₃ et 84 k-point pour CsCdF₃.

➤ Testes de convergence pour premier matériaux CsCdF₃ :

Tableau III-1. Variation de l'énergie totale en fonction de nombre RK_{max}

RK_{max}	E(Ry)	E/E
6.5	-27372.20845	$3.2 \cdot 10^{-6}$
7	-27372.29813	$1.63 \cdot 10^{-6}$
7.5	-27372.34287	$7.8 \cdot 10^{-7}$
8	-27372.36424	$3.6 \cdot 10^{-7}$
8.5	-27372.37431	$1.8 \cdot 10^{-7}$
9	-27372.37947	-

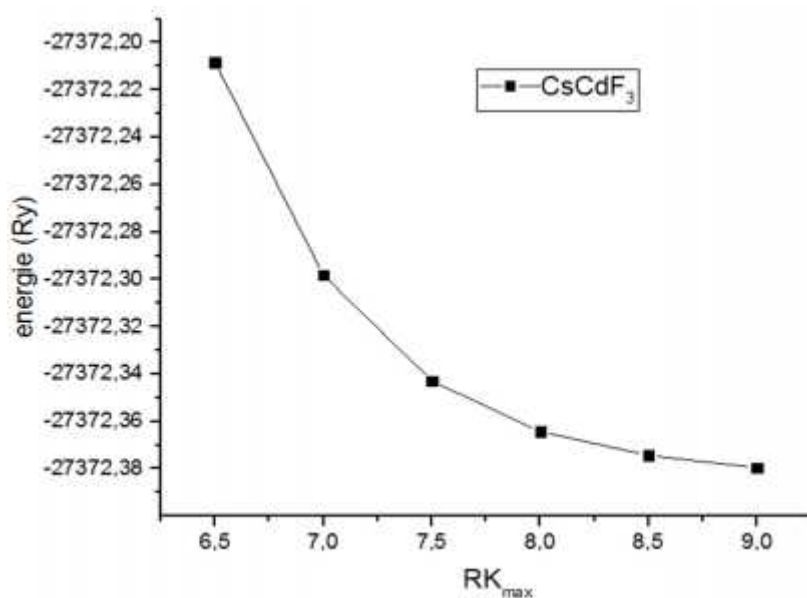


Fig.III-2. L'étude de la convergence du matériau CsCdF₃.

Tableau III.2. : La variation de l'énergie totale en fonction de nombre de K point

Nkpt	E (Ry)	E/E
56	-27372.37758	$1.09 \cdot 10^{-9}$
84	-27372.37761	$2.55 \cdot 10^{-9}$
120	-27372.37768	$2.55 \cdot 10^{-9}$
165	-27372.37761	$3.65 \cdot 10^{-10}$
220	-27372.37762	-

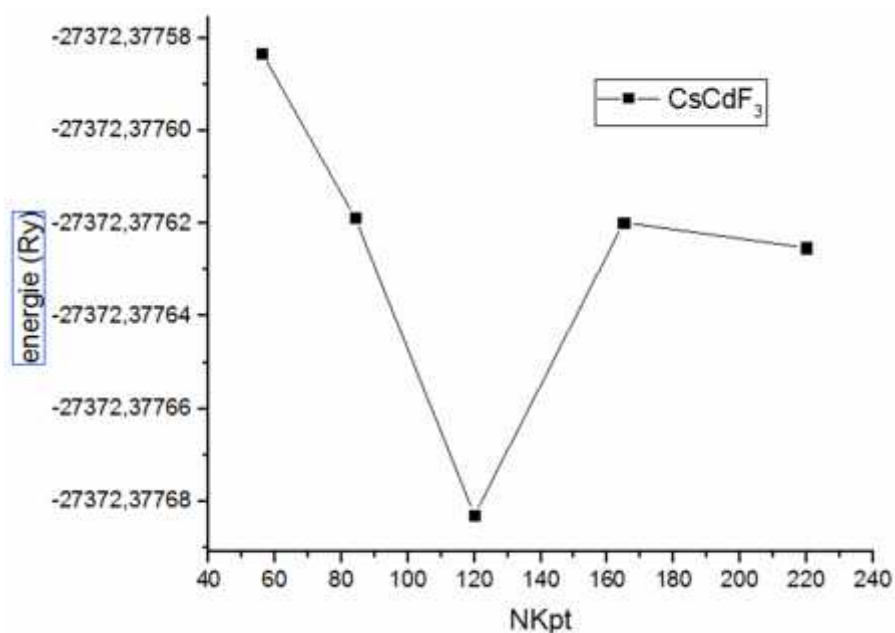


Fig.III-3. La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k.

➤ Testes de convergence pour deuxième matériaux CsCdBr₃ :

Tableau .III-3. : La variation de l'énergie totale en fonction de nombre RK_{max} .

RK_{max}	E(Ry)	E/E
6.5	-42412.78453	$1.73 \cdot 10^{-6}$
7	-42412.85812	$9.44 \cdot 10^{-7}$
7.5	-42412.89818	$5.09 \cdot 10^{-7}$
8	-42412.91978	$2.9 \cdot 10^{-7}$
8.5	-42412.93216	$1.3 \cdot 10^{-7}$
9	-42412.93795	-

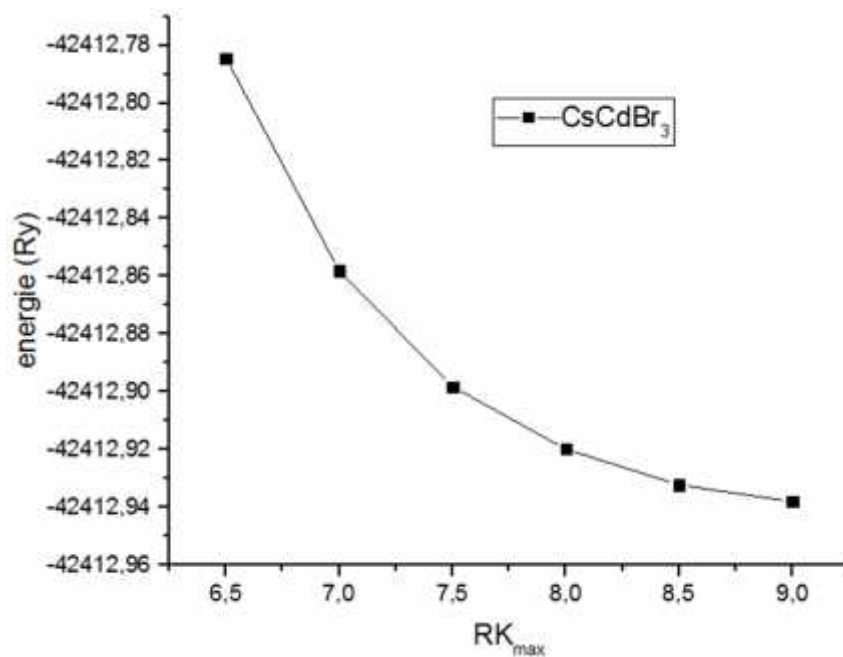


Fig.III-4. Etude de la convergence du matériau CsCdBr₃.

Tableau .III-4. La variation de l'énergie totale en fonction de nombre de K points.

Nkpt	E(Ry)	E/E
35	-42412.93248085	-9.62.10 ⁻¹⁰
56	-42412.93244001	4.71.10 ⁻¹⁰
84	-42412.93246061	-7.07.10 ⁻¹⁰
120	-42412.93243379	4.71.10 ⁻¹⁰
165	-42412.93245274	1.2.10 ⁻¹⁰
220	-42412.93245783	-

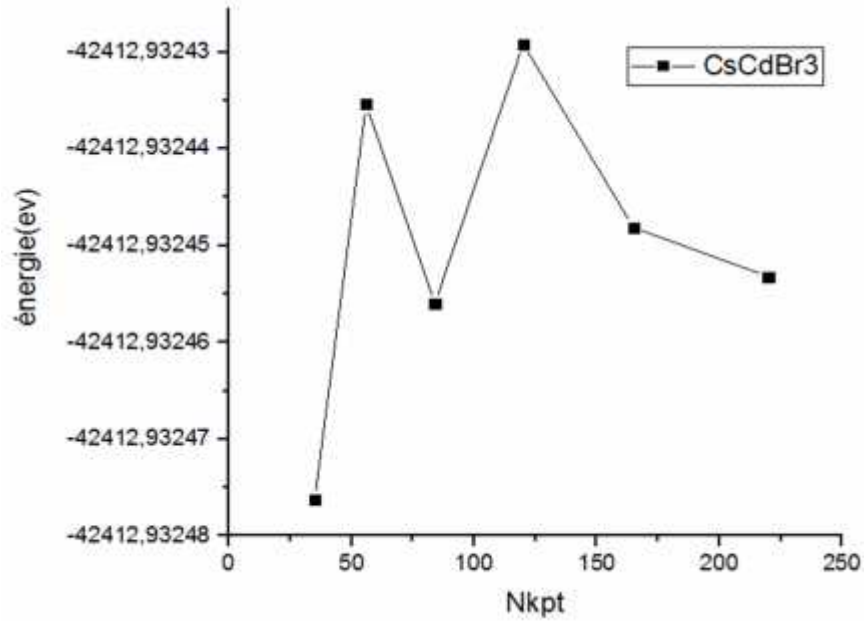


Fig. III-5. La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k .

III.3. Propriétés structurales

Après la définition de la structure on passe à l'étape d'initialisation du calcul qui consiste à vérifier: le chevauchement entre les atomes, la symétrie, l'énergie de séparation entre les états du cœur et les états de valence, ainsi que la détermination de $R_{mt} \times K_{max}$, du nombre de points K et le type du potentiel d'échange corrélation. Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé.

Une structure optimisée correspond à une énergie minimale, avec des atomes relaxés c.-à-d. pour atteindre cette structure, on doit calculer la variation de l'énergie en fonction du volume de la maille. Nous avons effectué une optimisation structurale sur les pérovskites CsCdBr₃ et CsCdF₃ pour deux états à la fois, l'état magnétique et l'état non magnétique Il faut citer que les paramètres de réseau à l'équilibre sont calculés l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant l'équation de Murnaghan donnée par [6]:

$$E(v) = E_0 + \frac{BV}{B(B-1)} \left[B \left(1 - \frac{v_0}{v} \right) + \frac{V_0^B}{V} - 1 \right] \quad (III.1)$$

Où E_0 , v_0 sont respectivement le volume et l'énergie d'équilibre.

$B = V_0 \frac{d^2E}{dv^2} |_{v=v_0}$ est le module compression à l'équilibre et B est son dérivé par rapport à la pression.

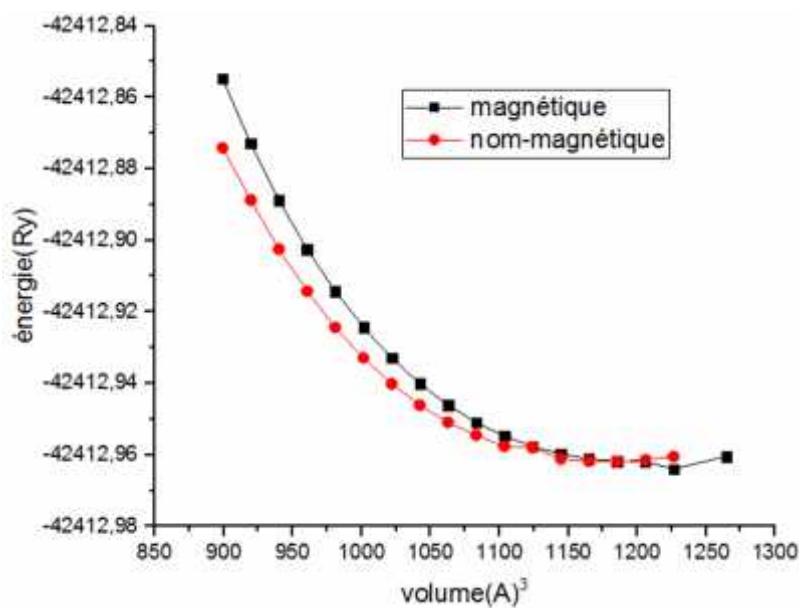


Fig. III-6. Représentation de l'énergie totale en fonction de volume pour les états Magnétique et les états non-magnétique pour CsCdBr₃ par l'approximation GGA.

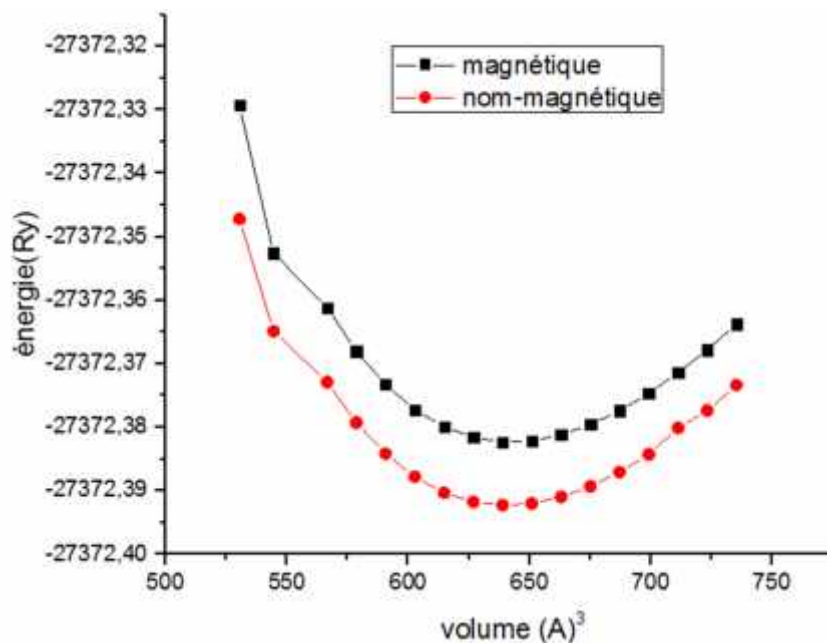


Fig. III-7. Représentation de l'énergie totale en fonction de volume pour les états Magnétique et les états non-magnétique pour CsCdF₃ par l'approximation GGA.

Il est apparu que, pour les composés étudiés, l'état non magnétique exhibe une énergie plus basse que l'état magnétique. Alors, les pérovskites étudiés sont plus stables dans l'ordre non magnétique tandis que le composé CsCdBr_3 présente une transition de phase de deuxième ordre lorsque le matériau sous pression faible $0.3(\text{GPa})$. Cette dernière engendre une modification du volume de la maille élémentaire et par conséquent un décalage des bandes d'énergie est induit.

Les valeurs des paramètres de maille optimisés des états non magnétique sont regroupées dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Paramètres structuraux à l'équilibre (paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$, module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' calculés par la GGA comparés avec les données expérimentales et théorique pour les composés CsCdF_3 et CsCdBr_3 .

Les composés		Paramètre de maille	B(GPa)	B'
CsCdF_3	Notre travail	4.5652	86.5693	5.3368
	Exp	4.47 ^a , 4.4669 ^b , 4.465 ^c , 4.4662 ^d	79 ^b	3.8 ^b , 5.8 ^d
	Autre calcul	4.55 ^e , 4.567 ^f	57.1 ^E , 73 ^f	4.264 ^e , 4.9 ^f
CsCdBr_3	Notre travail	5.5693	24.822	4.44
	Exp	5.33 ^g	-	-
	Autre calcul	-	-	-

a [7], b [8], c [9], d [10], e [11], f[12],g[13].

D'après ces résultats, nous constatons qu'ils sont en bon accord avec les données disponibles pour les composés étudiés.

En ce qui concerne le composé CsCdF_3 , le paramètre du réseau a été trouvé égal à 4.5652 Å à l'aide de la GGA. En comparaison avec les données expérimentales [a, b, c, d] nous constatons que la GGA sous estime le paramètre du réseau de 2% et de 4% pour le composé CsCdBr_3 .

III.4. Propriétés électroniques:

Après l'étude structurale il est important donner une description de la structure électronique qui rend en compte son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique.

III.4.1. La structure de bande

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification suivant le degré de remplissage des bandes d'énergies dans leur état fondamentale, qui donner les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Nos résultats obtenus illustrent que :

- la structure de la bande du CsCdF_3 montre un gap d'énergie indirecte dans la structure de bande le long de la direction R - avec une énergie de 3.4 (eV) et le niveau de Fermi se trouve au –dessous du le maximum de la bande de valence, ce qui indique typiquement, le comportement isolant de ce composé.
- la structure de la bande du CsCdBr_3 montre un gap d'énergie indirecte dans la structure de le long de la direction R - avec une énergie de 0.61 (eV) et le niveau de Fermi se trouve au milieu du gap, ce qui indique typiquement, le comportement conducteur de ce composé (A notre connaissance, il n'existe que très peu d'études concernant ce matériau et jusqu'à présent les caractéristiques détaillées n'ont pas été faites)

Tableau III-6 : Valeurs des gaps d'énergie et la largeur de la bande de valence (VBW) (en eV) calculées par la GGA pour les composés CsCdF_3 et CsCdBr_3 .

Les composes	Notre calcul	Autre calcul
CsCdF_3	3.40	3.18 ^e
CsCdBr_3	0.61	-

e[11]

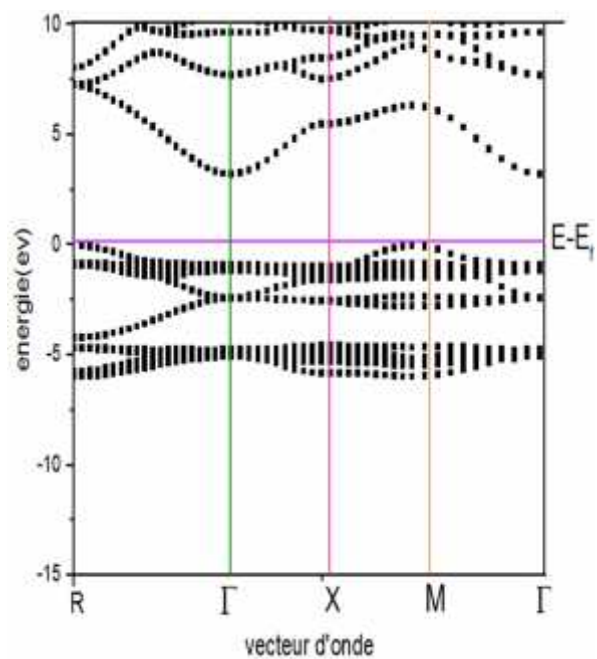


Fig. III-8. La structure des bandes du composé CsCdF_3 en utilisant la GGA

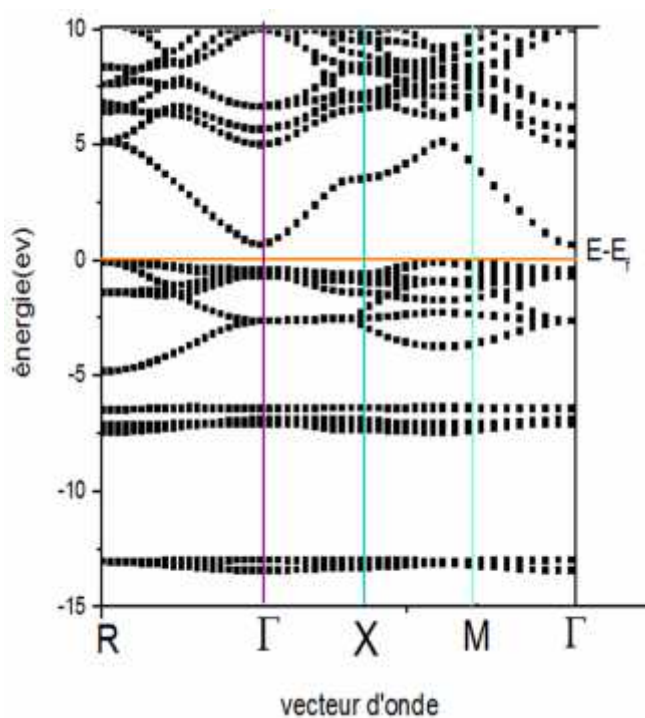


Fig. III-9. la structure des bandes composées CsCdBr_3 en utilisant la GGA

III.4.2. La densité d'états (DOS)

Est une grandeur physique importante pour comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques. La majeure partie, des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de

la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

L'analyse des courbes des densités d'états partielles d'un matériau permet de connaître les états électroniques contribuant aux différents pics et sous-bandes de la densité d'états totale du dit matériau

- Identification des bandes: Nous pouvons maintenant déduire à partir de la figure III-10 que le haut des bandes de valence situées entre $-4,5$ (eV) jusqu'à le niveau de Fermi est formé essentiellement par une faible contribution des états d et p de l'atome Cs ainsi les états d -Cd et la participation majeure dans cette gamme provient des p de l'atome F. Par contre le haut des bandes de valence dans le composé CsCdBr₃ situées entre -6 (eV) jusqu'à le niveau de Fermi.

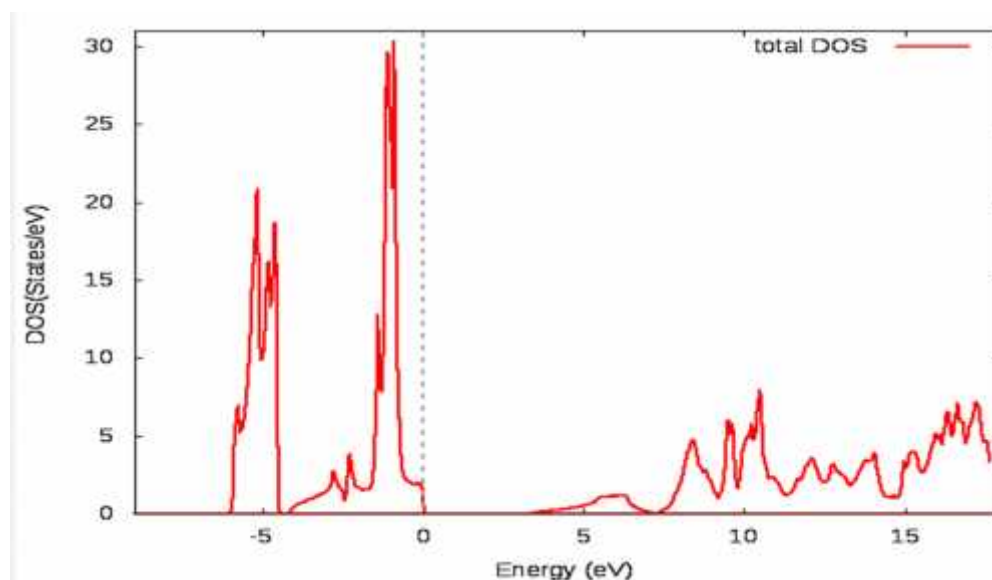


Fig. III.10: Densités d'états totales de CsCdF₃.

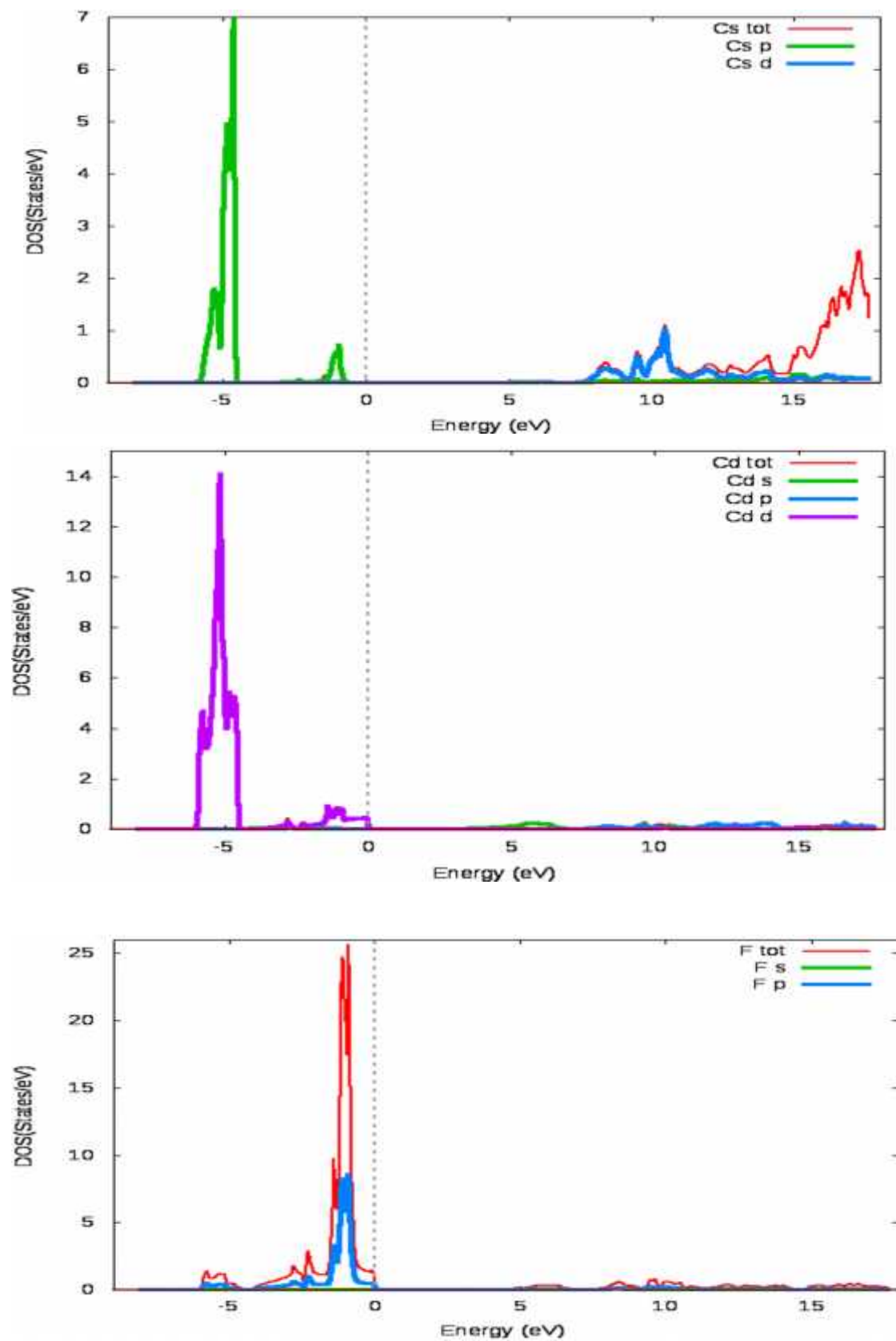


Fig. III-11. Densités d'états partiels decscdF_3

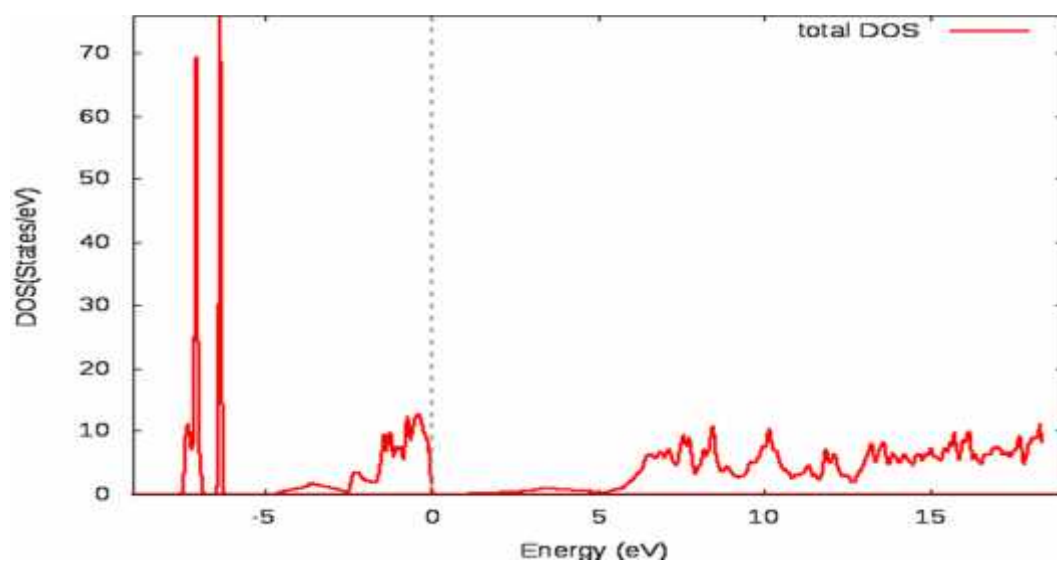
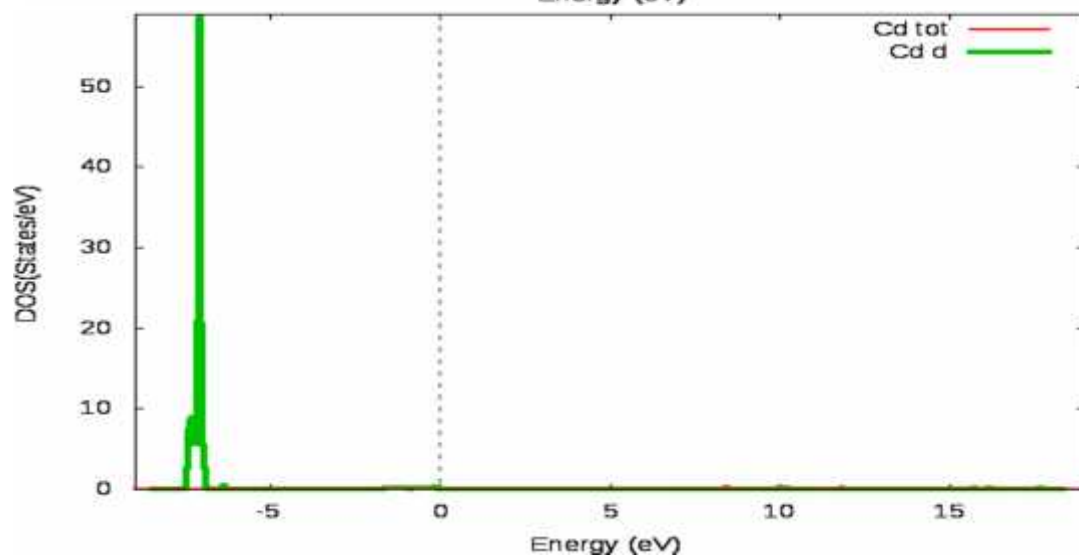
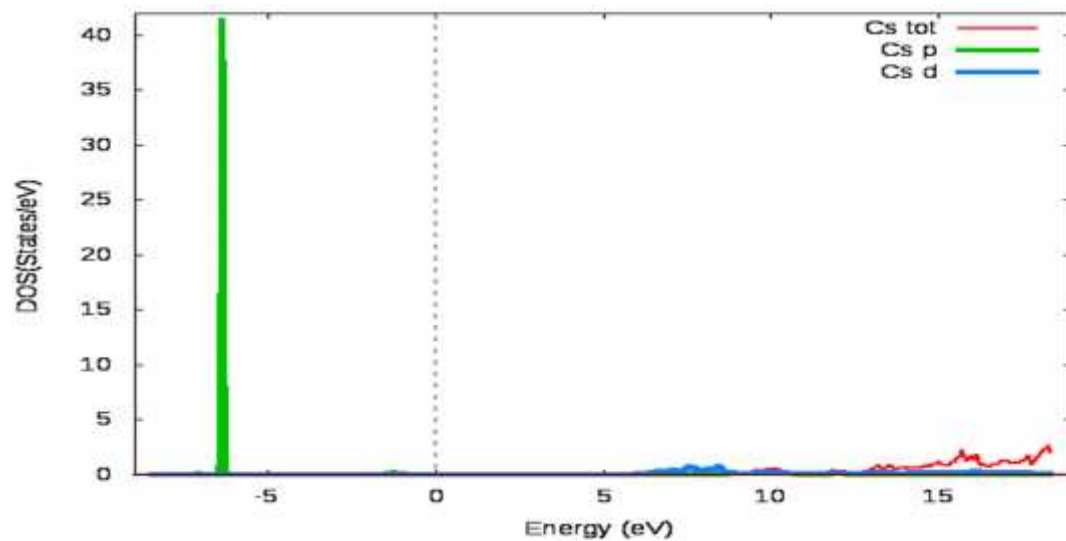


Fig. III.12 : Densités d'états totales de CsCdBr₃



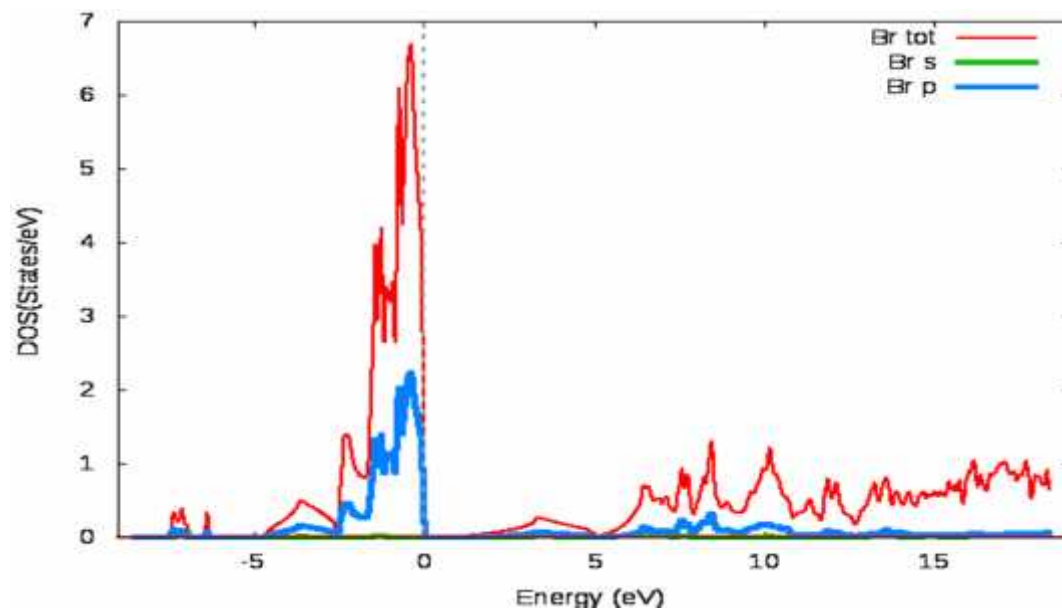


Fig. III-13. Densités d'états partiels decscdBr₃

Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons effectué une étude théorique basée sur la méthode FP-LAPW implémentée dans le code *Wien2k* dans le cadre de la DFT, des propriétés structurales et électroniques des alliages CsCdF_3 et CsCdBr_3 .

Nos résultats de l'optimisation géométrique montrent que les deux composés est stable dans l'état non magnétique, tandis que le composé CsCdBr_3 présente un changement de phase de second ordre sous une pression faible 0.3 (GPa) . Les paramètres de maille optimisés dans l'ordre NM s'accordent bien avec les données disponibles.

Les résultats obtenus pour la structure de bandes et les densités d'états (DOS) montrent que les composés CsCdBr_3 et CsCdF_3 ont un gap indirect (R-), avec une valeur 3.40 (eV) pour CsCdF_3 , tandis que CsCdBr_3 0.61 (eV) .

référence

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [2] K. Schwarz and P. Blaha, Lecture notes chemistry, 67, and 139 (1996).
- [3] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. B32, 7792 (1985).
- [4] J.R. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1996).
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [6] D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, (1944).
- [7] M. Rousseau, J. Y. Gesland, J. Julliard, J. Nouet, J. Zarembowitch, and A. Zarembowitch, Phys. Rev. B 12, 1579 (1975).
- [8] K. D. Reddy, P. Kistaiah and L. Iyengar, J. Less-Comm. Met., 92, 81 (1983).
- [9] K. D. Reddy, P. Kistaiah and L. Iyengar, J. Less-Comm. Met., 92, 81 (1983).
- [10] M. Fischer, J. Phys. Chem. Solids, 43, 673 (1982).
- [11] A. Mezaini, thèse doctorat, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF₃ et KZnF₃. Université de Annaba 2012.
- [12] G. Vaitheeswaran et al, Uppsala University, Box 590, SE-751 21, May 25 2009.
- [13] Natta, G.; Passerini, L. Gazzetta Chimica Italiana, 151.42, 58, 472 484, (1928).

Conclusion générale

Conclusion générale

La découverte de la pérovskite a ouvert la porte à plusieurs applications qui ne cessent de prendre de l'importance et de l'ampleur dans notre vie quotidienne. Le but principal de ce travail est de calculer les différentes propriétés de quelques matériaux candidats pour préciser les applications de ces matériaux.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états), des composés pérovskite ABX_3 : $CsCdF_3$ et $CsCdBr_3$ par la technique Full-potentielle et la méthode des ondes planes augmentée dans le cadre de la DFT, on le traite avec l'approximation gradient généralisée (GGA), implémentée dans le code *Wien2k*.

Dans cette conclusion, nous tenons à souligner les points essentiels suivants: Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés telles que le volume à l'équilibre, pour deux états à la fois l'état non-magnétique et l'état magnétique en suite on a comparés les résultats. Pour minimiser l'état le plus stable.

La pérovskite $CsCdBr_3$ présente un changement de phase de deuxième ordre sous une pression faible 0.3 (Gpa).

Ensuite, nous avons déterminé les propriétés électroniques indiquent que la structure de bandes, et la densité électronique qui présente un gap indirect (R-), avec une valeur 3.40 (eV) pour $CsCdF_3$, tandis que $CsCdBr_3$ 0.61 (eV).

Nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par d'autres et les résultats expérimentaux existants.

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code *wien2k* il s'avère que ce programme est un code très puissant qui permet la prédiction de toutes les propriétés physiques des matériaux.


RESUME

Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur la méthode des ondes planes augmentées Linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, des composés CsCdF₃ et CsCdBr₃. Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, en bon accord avec les données disponibles. Les deux pérovskites peuvent présenter des transitions de phase de second ordre sous pression. Les résultats des propriétés électronique montrent que les composés CsCdBr₃ et CsCdF₃ ont un gap indirect (R-),

ABSTRACT

We have used the density function theory (DFT) based on Full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW), to predict the structural, electronic properties of CsCdF₃ and CsCdBr₃ compounds. The exchange-correlation potential is treated by the generalized gradient approximation (GGA). The calculated structural properties such as the equilibrium lattice parameters, are in good agreement with the available data. The CsCdBr₃ compound may present a phase transition of second order under pressure. The obtained results for the electronic properties show that the compounds CsCdF₃ and CsCdBr₃ have an indirect gap (R-).

أجرينا الدراسة النظرية باستخدام النظرية الوظيفية (DFT) على طريقة المستوى المتصاعدة خطيا عند كيون كلي (FP-LAPW). من اجل تحديد الخصائص البنوية, و الالكترونية للمركبات CsCdF₃, CsCdBr₃. باستخدام تقريبات التدرج المعمم (GGA). الخصائص البنوية كمعامل الشبكة اظهر اتفاقا جيدا مع البيانات les pérovskite. يقدمان تحولات هيكلية تحت معين. وقد بينت نتائج الخصائص الالكترونية وجود فجوة طاقة غير مباشرة (R-). للمركبين CsCdBr₃ CsCdF₃

A large, semi-transparent red arrow pointing to the right, with a darker red outline. The arrow is positioned horizontally across the middle of the page. The text 'Chapitre I : l'état de l'art' is centered within the arrow's body.

Chapitre I : l'état de l'art