

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثلجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences et technologie

Filière : Génie des matériaux

Option : Génie des procédé

**Par : Slimi Chahra
Taibaoui Samah**

THEME

**Etude des propriétés physiques de CdI par la
méthode FP-LAPW**

Jury de soutenance

Nom et Prénom

ABD EI MOUIZ Ahmed

BOUTASSOUNA Nassima

BELHADJ Soraya

SIGA khaoula

Qualité

Président

Examinatrice

Rapporteuse

Co- Rapporteuse

Année Universitaire. 2023/2022

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

A ma très chère mère, vous êtes l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Puisse Dieu, le tout puissant, préserver la santé, et te donner une longue vie pleine bonheur.

A mon père, ce travail et le fruit de longue années de labeur fournis jour et nuit pour mon éducation ainsi qu'a mon bien être. Merci

"Papa".

Mes frères et ma sœur Mon

Cher Dr BELHADJ Soraya, qui m'a soutenu et a été le

Meilleur docteur.

A mon frère : Yacine .Mohamed

A mes chères sœur :Sara.basma.ikhlass

*A tous mes amis surtout : chahra , khaoula , meriem, aya ,
basma ,manel, yousra*

A toute la famille : Taibaoui.Zitouni

*A tous ceux qui ont suivi notre éducation :SIGA KHAOULA.
AMIRA GHOZLANE.*

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

A ma très chère mère, vous êtes l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Puisse Dieu, le tout puissant, préserver la santé, et te donner une longue vie pleine bonheur.

A mon père, ce travail et le fruit de longue années de labeur fournis jour et nuit pour mon éducation ainsi qu'a mon bien

être. Merci

"papa".

Mes frères et ma sœur

mon cher Dr BELHADJ Soraya qui m'a soutenu et a été le

Meilleur docteur.

A mon frère .Abdlkader boulafaa ;

A mes chères sœurs : Samira. Chérifa .zohra .hayat naouia.

A tous mes amis surtout : samah . meriem, aya, yousra , basma,manel.

A toute la famille : SLimi. ARARA.

A tous ceux qui ont suivi notre éducation : SIGA KHAOULA.

AMIRA GHOZLANE.

Remerciements :

Louanges à ALLAH le clément, le tout puissant qui nous a procuré la patience, la force et le courage d'aller au bout de notre objectif.

Ce travail a été réalisé au laboratoire physique et chimie des matériaux LPCM de l'université A MAR THELIDJI DE LAGHOUAT.

Nous sincères remerciements voue à notre encadreur Madame BELHADJ S. Pour nous avoir dirigées tout au long de la réalisation de ce travail.

Nos plus vifs remerciements à Madame BOUTASSOUNA .N pour avoir accepté de présider le jury. Toute notre reconnaissance. Nous tenons à remercier

également madame AMEUR. K pour avoir accepté d'examiner n'otre travail. Je voudrais vivement remercier le CO-Rapporteuse : SIGA KHAOULA .et

AMIRA GHOZLANE ses orientation, ses encouragements, sa compréhension, sa disponibilité constante nous ont été d'une précieuse aide .

En fin, nos remerciements s'adressent à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

| <u>Titre</u> | <u>Page</u> |
|--|-------------|
| Chapitre1 : Synthèse Bibliographique | |
| Liste des abréviations et symboles | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Introduction générale..... | 02 |
| Références bibliographique..... | 04 |
| 1-Introduction | 06 |
| 2- Vue bibliographique | 06 |
| Energie des bandes | 06 |
| 2-2 La première zone de Brillouin des structures des composés CdX..... | 07 |
| 2-3 Les points de haute symétrie | 08 |
| 3-Structure cristalline de compose CdI2 hexagonal | 09 |
| 3-1- Composé CdI2 | 09 |
| 3-2- Liaisons chimiques | 11 |
| 3-2--1 Liaisons fortes..... | 11 |
| 3-2-2 Liaisons faibles ou liaisons secondaires..... | 11 |
| 4- Classification des matériaux et des propriétés | 11 |
| 4--1 Les grandes classes de matériaux | 11 |
| 5- Base de la chimie quantique..... | 12 |
| 5-1 Equation de Schrödinger | 12 |
| 5-2 Fonction d'onde électronique..... | 12 |
| 5-3 L'opérateur Hamilton | 13 |

| | |
|--|-----------|
| 6- Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT | 13 |
| 6-1 Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité | 13 |
| 6-2 La densité électronique | 13 |
| 6-3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn..... | 14 |
| 6-4 Les équations de Kohn et Sham | 14 |
| 7- La Méthode des ondes planes augmentées (APW) | 15 |
| 8- Méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) | 16 |
| 9- Fonction d'échange et de corrélation..... | 16 |
| 9-1 L'approximation du gradient généralisé GGA | 16 |
| 9-2 Approximation du gradient généralisé (GGA_PBE_SOL)..... | 17 |
| 9-3 Approches Correctifs Hubbard & mBJ | 17 |
| 9-4 La méthode DFT + U | 18 |
| 10 - Code de calcul wien2k..... | 18 |
| 11- Origine 2019..... | 20 |
| Chapitre 2: Résultats et Discussion | |
| 1 Introduction générale..... | 26 |
| 2 Détails de calcul | 26 |
| 3 Calculs des propriétés par la méthode DFT | 26 |
| 3.1 propriétés structurales | 26 |
| 3.2 propriétés électroniques | 29 |
| 3.2.1 Densités des états DOS | 29 |
| 3.2.2 Densité de charges électronique..... | 31 |
| 3.2.3 Structure de bande électronique..... | 32 |
| 4 Propriétés optiques | 33 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4.1 | Fonction diélectrique..... | 33 |
| 4.2 | Autres propriétés optiques..... | 34 |
| 4.3 | Calcul du coefficient d'absorption..... | 34 |
| 4.4 | Calcul de la réflectivité et de l'indice de refraction:(avec TB-mBJ)..... | 35 |
| 4.5 | Calcul de la réflectivité et de l'indice de refraction (sons TB-mBJ)..... | 36 |

Liste abrégations et symboles

| <u>Abréviation</u> | <u>signification</u> |
|--------------------|--|
| DFT | : Densité Fonctionnel théorie : la théorie de la fonctionnelle de la densité |
| DOS | : Densité of states : Densités d'états totale et partielles |
| GGA | : Generali zed Gradient Approximation du gradient généralisé |
| KS | : Kohen et Sham. |
| FP- LAPW | : Full Potentiel Linéarise Augmente Plane Waes. |
| e V | : Electron volte |
| GGA-PBE | : Approximation proposée par Perde, Burke et Ernzerhof. |
| mBj | : Becke-Jonson modifiée. |
| A | : paramétré de maille |
| B' | : la dérive du module de compressibilité |
| BV | : Bande de valence |
| BC | : Bande de conduction |
| CdI | : Iodure de cadmium |
| K | : nombre d'onde |
| E | : Energie |
| EF | : niveau de Fermi |
| NN | : les distances enter plus proches voisins les atomes |
| PP | : les pseudo-potentiels |
| PW | : l'approche des ondes planes |
| V | : volume |
| V ₀ | volume à l'équilibre |

Liste des figures

| Chapitre1 : Synthèse Bibliographique |
|--|
| Figure 1 : Bandes-Gap schématiques des matériaux solides |
| Figure 2 : Première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points et les lignes de haute symétrie dans la structure : a -rocksalt, b- zinc blende |
| Figure 3 : Tableau périodique. |
| Figure 4 : Cellule unitaire d'une pérovskite hexagonale (P63mc). |
| Figure 5 : Division d'une cellule unitaire en une région « muffin-Tin » et une région interstitielle I. |
| Figure 6 : code wien2K. |
| Figure 7 : logiciel Origin2018. |
| Chapitre2 : Résultats et Discussion |
| Figure1: Variation de l'énergie en fonction du volume par WC-PBE |
| Figure 2: variation de l'énergie en fonction du c/a par le approximation WC-GGA |
| Figure-3: Densité des états totale et partielle du composé CdI2 (a) sans TB-Mbj et (b) avec TB-mBJ |
| Figure .4: Représentation des liaisons entre Cd et I par la densité électronique Les remarques suivantes sont soulignés |
| Figure.5: Structure de bande de CdI2 : a) sans TB-mBJ, b) avec TB-mBJ. |
| Figure.6 : La fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident (eV) a) sans TB-mBJ , b) avec TB-Mbj Densité des charges électroniques. |
| Figure.7 : propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV): le coefficient d'absorption I, la réflectivité R, la perte d'énergie L et l'indice de réfraction :a) sans TB-mBJ, b) avec TB-Mbj |

Liste des tableaux

| |
|--|
| Chapitre1 : Synthèse Bibliographique |
| Tableau 1 : Configuration électronique |
| Chapitre2 : Résultats et Discussion |
| Tableau 1 : Détails de calculs |
| Tableau 2: valeur fondamentales calculées de l'optimisation du volume sans TB-MBJ et avec TB-MBJ |

**Chapitre I: Synthèse
bibliographique**

Introduction

Générale

Introduction Générale :

Les matériaux semi-conducteurs ont été pendant longtemps un objet d'étude approfondi permettant de nos jours une bonne connaissance de leurs propriétés Physiques, cela a nécessité des investigations en physique et ces matériaux faisant appel à des structures de plus en plus sophistiquées adapté au but recherché[1]

Les semi-conducteurs de la classe II-VII ont suscité un intérêt considérable du point de vue expérimental et théorique [2] ceci est dû à leurs applications technologiques potentielles allant de la région spectrale bleue à la région de l'ultra-violet proche[3]. Ils sont caractérisés par une large bande interdite[4] Ce type de semi-conducteurs possède des liaisons qui deviennent de plus en plus ioniques à cause du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VII [5] Ceci favorise leur utilisation dans les dispositifs optoélectroniques, et dans les couches minces[6] Aussi ces composés ont un intérêt tout à fait remarquable vu la simplicité de leur synthèse et les bons résultats optiques obtenus [7]

Dans la dernière décennie, on a constaté un développement considérable dans l'étude théorique des propriétés des matériaux et l'efficacité des méthodes employées s'est améliorée au cours du temps. Des études sont menées en utilisant des méthodes ab-initio et des méthodes atomistiques, qui ont différents avantages dans les résultats qu'elles produisent.

Les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Il est ainsi possible de calculer avec des précisions croissantes et pour des systèmes de plus en plus larges .

Parmi les méthodes ab-initio la plus connue est celle des ondes planes augmentées, totalement linéaires (FP-LAPW) pour le calcul de l'énergie totale. Elle est restée la méthode la plus utilisée et la plus efficace durant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines d'atomes et pourrait atteindre une centaine de milliers d'atomes dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-

LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux [1].

Les propriétés physiques intéressantes et les éventuelles applications technologiques nous ont motivés pour contribuer à l'étude de quelques propriétés physico-chimiques de composé CdI₂, telles que les propriétés structurales, électroniques, optiques en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1].

-Pour aboutir à une meilleure compréhension nous avons développé ce modeste travail en deux chapitres :

-Le premier chapitre est destiné à l'étude des méthodes de calculs dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et aux différentes approximations introduites au fur et à mesure, et l'approximation du gradient généralisé (GGA) sous le contexte de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

- S'agit sur les ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, et qui a fait preuve d'une efficacité extraordinaire.

- Le deuxième chapitre représente les principaux résultats obtenus tels que les Propriétés structurales, les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électroniques), les propriétés optiques

- Et enfin, nous achèverons ce mémoire par une conclusion générale qui Comporte une synthèse générale des travaux que nous avons menés ainsi qu'un Récapitulatif des principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- | |
|---|
| [1] Centre université Belhadj Bouchai d'Ain-Temouchent Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques de l'alliage half-Heusler Taris par la méthode FP-LAPW.et Spécialité Physique des Matériaux BENKHALED Maroua 2020 |
| [2] Boucana, S., Mémoire en physique du solide, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2010). |
| [3] Labadie, S., Maradi, H., Labadie, M., Gémi, S., Driblai, S., and El Hajj Hassan F., First principales calculassions of structural, électronique and thermodynamique propretés of Sars, Sursee, Serte compounds and $SrS_{1-x}Sex$ alloc, Phys. Procédai, 2, 1205-1212, (2009) |
| [4] Masuku, W., and Taka hashi, M., J. Apple. Phys.34, (1995). |
| [5] Arnoult, A., Thèse de doctorat université Joseph Fourier, Grenoble I, (1998) |
| [6] Ferreira, B., Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2002). |
| [7] Kiev, P. La physique des semi-conducteurs. Ed. Mir, Moscow, (1975). |

Chapitre I

1. Introduction :

La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencée au début du 19^{ème} siècle .Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium si et le germanium Ge de la colonne **IV**du tableau périodique. Ces deux semi-conducteurs sont composés d'atomes identique , mais d'autres comme l'arséniure de gallium GaAs (**III-V**)sont composés d'atome d'éléments différents : **Ga(III)** et **As (V)** .la composition des semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs. [1]

Les tentatives de la description du comportement d'un matériau et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques ont connus plusieurs succès. Et il devenu possible depuis plusieurs années de calculer les différentes propriétés d'un ensemble d'atomes à partir des lois de la mécanique quantique. Partant d'un système mono-électronique à un système multiélectronique, les équations d'états deviennent plus en plus compliqués et difficile à résoudre basant sur des théories limites, il fallait attendre jusqu'aux les années 1967 et la naissance de la théorie de la densité fonctionnelle(DFT) (Densité Fonctionnel Théry) [2,3], qui propose d'autres formalismes pour décrire les différentes propriétés d'un tel système.

Ce premier chapitre, engendre un rappel bibliographique sur les propriétés physiques générales des halogénures à base de cadmium .enfin quelques travaux antérieurs réalisés sur ces composés.

2- Vue bibliographique :

2-1- Energie des bandes :

Les matériaux solides peuvent généralement être divisés en trois types: isolant, semi-conducteur et conducteur, ce qui peut être expliqué par la théorie des bandes. Les intervalles de bande (E_g) sont essentiellement une plage d'énergie dans un solide où aucun état d'électrons ne peut exister. Il se réfère généralement à la différence d'énergie entre le haut delà bande de valence (VB) et le bas de la bande de conduction (CB) dans les isolants et les semi-conducteurs. Le niveau de Fermi est le potentiel chimique total pour les électrons et est généralement désigné par μ ou E_F (Energie du niveau de Fermi) [4] Le niveau de Fermi d'UN corps est une quantité thermodynamique, et sa signification est le travail thermodynamique requis pour

ajouter un électron au corps (sans compter le travail requis pour enlever l'électron d'où qu'il vienne). Comme le montre la figure I, les électrons du VB sont séparés par un grand espace interdit du disjoncteur dans les isolateurs. La plupart des oxydes solides sont des isolants.

Alors que le dopage des isolants peut changer de façon spectaculaire leurs propriétés de conductivité, il n'est pas encore suffisant pour surmonter la grande bande interdite pour en faire de bons conducteurs d'électricité.

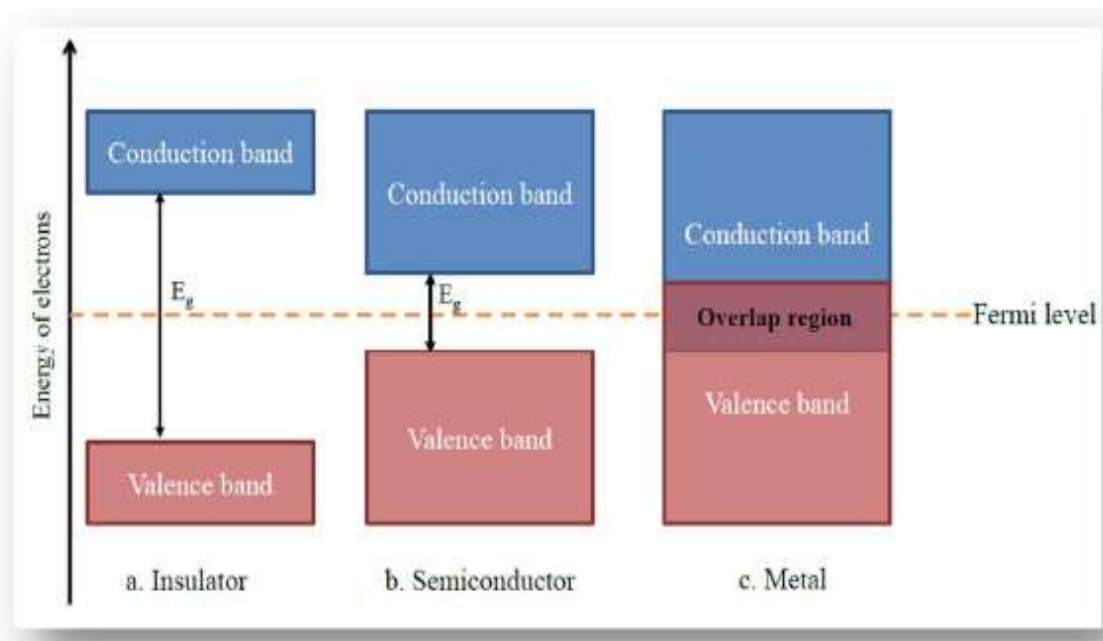


Figure1 : Bandes-Gap schématiques des matériaux solides [5]

Un semi-conducteur a une BC vide et une petite bande interdite par rapport à un isolant. Avec une énergie supplémentaire, telle qu'une excitation thermique ou une photo excitation les électrons peuvent être promus à partir de la BV rempli vers la BC vide, conduisant au passage du courant à travers un semi-conducteur. Le dopage des semi-conducteurs un effet beaucoup plus dramatique sur leur conductivité électrique.

2-2-Lapremière zone de Brillouin des structures des composés CdX

Par définition, la maille primitive de Wigner-Seitz du réseau réciproque est appelée première zone de Brillouin. Les termes de la maille de Wigner-Seitz et de la première zone de Brillouin se réfèrent à des constructions géométriques identiques. En pratique, la première zone de Brillouin n'est appliquée qu'à la maille de l'espace des k [6] cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes

d'importance particulière, on les appelle les points et les lignes de haute symétrie. Ces informations pour les deux structures sont indiquées aux figures 2.

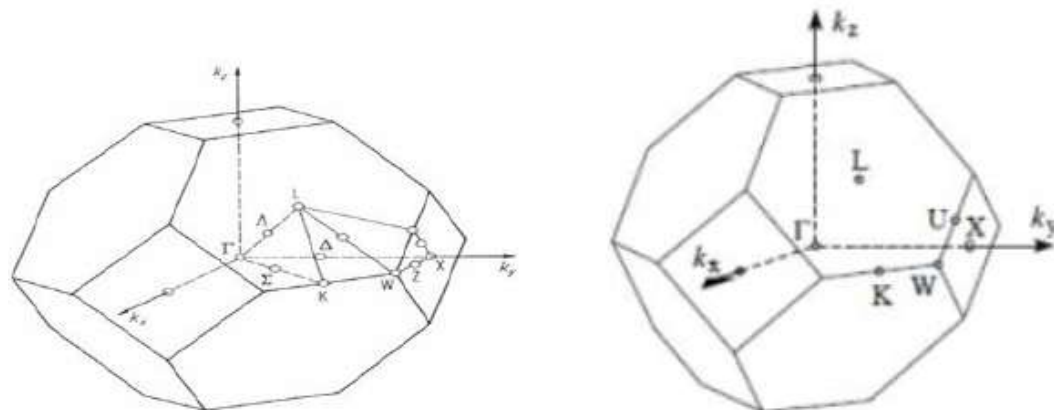


Figure 2 : Première zone de Brillouin de la maille CFC avec les points et les lignes de haute symétrie dans la structure : a -rock Salt, b- zinc blende [7]

2-3-Les points de haute symétrie

Les points de haute symétrie sont les points de croisement de chacune des lignes de haute symétrie avec les frontières de la première zone de Brillouin. Ces points sont notés par: Γ , K, X, L et avec les significations suivantes :

Γ : Ce point est le centre de la première zone de Brillouin, où les coordonnées $(0,0,0)$.

K : C'est le milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales, alors :

$$K_K = 2\pi/a(1, 1, 0).$$

X: Ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes

K_X, K_Y, K_Z

et avec l'une des faces carrées, nous avons donc :

$$K = 2\pi/a(+1, 0, 0) \quad k_y = 2\pi/a(0, +1, 0) \quad k_z = 2\pi/a(0, 0, +1)$$

L : Centre d'une face hexagonale de coordonnées k_L , tel que $k_L = 2\pi/a(1, 1, 1)$

W : Il se trouve sur l'un des sommets des faces carrées, de coordonnées k_W tel que

$$k_W = 2\pi/a(1, 1, 1).$$

Z: Ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées k_Z avec $k_Z = 2\pi/a(1, 1/2, 1)$. [8]

3-Structure cristalline de compose CdI₂ hexagonal :

3-1- Composé CdI₂ :

Une distorsion supplémentaire peut être observée avec la formation d'une structure P6₃cm hexagonale, visible sur la figure, avec les paramètres de maille ($a = b \neq c$), ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) et avec des positions atomiques données dans le tableau. Dans cette variante, les distorsions de réseau sont assez grandes, et la structure a perdu sa similarité directe avec la symétrie pérovskite. En tant que tels, bien qu'ils soient parfois appelés pérovskites, ils ne sont pas strictement des structures pérovskites et sont mieux considérés comme des structures intermédiaires. [9]

| Elément | Symbole | Nombre atomique (Z) | Configuration électronique |
|---------|---------|---------------------|--|
| Cadmium | Cd | 48 | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² |
| Iodure | I | 53 | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ |

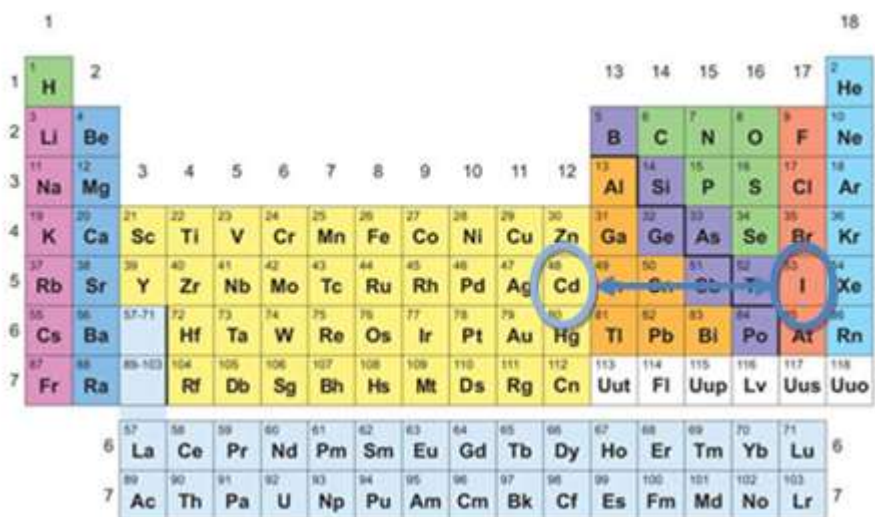
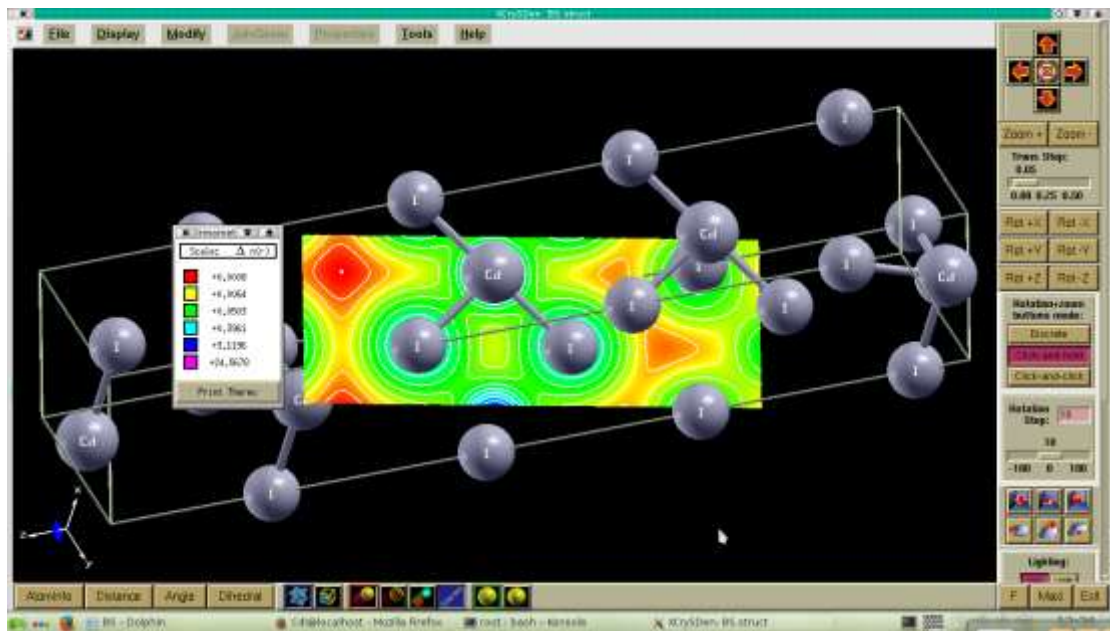


Figure2 : Tableau périodique



:

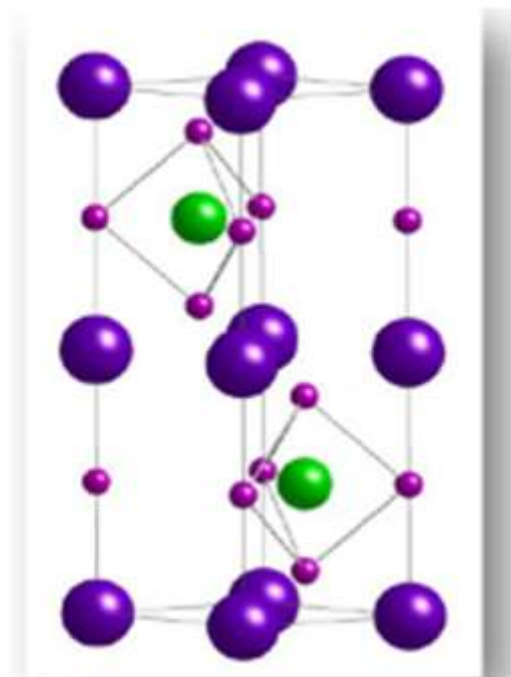


Figure I.4: Cellule unitaire d'une pérovskite hexagonale (P63mc)

3-2- Liaisons chimiques :

3-2-1- Liaisons fortes :

- **Liaison covalente** : Elle est assurée par la mise en commun de deux électrons pour compléter la couche externe de chaque atome. Elle apparaît entre deux atomes de non-métaux (liaison assurée par des électrons de la bande de valence)[10]
- **Liaison ionique** : Elle est assurée par le transfert d'un électron d'un atome à l'autre. Elle apparaît entre un atome d'un métal et un atome d'un non-métal. Après leur liaison, les deux atomes deviennent des ions chargés électriquement.[10]
- **Liaison métallique** : Elle est assurée par la mise en commun d'électrons de la couche périphérique; le « gaz » constitué par ces électrons libres et délocalisés assure la cohésion de l'ensemble des cations restants. Elle apparaît entre les éléments d'un amas d'atomes métalliques (liaison assurée par les électrons de la bande de conduction). Les électrons de la liaison métallique sont mobiles et disponibles pour assurer la circulation éventuelle d'un courant électrique.[10]

3-2-2 Liaisons faibles ou liaisons secondaires :

Ce sont de simples attractions électrostatiques entre charges électriques de signes opposés. Elles apparaissent entre les pôles +et – de molécules à répartitions de charges inhomogènes ou polarisables. Elles agissent à plus longue distance, mais avec une intensité plus faible que les liaisons fortes.[10]

4- Classification des matériaux et des propriétés :

4-1- Les grandes classes de matériaux :

De nombreuses propriétés physico-chimiques et propriétés d'usage des matériaux sont étroitement liées à la nature des liaisons chimiques entre Les atomes qui les constituent. C'est sur cette base qu'est établie la distinction entre les principales classes de matériaux [10]

- **Matériaux métalliques** : Ce sont les métaux purs et leurs mélanges, ou alliages, comportant essentiellement des liaisons métalliques.
- **Matériaux organiques** : Ce sont les matériaux d'origine biologique, les polymères et élastomères de synthèse, comportant des liaisons covalentes et des liaisons faibles.

- **Matériaux minéraux** : Ce sont les roches, oxydes, verres minéraux, céramiques comportant des liaisons ioniques et/ou des liaisons covalentes.
- **Matériaux composites** : Ils associent de manière structurée à fine échelle des matériaux différents, appartenant éventuellement à des classes différentes parmi les trois précédentes.[10]

5-Base de la chimie quantique

5-1-Equation de Schrödinger :

Pour l'intérêt d'étudier la matière, il est possible, en principe, de calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes à partir des lois de la mécanique quantique.

Considérons un système matériel constitué de N électrons positionnés en $\{\rightarrow_{\mathbf{R}_j}\}$, et M noyaux atomiques positionnés en $\{\rightarrow_{\mathbf{r}_L}\}$. En mécanique quantique, toute information d'un tel système est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger [11]

Indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi=E\Psi$$

D'où :

\hat{H} : opérateur hamiltonien ;

Ψ : fonction d'onde du système , dépend des coordonnées des noyaux et des électrons ;

E : valeur propre de l'hamiltonien, représente l'énergie totale du système ;

5-2-Fonction d'onde électronique

La résolution de l'équation aux valeurs propres, impose impérativement une fonction d'onde que doit satisfaire le principe de Pauli ; pour cela, elle doit inclure le spin de l'électron sous la forme de spin-orbitale. Sa détermination exigera en outre de l'approximation qui lui imposent une forme a priori : l'approximation orbitale, et le développement en une combinaison linéaire d'un nombre limité d'orbitales atomiques LCAO. [12]

5-3-L'opérateur Hamilton

L'opérateur hamiltonien H peut se décrire par la relation simplifiée suivante[13]

$$H=T+U=(T_e+T_n)+(U_{e-n}+U_{e-e}+U_{n-n})$$

T_e : l'énergie cinétique des électrons de masse m_i et coordonnées r_i

T_n : l'énergie cinétique des noyaux de masse M_i et coordonnées R_i

U_{e-n} : L'interaction coulombienne entre électrons et noyaux

U_{e-e} : L'interaction coulombienne entre électrons-électrons

6-Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

6-1-Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité :

Sincèrement, les théorèmes et les approximations adaptées précédemment ont facilités les solutions de plusieurs problèmes, ainsi que les représentations analytiques, mais il reste toujours des difficultés concernant les lourdeurs des calculs, l'imprécision des résultats et aussi les performances des moyens de calculs. La DFT est donnée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique $\rho(\gamma)$ les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

Une nouvelle théorie, appelée « la théorie de la fonctionnelle de la densité » (en anglais ; *Densité fonctionnel Théorie* DFT), proposée par W. Kohn et P. Hoedberg (1964) [14] puis par P. Hoedberg et L. J. Shama (1965) [3] qui consiste à remplacer la fonction d'onde multiélectronique des systèmes réels à plusieurs électrons par une densité électronique, fonction plus simple et plus maniable. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de *Thomas* [15] et *Fermi* [16] en 1927. Dans leur premiers travaux, *Thomas* et *Fermi* ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par *Dirac* en 1930[17] qui a introduit l'approximation d'échange locale.

6-2-La densité électronique :

Au cours de l'identification des différentes contributions à la ha miltonien nous avons définies électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Ces électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace [18]

6-3-Théorèmes de Hoedberg et Kuhn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hoedberg et Kuhn [19] Premièrement, Hoedberg et Kuhn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle de la densité électronique.[20]

6-4-Les équations de Kuhn et Shama :

Kuhn et Shama [3] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système électrons en interaction soumis u potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif. Constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs. Pour ce système fictif, les théorèmes de *Hohenberget Kuhn* s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E_{v\ ext}[\rho]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E_{v\ ext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{est}[\rho]$$

Ou

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction,

V_H : désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),

V_{xc} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation,

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

7-La Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode APW (augmentées plane wave) a été exposée par Slater dans son article[21] Il propose qu'au voisinage des noyaux atomiques, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « *Muffin-Tin* » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère

MT de rayon R_M . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée.

- **La région (S)** : correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{MT} , Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT.

- **La région (I)** : est la région interstitielle entre les sphères. Elle est décrite par une expansion d'ondes planes. Les deux types de région sont représentés schématiquement sur la Figure (II.1).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par une fonction d'onde s'écrit sous la forme [22]

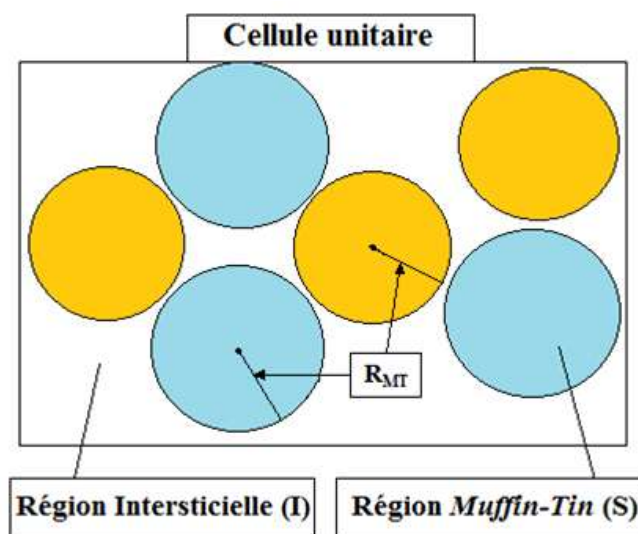


Figure 3 : Division d'une cellule unitaire en une région « muffin-Tin » et une région interstitielle I.

8-Méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) :

En 1975, Andersen[23] a proposé la méthode FP-LAPW (1993) emploie l'ensemble des bases développées précédemment à savoir la base LAPW et la base APW+lo, Elle procède à une résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Shama dans les deux régions Définies auparavant, la région des sphères muffin interstitielle. Concernant le potentiel $V(\vec{r})$ décrivant les interactions entre noyaux et électrons[24]méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet "Full potential linéarise augmente.

9-Fonction d'échange et de corrélation :

Le résolution des équations de Kohn et Shama n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [3]

9-1- L'approximation du gradient généralisé GGA :

Dans le but de remédier aux erreurs de la LDA, sur cette dernière une amélioration a été apportée, une méthode consiste à introduire le gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation. Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) [25] Une première approche GEA (*Gradient Expansion Approximation*) a été introduite par Kohn et Shama et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman *et al.* [26]. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité $\rho(\vec{r})$ et de sa variation locale[27]

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta]. d^3 r$$

p_α et p_β : sont les densités de spin up et down .A noter ici, qu'il existe de très nombreuses formalismes de la GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW-91) [28], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) [29], EV-GGA introduit par Engel et Vosko[30],WC-GGA introduite par Wu et Cohen et récemment la méta-GGA [31]

9-2-Approximation du gradient généralisé (GGA_PBE_SOL)

Les approximations de gradient généralisées modernes populaires sont biaisées lors de la description des énergies de l'atome libre .La restauration du gradient des premiers principes pour l'échange sur une large gamme de gradients de densité élimine ce biais. Perdew et al. introduit une approximation de gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof qui améliore les propriétés d'équilibre des solides densément compactés et de leurs surfaces [32]

9-3-Approches Correctifs Hubbard TP-mBJ :

Malgré les avantages et les facilités apportées avec les deux approximations (GGA et LDA), mais il reste un majeur inconvénient, c'est bien la valeur du gap énergétique, qui est essentiellement due au terme de corrélation qui n'est pas bien traité. Pour cette raison, Une méthode alternative pour mieux estimer le gap, la fonction hybride [33]qui est une fraction de l'échange exacte remplace une fraction de la LDA/GGA. Méthode trop lourde et n'est pas satisfaisante dans tous les cas alors on propose d'étudier les approches suivantes :

- Le potentiel d'Hubbard [34],
- L'approche TB-mBJ [35].

9.4. Méthode DFT+U

Asimov et al. [36] ont développé une méthode dite ; méthode DFT+ Hubbard , qui peut servir à résoudre certaines problèmes, surtout pour traiter les corrélations électroniques dans les composés de métaux de transition et de terres rares, en se basant sur des hamiltoniens phénoménologiques à plusieurs corps tels que le modèle d'impureté Hubbard [37] ou Anderson [38].

Parmi ces méthodes qui minimise l'erreur d'auto-interaction est la méthode GGA+U, qui ajoute sélectivement une correction d'énergie aux états électroniques localisés

tels que les orbitales d ou f pour lesquelles l'auto-interaction est particulièrement importante. La méthode GGA+U reproduit souvent correctement l'énergie relative, les états de base magnétiques et la structure électronique des systèmes dans lesquels GGA échoue [39], y compris les énergies de réaction redox, l'énergie de la bande interdite et le moment magnétique [40], la méthode GGA+U souffre également de plusieurs limitations. En particulier, la transférabilité de U entre les composés est limitée.

10-Code de calcul wien2k

Le package Wien2k est un code de simulation, a été développé et publié par Bluga P *et al* [41], il est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et la méthode FP-LAPW.

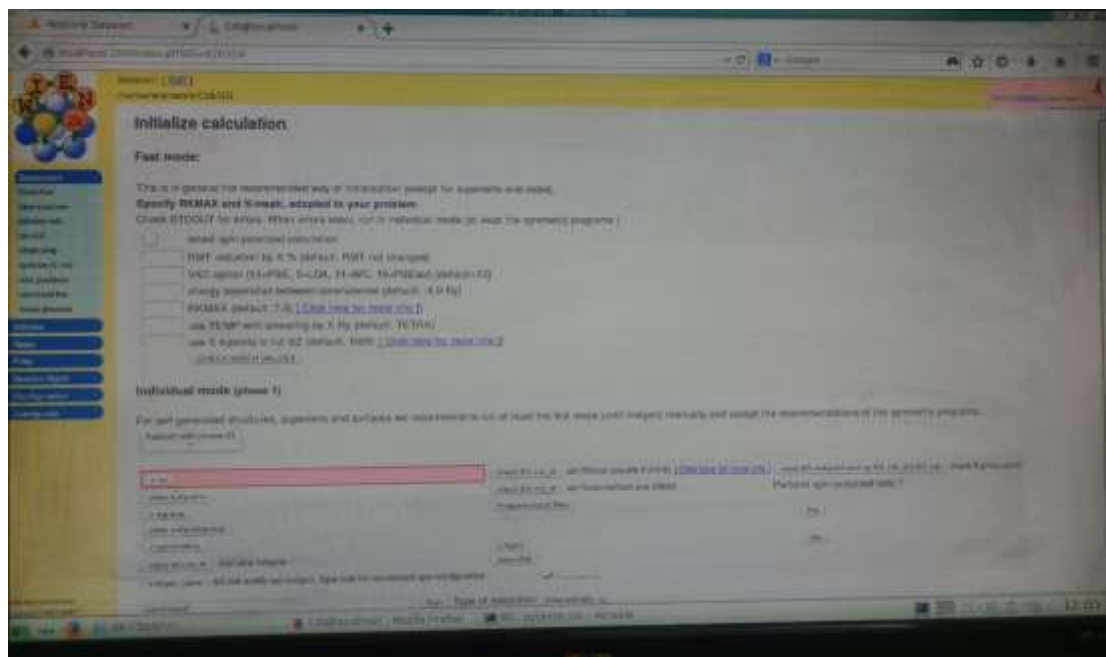


Figure 5 : code wien2K

La procédure de calcul *ab initio* le code WIEN2k se divise en deux étapes majeures, dans un premier temps, l'initialisation : qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre *cas* (de matériau étudié) et on définit la structure dans *cas.strict*. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *inti lap*, qui exécute la suite de sous-programmes suivants:

- **NN** fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
- **SGROUP** Le SGROUP détermine le groupe spatial (espace group) de la structure qui est définie Dans le fichier castrat, et rend en sortie le fichier cas. Stricts group.
- **LSTART** permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence).
- **SYMMETRY** permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** génère une maille de points k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Dans un second temps, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto-cohérent (ou self-consistent, noté SCF). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soit atteint. Un second ensemble de SOUS programmes est alors utilisé :
- **LAPW0** : génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1** : calcule les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** : calcule les états et les densités de coeur.

MIXER : effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie du cycle i et du cycle $i-1$. Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2. Le fichier cas sdf est produit après la convergence du cycle SCF et contient les informations de la structure optimisée à savoir ; l'énergie totale calculée (à la fin du fichier), le moment magnétique,[42]

11-Origin2019 :

Origine est un logiciel de traitement de d'analyse de données scientifiques pour environnement Microsoft développé par Original . Il permet notamment de tracer des

graphes 2D et 3D et possède des fonction d'analyse de pie Il est aussi capable d'importer des fichiers de divers formats tels que Excel , ASCIL , Mathématisa ou Simplon (en) ,et d'exporter les graphes en format JPEG ?GIF ?TIFF etc , Une version avancée , Origine Pro , offre quelques fonctionnalités en plus .Dans ce travail , nous avons utilisé l'origine pour tracer les graphe [43]

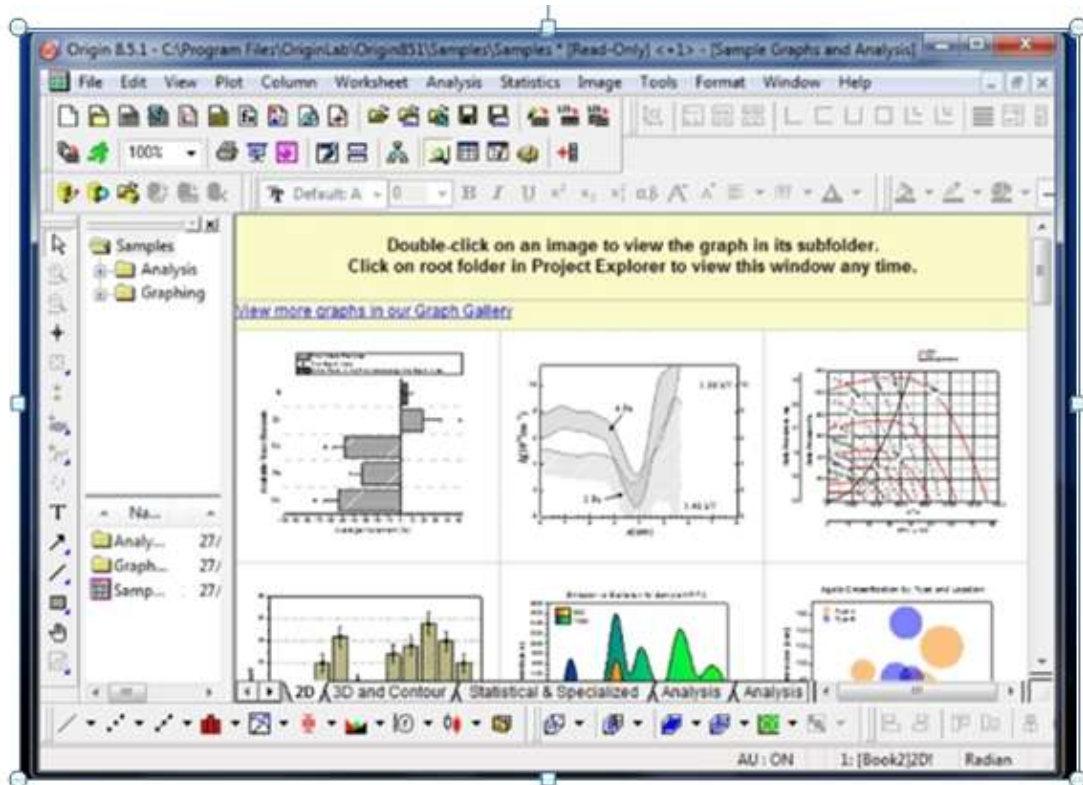


Figure 6 : logiciel Origin2018

Chapitre II: Résultats et discussion

II.1. Introduction

Ce chapitre traite les différents résultats obtenus, concernant les propriétés structurales électroniques, optiques du composé CdI. A cet effet, nous avons utilisé une méthode ab-initio dite des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). En effet, l'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par l'approximation GGA [1]. Cependant pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximation citée, le potentiel TB-mBJ [2] a été également utilisé pour surmonter le problème de la sous-estimation de l'énergie du gap obtenue par la méthode GGA. Nous l'utiliserons pour déterminer l'énergie de gap et le calcul des propriétés optiques.

II.2. Détails de calcul

Les détails de nos calculs sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.1:Détails de calculs.

| <u>R.K_{MAX}</u> | <u>Kpoint</u> | <u>R_{MT} (u.a)</u> | <u>Méthode</u> |
|--------------------------|---------------|-----------------------------|----------------|
| 7 | 12*12*18 | Cd=2,2; I=2 ,6 | DFT |

II.3. Propriété structurales

Avant de faire le calcul des différentes propriétés structurales de composé CdI₂ nous avons procédé au choix le nombre de points K pris en compte dans l'intégration à travers la première zone de Brillouin. Après ça pour débiter l'étude structurale, nous introduisons les paramètres numériques énumérés précédemment dans un fichier CIF et nous entamons la première étape dans le code WIEN2K, à savoir l'initialisation [3]. Lors de cette étape, la commande va vérifier si les paramètres que nous avons introduits ne causent pas un chevauchement des sphères Muffin-Tin, respectent la symétrie et vérifient l'énergie de séparation entre les états du cœur et les états de valence [4]. Une fois cette étape est achevée avec succès, c'est-à-dire qu'aucune erreur n'est signalée, on passe à l'étape d'optimisation du volume en fonction de l'énergie [5]. Autrement-dit, nous allons calculer l'énergie totale du système pour différents volumes et nous retenons à la fin de cette étude la valeur du volume optimisée (les paramètres de réseau «a, c») correspondant au minimum d'énergie (on trouve cette valeur dans le fichier .struct [6] pour laquelle notre structure sera stable.

Cette étude est réalisée dans le cas non magnétique (l'absence du spin). Et on suit les mêmes étapes pour faire l'optimisation de l'énergie on fonction de c/a et nous retenons la valeur du c/a optimisé correspondante en minimum d'énergie toujours (on trouve cette valeur dans le fichier $c/a.struct$) pour laquelle notre structure est stable.

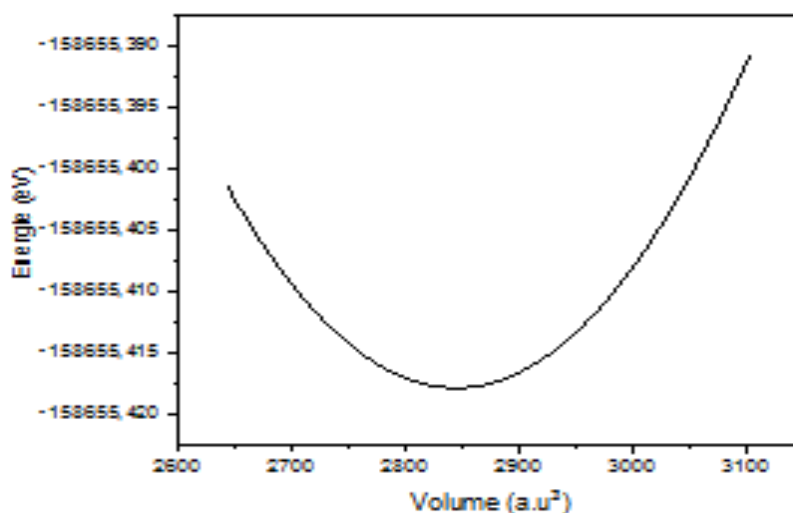


Figure II.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CdI.

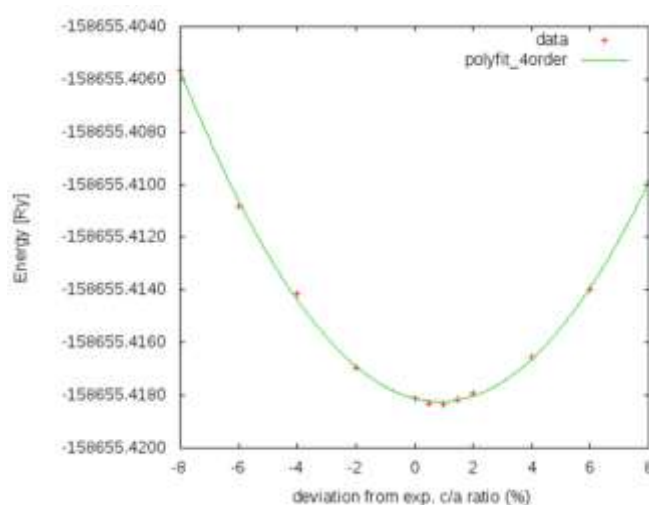


Figure II.2: Variation de l'énergie en fonction de c/a par l'approximation WC-GGA.

Dans les figures II.1 et II.2 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 , 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 hexagonal, les paramètres « a , c » sont donnés par les formules:

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

$$c/a = 1.633 \quad \text{II.2}$$

Le résumé des constantes physiques obtenus sont reportées dans le tableau ci- après.

Tableau II.2: Valeur fondamentales calculées de l'optimisation du volume sans TB-mBJ et avec TB-mBJ.

| | Paramètre [Å] | $\Delta a * 100/a$ (%) | $\Delta c * 100/c$ (%) | E (Ry) | V (a.u ³) | B | B' |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|------------------|--------------------------|---|----|
| Expérimental [T. ambiante] | a=b=4.24 c=27.33 | | | / | 425.5024 | / | / |
| WC-GGA (E=f(V)) | a=b=4.22 c=27.19 | 0.47% | 0.51% | 158655.4182 | 419.3385 | | |
| WC-GGA (E=f(c/a)) | a=b=4.17 c=27.17 | 1.67% | 0.58% | - 158655.4184 | 409.1593 | | |

Les résultats présentés dans la tableau II.2 mettent en évidence des valeurs théoriques des paramètres cristallins calculés par GGA très légèrement sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. L'accord théorie-expérience des paramètres **a**, **c** est cependant très bon puisque des erreurs relatives systématiquement inférieures. Ceci montre la validité du schéma d'optimisation et du choix de la méthode de calcul.

II.4. Propriétés électroniques

Dans cette section nous décrivons comment il est possible de calculer quelques propriétés électroniques importantes. Cette importance réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et comprendre la nature de ces matériaux pour une exploitation optimale. Ces propriétés comprennent la structure de bande d'énergie, la densité d'état (DOS; Densité Of States) et la densité de charge électroniques [7].

II.4.1. Densités des états DOS

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Elle permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies [8].

Pour avoir une idée plus générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) des composés CdI avec et sans TB-mBJ .les résultats sont illustrés dans la figure (3).

II.4.1.1. Région de la bande de valence

Il y a deux régions de valence importantes comme suit:

- [-7.6 ; -7.4 eV]: dans cette région la contribution de l'état 2p de **Cd** est dominante avec une très faible contribution des états 2d de **Cd**.
- [-5 ; 0 eV]: dans cette région la contribution de l'état 2p de **Cd** est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale 2d de **Cd**.

II.4.1.2. Région de la bande de conduction

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

- [2.5 ; 3 eV]: dans cette région la contribution de l'état 2p de **Cd** est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale 2d de **Cd**.
- [4.8 ; 7.8 eV]: dans cette région la contribution de l'état 2d de **Cd** est dominante avec une très faible contribution de l'orbitale 2p de **Cd**.
- [7.8 ; 17.5 eV]: dans cette région la contribution de l'état 2p de **Cd**.

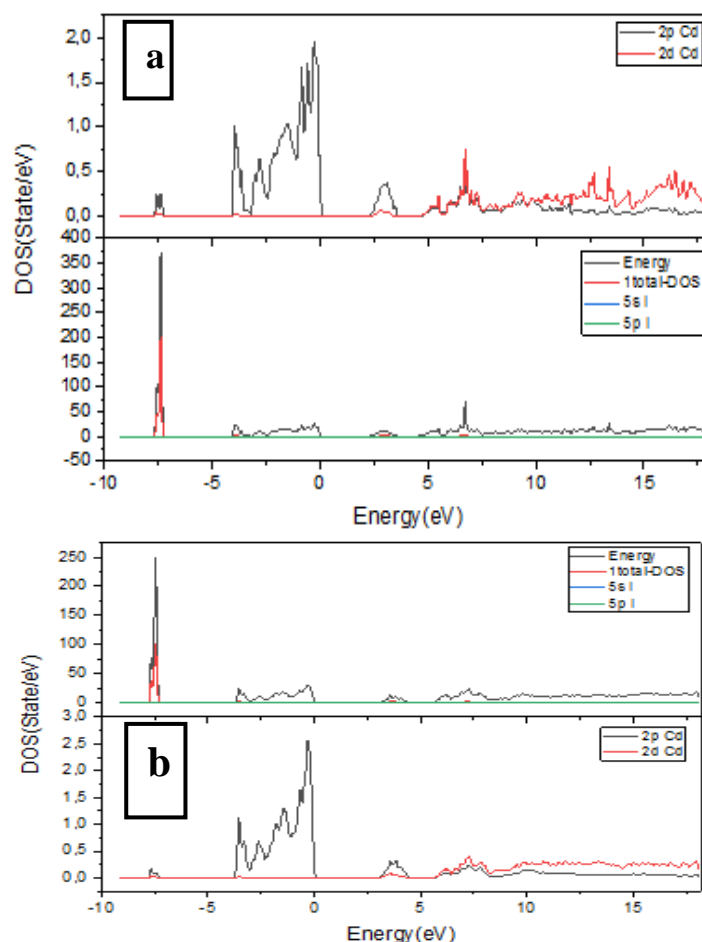


Figure II.3: Densité des états totale et partielle du composé CdI (a) sans TB-Mbj et (b) avec TB-mBJ

II.4.2. Densité de charges électronique

La densité de charges est un autre moyen qui peut nous servir à analyser la nature des liaisons dans les composés. Nous avons donc calculé et cartographié la densité de charges électronique de composé **CdI** pour parvenir à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié.

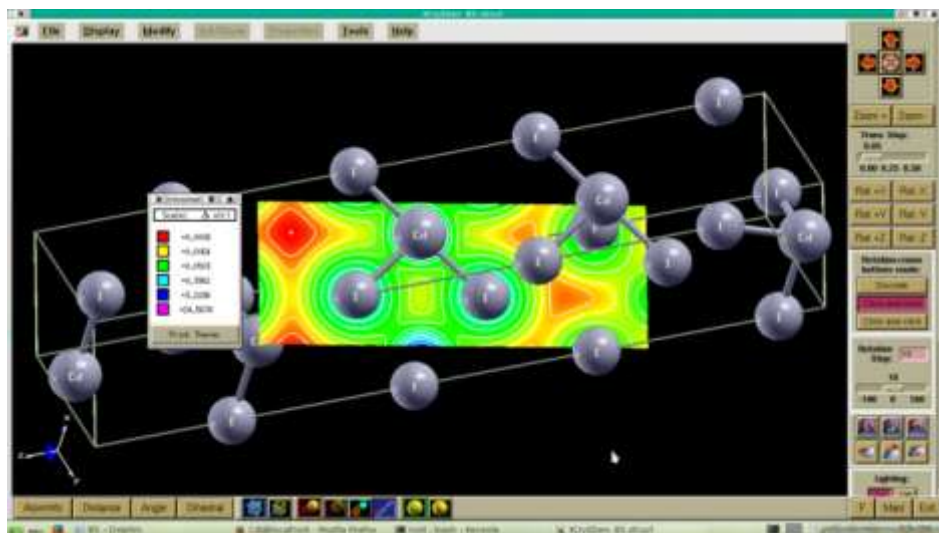


Figure II.4: Représentation des liaisons entre Cd et I par la densité électronique

Les remarques suivantes sont soulignées:

- Autours des atomes Cd et I les contours sont déformés, impliquant ainsi un caractère covalent pour la liaison **Cd-I**.
- Les résultats obtenus de l'analyse des densités de charge sont en bon accord avec ceux dégagés des densités d'état.

Conclusion: la nature de ce matériau est donc semi-conducteur.

II.4.3. Structure de bande électronique

Les structures de bande ont été calculées pour notre matériau en utilisant les approximations GGA (sans TB-mBJ) et avec TB-mBJ pour trouver l'approximation qui donne la valeur la plus proche à la valeur expérimentale. Les structures de bande sont calculées le long de la direction des points de haute symétrie M, H et Γ dans la zone de Brillouin. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures II.5.

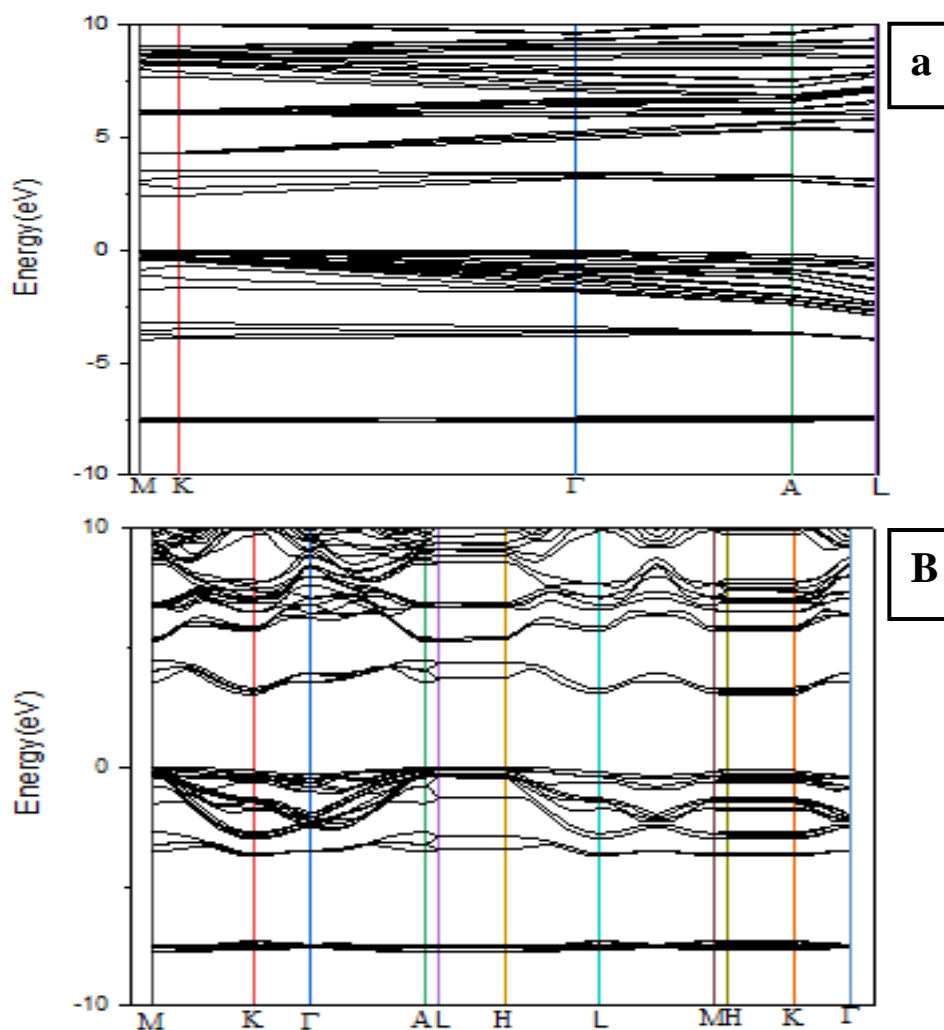


Figure II.5: Structure de bande de CdI: a) sans TB-mBJ, b) avec TB-mBJ.

Le gap d'énergie concernant le composé **CdI** entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction se trouvent aux points de symétries K, donc notre matériau a un gap direct et qui vaut $E_g = 2,5 \text{ eV}$ (k-k).

Remarque: l'approximation WC-GGA avec TB-mBJ a donné la valeur la plus proche à la valeur expérimentale.

II.5. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous verrons que notre connaissance du comportement des électrons va jusqu'à nous expliquer la réflexion de la lumière par certains solides, alors que quelques-uns l'absorbent et que d'autres sont transparents. Elle nous apporte aussi l'explication pour certains solides de pouvoir sous certaines conditions, émettre de la lumière. Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides

(absorption, réflexion, transmission, ...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux. L'absorption optique est souvent utilisée pour déterminer expérimentalement l'énergie du gap des semi-conducteurs et isolants. Ceci est effectué par une interpolation des données du spectre d'absorption en fonction de l'énergie des photons. Par ailleurs, la DFT permet de calculer toutes les propriétés optiques, à savoir l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, le coefficient d'absorption, qui se déduisent de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$.

Les propriétés optiques linéaires sont déterminées par la fonction diélectrique complexe:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

II.3

$\epsilon(\omega)$ décrit la réponse de la polarisation du système à un champ électromagnétique externe avec un petit vecteur d'onde. Le champ électromagnétique mène à la transition entre états occupés et inoccupés. Les spectres d'excitation peuvent être décrits comme une densité conjointe des états entre les bandes de valence et de conduction.

II.5.1. Fonction diélectrique

La première étape dans le calcul des propriétés optiques est le calcul de la fonction diélectrique dans ces deux parties réelle et imaginaire

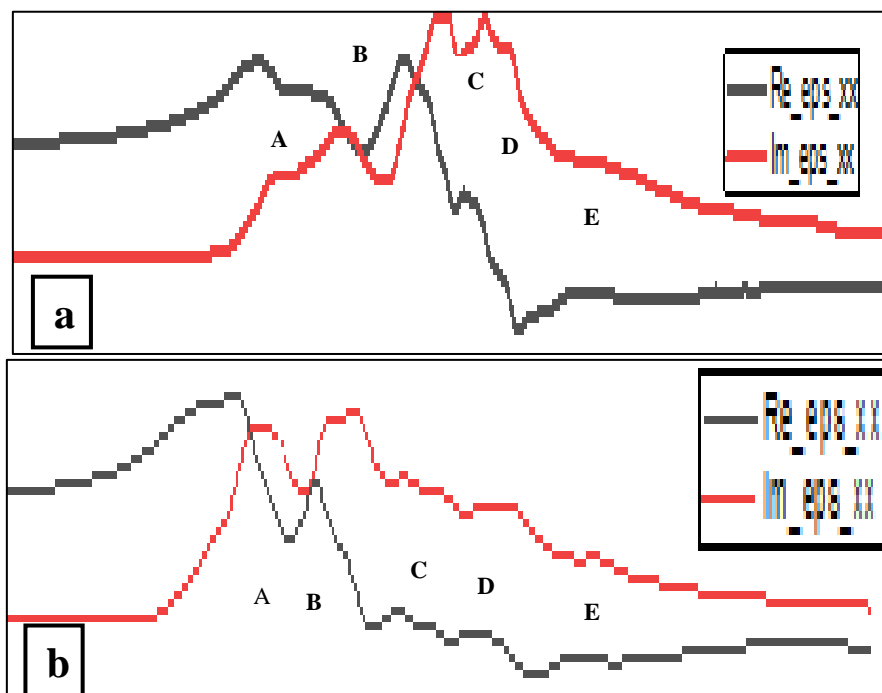


Figure II.6: Fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident: **a)** sans TB-mBJ, **b)** avec TB-MbJ

Dans la représentation des parties imaginaire et réelle de la fonction diélectrique du composé CdI₂ il y a cinq pics principaux A, B, C, D, E qui représentent les transitions électroniques entre états d'atomes Cd et I et qui sont en accord avec les résultats de calculs des DOS.

En partie imaginaire le pic le plus intense se situe entre 7- 8 eV et correspond à une diminution marquée dans la partie réelle.

II.5.2. Autres propriétés optiques

La deuxième étape dans le calcul des propriétés optiques est alors l'estimation des paramètres optiques toutes les autres propriétés peuvent être calculées à partir des deux parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique. Ces paramètres sont les suivants:

- Absorption **I(ω)**: pour l'estimation du gap optique.
- Réflectivité **R(ω)**.
- Perte d'énergie «energy loss **L(ω)**: décrit l'énergie d'un électron accéléré qui traverse le cristal.
- Indice de réfraction **n(ω)**.

Les équations 1 à 4 ci-dessous permettent le calcul de ces propriétés

$$I(\omega) = \sqrt{2\omega} \cdot [\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \epsilon_1(\omega)]^{1/2}$$

II.4

$$R(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\epsilon(\omega)-1}}{\sqrt{\epsilon(\omega)+1}} \right] \cdot \left[\frac{\sqrt{\epsilon(\omega)-1}}{\sqrt{\epsilon(\omega)+1}} \right]$$

II.5

$$L(\omega) = \epsilon_2(\omega) / (\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega))$$

II.6

$$n(\omega) = 1/\sqrt{2} \cdot [\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega)]^{1/2}$$

II.7

II.5.2.1. Calcul du coefficient d'absorption

On s'aperçoit qu'au-delà du seuil d'absorption, le coefficient d'absorption augmente avec l'augmentation de l'énergie, atteignant des valeurs maximales dans la gamme

d'énergie de 7 eV à 8.eV. IL est clair que le CdI₂ étudié a la meilleure absorption dans l'ultraviolet, ce qui signifie que ce matériau n'est pas transparent.

II.5.2.2.réfectivité et de l'indice de réfraction sans TB-mBJ

- **La gamme énergétique [0-5.9 eV] et [8-14 eV]:** il y a une anisotropie considérable des deux composantes: R_{xx} , R_{yy} dans le spectre de réflectivité.
- **La gamme énergétique [5.9-8 eV] :** Dans le spectre de réflectivité il y a une faible anisotropie des deux composantes
- **La gamme énergétique [0-5.9 eV] :**l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons.

[8-14 Ev] : l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons.

II.5.2.3. Réfectivité et indice de réfraction avec TB-mBJ

Le spectre de réflectivité est présenté sur la figure II.5. On note que la réflectivité de composé CdI₂ dans l'ultraviolet proche est d'environ 40%, puis elle augmente avec l'énergie et atteint sa valeur maximale d'environ 60 % à 13,5 eV.

Enfin, nous avons extrait également l'indice de réfraction $n(\omega)$, comme il est illustre à la figure II.5). Comme l'énergie augmente la valeur de $n(\omega)$ augmente, entraînant une grande transparence. Il se trouve que dans la région de l'infrarouge.

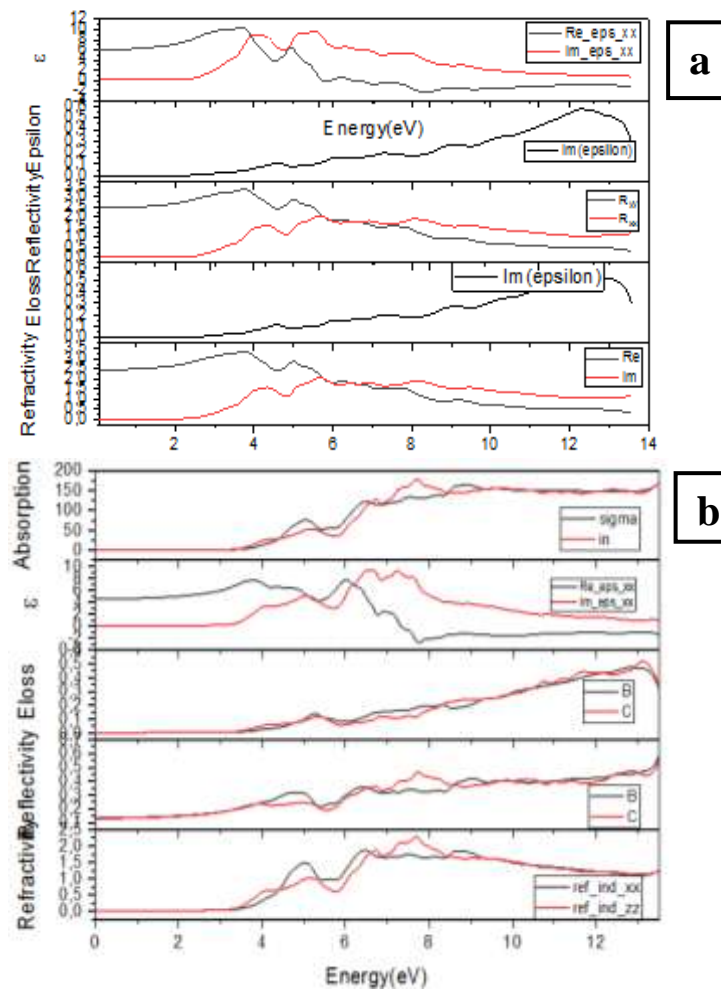


Figure II.7: Propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident: le coefficient d'absorption **I**, la réflectivité **R**, la perte d'énergie **L** et l'indice de réfraction: **a)** sans TB-mBJ, **b)** avec TB-mBJ.

Références bibliographiques

| | |
|------|---|
| [01] | J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937). |
| [02] | O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975). |
| [03] | run_lapw-ec-0,0001-p-NI) |
| [04] | F.EL .Haj Hassan , Thèse de Doctorat , Université de Metz ,France (2000) |
| [05] | ./optimize job) |
| [06] | (vol.struct) |
| [07] | Houari, M., Bouadjemi, B., Haid, S., Matougui, M., Lantri, T., Aziz, Z., Bouhafs, B. (2020). Semiconductor behavior of halide perovskites AGeX ₃ (A= K, Rb and Cs; X= F, Cl and Br): first-principles calculations. Indian Journal of Physics, 94(4), 455-467. |
| [08] | MmeBerarmaKhadidja. Thèse de Doctorat. Nouveaux matériaux de type I ₂ -II-IV-VI ₄ : investigation théorique des propriétés physico-chimiques (26/06/2020). |

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, et optiques du composé Iodure de cadmium (CdI) en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 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 GGA sous-estime les valeurs des paramètres de maille.
- Le potentiel TB-mBJ intégré dans les calculs donne une valeur du gap plus proche à l'expérimentale que l'approximation GGA seule.
- Le calcul des propriétés électronique ont été réalisé en seconde étape, les résultats des structurales de bandes de CdI₂ démontrent un caractère semi-conducteur avec un gap d'énergie E_g égale à 2.5 eV.
- De plus, les résultats des densités de charge illustrent une liaison de nature covalente.
- Notre matériau est un matériau semi-conducteur.

Références bibliographiques :

- [1] I. zutic ,J .Faian ,S Das sarma ,Rev .Mod.Phys.76 (2004)323.
- [2] P. Hoedberg, W. Kuhn. Phys. Revu B, 136 (1964) 864.
- [3] W. Kuhn, L.J. Shama, Phys. Revu, 140 (1965) A1133.
- [4] K. Charles, P. McQueen, and P. McQueen. Introduction to solide state physiques. Vol. 8. New York: Wiles (1996).
- [5] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-theorie-bandes-5040/>.
- [6] N. W. Ashcroft, N. DaviMermin physique des solides, édition originale Sanders Collège Publisbing (1976) .
- [7] N. Bouar issa, Mater. Che. Phys. 72 (2001) 387.
- [8] Pandya, R., and Siva Raman, S., J. Phys. Che. Solides. 52, 211-225, (1991).
[Nakanishi, Y., Iton, T., Ha Tanaka, Y., and Shimoga, G., Apple. Surf. SCI. 66,515-519, (1992).
- [9] K. Uusi-Esko , J. Malmö et al, Mate rials Che Mistry and Physiques. 112 (2008) 1029.
- [10] AIDE-MEMOIRE SCIENCE DES MATERIAUX 2e édition (p 12_13_14) MICHEL DUPEUX]
- [11] E. Schrödinger. (ersteMitteilung). Ann. Physique, 79 (1926) 361.- E. Schrödinger. The Physique alévie, 28 (1926) 1049
- [12] S .Meskaldji , thèse de doctorat, université de Constantine ,2008
- [13] M. Born, J. R. Oppenheimer. Ann Phys, 87 (1927) 457
- [14] P. Hoedberg, W. Kuhn. Phys. Revu B, 136 (1964) 864.
- [15] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Phil. Soc, 23 (1927) 542
- [16] E. Fermi. Rend. Acad. Naaz. Lice, 6 (1927) 602.
- [17] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc, 26 (1930) 376
- [18] OUENDADJI Salim, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaires semi-conducteurs Cds, CDs et Cdt et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes planes linéarisées (FPLAPW) Année 2010
- [19] P. Hoedberg and W. Kuhn, Phys. Revu. 136, B864 (196)
- [20] J.L.Shay, B.Tell,H ,M.Kasper,L.MSchiavone,Phys.Rev.B5(1972)5003

- [21] J.C. Slater, Phys. Revu. 51 (1937) 846]
- [22] D.J. Singh Introduction to the LAPW Méthode. In: Plane waves, Pseudo potentials and the LAPW Méthode. Springer, Boston, MA.(1994)
- [23] O.K. Andersen, Phys. Revu B. 12, (1975) 3060
- [24] M.AkilZoheir , mémoire masrze,2018, université de SAIDA .
- [25] J. P. Perde and A. Zungeru, Phys. Revu, B 23 (1981) 5048._
J. P. Perde, K. Burke, et M. Ezer of, Phys. Revu. let, 77 (1996) 18.
- [26] F. Herman, J. p. Van Dyke, I. P. Ortenberger. Phys. Revu Let, 22 (1969) 807
- [27] J. P. Perde and A. Zungeru, Phys. Revu, B 23 (1981) 5048.
- [28] J. P. Perde, Y. WANG. Phys. Revu, B 45 (1992) 13244-13249.
- [29] J. P. Perde, K. Burke, et M. Ernzerhof , Phys. Revu. Let, 77 (1996) 18.
- [30] E. Engel, S.H. Vos ko, Phys. Revu, B 47 (1993) 13164.
- [31] J. P. Perde, S. Kurt, A. Zup an, and P. Blaga, Phys. Revu. Let, 82 (1999) 2544. _ J. Tao, J. P. Perde, V. N. Staroverov, and G. E. Sucerai, Phys. Revu. Let, 91 (2003)146401..
- [32] J.C. Slater, Phys. , Revu ,51,846(1937)].
- [33] J. C. Slater, « Quantum henry of Molécules and Solides», V2, Ch. 8 (1965)
- [34] V. I. Asimov, J. Zane, and O. K. Andersen, Phys. Revu. B 44 (1991) 943
- [35] F. Trani and P. Blaga, Phys. Revu. Let, 102 (2009) 226401.].
- [36] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, J. Phys.: Condens. Matter, 9 (1997) 767_ V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev, B 44 (1991) 943
- [37] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London, Ser, A 276 (1963) 238.
- [38] P. W. Anderson, Phys. Rev, 124 (1961) 41
- [39] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev, B 44 (1991) 943.

- [40] L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, Phys. Rev, B 73 (2006) 195107. _ L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, Phys. Rev, B73 (2006) 195107
- [41] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luit, Compo. Phys. Comma. 59 (1990) 399. _ P. Blaha, K. Schwartz, G. Made, Compo. Phys. Comma. 147 (2006) 71.
- [42] CHADLI HAKIM , Calcul ab inti des propriétés de quelques pérovskites ABO₃ et leurs solutions solides AxA'_{1-x}BO₃,2020
- [43] CHERIFI LEILA , CHERIGUI REGUIA , étude des propriétés physiques du matériau Cu Br cubique par la méthode FP-LAPW , 2021

عنوان المذكرة : دراسة الخصائص الفيزيائية للمركب CdI_2

المؤطر د. بلحاج ص

الاسم واللقب : سليمي شهرة وطيباوي سماح

ملخص لقد أجرينا دراسة نظرية باستخدام طريقة موجات المستوى الخطية الكاملة المحتملة (FP-LAPW) بواسطة رمز الكومبيوتر **wien2k** استنادا الى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لتحديد الخصائص الهيكلية والبصرية لمركب CdI_2 تتم معالجة إمكانية الارتباط التبادلي من خلال تقريب التدرج المعمم **GGA** تتوافق الخصائص الهيكلية مثل معامل الشبكة ومعامل الانضغاط ومشتقاتها بشكل جيد مع بيانات المتاحة تظهر النتائج التي تم الحصول عليها لهيكل النطاق والكثافة الحالات (DOS) وكثافة الشحنة ان المركب CdI_2 له رابطة تساهمية بين **Cd** و I_2 ولهيكل النطاق حصل على فجوة مباشرة (K-K) قمنا أيضا بحساب الخصائص البصرية لهذا المركب والتي كانت متوافقة مع الخصائص الالكترونية كلمات مفتاحية: اشباه الموصلات , $wien2k$, DFT ,TB-mBJ, CdI_2

Memory title :study of the physical properties of compound hexagonal CdI_2

Name and first name : slimy chahra et taibaoui samah Directed by :S .BELHADJ

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) to determine the structural, electronic and optical properties of **CdI** compound .

The cross- correlation potential is addressed by generalized gradient approximation (GGA)

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 **CdI** has a covalent bond between **Cd** and I_2 , and for bande structure we obtained a direct band gap (k-k)

We also calculated the optical properties of this compound and are well correlated to electronic ones.

Key words: semi-conductor, DFT, **wien2k**, CdI_2 , TB-mBJ.

Titre du mémoire : Etude des propriétés physique du composé CdI_2 hexagonal.

Nom et prénom :Slimy chahra et Taibaoui samah . Rapporeuse : M .BELHADJE

Résumé : nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes plans augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAW) par le code **wien2k** basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, et optique du composé CdI_2 .

Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les propriétés structurales, telles que le paramètre de maille 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 CdI_2 a une liaison covalente enter Cd et I_2 , et pour la structure de bandes nous avons obtenus un gap direct (k-k)

Nous avons calculé aussi les propriétés optiques de ce composé et les résultats sont en corrélation avec ceux électronique.

Mots clés : semi-conducteur, DFT, **wien2k**, Iodure de cadmium, TB-mBJ.