

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N° Ph/MAT/17/2020



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : BOUDEA Wissam

Intitulé

**Les propriétés structurales et électroniques du
chlorure pérovskite $CsCdCl_3$**

Soutenu le 29 /09 /2020 devant le jury composé de :

Charifi Zoulikha	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Président
Ghellab Torkia	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Rapporteur
Baaziz Hakim	Université M. BOUDIAF -M'SILA	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Je remercie très sincèrement mon encadreur Dr. GHeLLaB Torkia d'avoir proposé et dirigé ce travail, mais surtout d'avoir ménagé son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires. Je suis très reconnaissante envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa bonne humeur et sa haute modeste.

Je remercie sincèrement les membres du Jury : le Professeur CHARIFI Zoulikha, et le Professeur Baaziz Hakim à l'université de M'sila pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

Mes remerciements à ma famille, mes collègues et mes amis pour leurs soutien et leurs encouragements.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux LPCM, Faculté des Sciences, Département de Physique, Université Mohamed Boudiaf de M'sila.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

À ma très chère mère.

À mon très cher père.

À Mes frères (Yasser, Oussama).

À Mes sœurs (Iman, Assma).

À Mon fiancé Moulod.

À Toute ma famille.

Et spécialement Hamoudi, Ilyas et Sirin.

BOUDEA WISSAM

Liste des tableaux

<i>Tableaux</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
Tableau (I.1)	Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	9
Tableau (I.2)	Les applications des pérovskites.	10
Tableau (IV.1)	Distances interatomiques (en Å) et les angles (en degré) au sein du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans les deux phases : hexagonale $H-CsCdCl_3$ et cubique $C-CsCdCl_3$.	66
Tableau (IV.2)	Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux, en utilisant la <i>LDA</i> et la <i>GGA</i> du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans les deux phases : hexagonale et cubique.	70
Tableau (IV.3)	Le gap énergétique E_g (eV) calculé dans les approximations <i>LDA</i> , <i>GGA</i> de $CsCdCl_3$ dans les phases cubiques et hexagonales.	77

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure (I.1)	(a) Photographie du minéral CaTiO_3 , (b) Vue de la structure cristalline de CaTiO_3 .	6
Figure (I.2)	(a) Structure pérovskite cubique idéale ABX_3 montrant les octaèdres BX_6 , (b) les cuboctaédriques AX_{12} [4].	7
Figure (I.3)	Représentations de l'unité cubique ABX_3 expliquant la relation trigonométrique des rayons ioniques de A (R_A), B (R_B), et X (R_X) et aboutissant au facteur de tolérance de Goldschmidt.	8
Figure (II.1)	(a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [16].	19
Figure (II.2)	Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.	29
Figure (III.1)	Représentation schématique de la construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel.	36
Figure (IV.1)	Fenêtre de l'interface utilisateur graphique <i>Burai</i> .	53
Figure (IV.2)	Obtenir des pseudopotentiels à partir du site Web de QE.	53
Figure (IV.3)	Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (e-Cut-Off) du chlorure pérovskite CsCdCl_3 dans la phase cubique $C\text{-CsCdCl}_3$ à l'aide des deux approximations LDA et GGA.	56
Figure (IV.4)	Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (e-Cut-Off) du chlorure pérovskite CsCdCl_3 dans la phase hexagonale $H\text{-CsCdCl}_3$ à l'aide des deux approximations LDA et GGA.	57
Figure (IV.5)	Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points K du chlorure pérovskite CsCdCl_3 dans la phase cubique $C\text{-CsCdCl}_3$ à l'aide des deux approximations LDA et GGA.	59

Figure (IV.6)	Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points K du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans la phase hexagonale $H-CsCdCl_3$ à l'aide des deux approximations LDA et GGA.	60
Figure (IV.7)	Structure cristalline de $CsCdCl_3$: (a) et (b) cubique (groupe d'espace $(Pm\bar{3}m)$), (d) et (e) hexagonale (groupe d'espace $(P6_3/mmc)$), (c) et (f) les configurations octaédriques $CdCl_6$ et cuboctaèdres $CsCl_{12}$ des phases cubique et hexagonale. Noir : Cd ; Bleu : Cs ; Rouge : Cl .	65
Figure (IV.8)	Variation de l'énergie totale $E(Ry)$ en fonction du volume dans la phase cubique à l'aide des deux approximations LDA et GGA.	68
Figure (IV.9)	Variation de l'énergie totale $E(Ry)$ en fonction du volume dans la phase hexagonale à l'aide des deux approximations LDA et GGA.	69
Figure (IV.10)	Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de <i>Fermi</i> .	73
Figure (IV.11)	Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la première <i>Zone de Brillouin</i> dans la phase cubique du chlorure pérovskite $C-CsCdCl_3$ à l'aide des deux approximations LDA et GGA.	74
Figure (IV.12)	Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la première <i>Zone de Brillouin</i> dans la phase hexagonale du chlorure pérovskite $H-CsCdCl_3$ à l'aide des deux approximations LDA et GGA.	75
Figure (IV.13)	Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure cubique $C-CsCdCl_3$ dans l'approximation LDA.	78
Figure (IV.14)	Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure cubique $C-CsCdCl_3$ dans l'approximation GGA.	79
Figure (IV.15)	Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure hexagonale $H-CsCdCl_3$ dans l'approximation LDA.	80
Figure (IV.16)	Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure hexagonale $H-CsCdCl_3$ dans l'approximation GGA.	81

Sommaire

Introduction générale.....	1
Référence	5

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

I.1.Introduction	6
I.2. La structure pérovskite ABX_3	7
I.3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....	8
I.3.1. Facteur de tolérance t	8
I.3.2. L'ionicité des liaisons anions-cations.....	9
I.4. Les applications de pérovskite.....	10
Référence.....	11

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

II.1. Introduction.....	13
II.2. L'équation de Schrödinger.....	13
II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	14
II.4.1. L'approximation de Hartree.....	15
II.4.2. L'approximation de Hartree-Fock.....	16
II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	17
II.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	17
II.5.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	17
II.5.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	18
II.5.2. Le théorème de Kohn-Sham.....	19
II.5.3. Les équations de Kohn-Sham.....	20
II.5.4. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation.....	22
II.5.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	22

II.5.4.2. La généralité de l'approximation LDA (LSDA).....	23
II.5.4.3. La généralité de l'approximation GGA.....	23
II.5.4.4. La généralité de l'approximation meta-GGA.....	24
II.5.4.5. Les fonctionnelles hybrides.....	25
II.5.5. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	26
II.5.5.1. La résolution de l'équation de Schrödinger.....	26
II.5.5.2. Le cycle auto-cohérent.....	27
Référence.....	30

Chapitre III : La méthode du pseudopotentiel-ondes planes (PP-PW)

III.1. Introduction.....	32
III.2. Le théorème de Bloch et les ondes planes.....	32
III.3. La méthode du pseudopotentiel.....	34
III.3.1. Le formalisme mathématique.....	36
III.3.2. Calcul des éléments de matrice du pseudopotentiel.....	38
III.3.3. Quelques modèles des pseudopotentiels.....	41
III.3.3.1. Le modèle local.....	41
III.3.3.2. Le modèle non local.....	41
III.3.4. Pseudopotentiels ab initio.....	42
III.3.4.1. Pseudopotentiels à norme conservée.....	42
III.3.4.2. Pseudopotentiels ultra-doux (USPP).....	43
III.4. Code du calcul : Quantum ESPRESSO.....	44
III.4.1. Simulations de base	44
III.4.2. PWscf	45
III.4.3. Fichiers d'entrée.....	45
Référence	47

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction	48
IV.3. Détails de calculs	48
IV.2.1. Simulations de base	49
IV.2.2. L'algorithme du PWSCF.....	50
IV.2.2.1. Préparation des fichiers d'entrée (input fille).....	50
IV.2.2.2 Interface graphiques : <i>Burai</i> [21]	52
IV.3. Les propriétés structurales	54
IV.3.1. Convergence de l'énergie de coupure (e-Cut-Off), et l'échantillonnage de la première Zone de Brillouin NKpoint.....	55
IV.3.2. La coordinence.....	61
IV.3.2.1. La coordinence de $CsCdCl_3$ dans les deux phases $H-CsCdCl_3$ et $C-CsCdCl_3$	62
IV.4. Détermination des paramètres structuraux.....	67
IV.5. Propriétés électroniques	72
IV.5.1. Structure de bande d'énergie.....	72
IV.5.2. La densité d'états (DOS).....	77
Référence.....	83
Conclusion générale	85

Introduction générale

Introduction générale

La pérovskite inorganique est une famille des composés inorganiques de formule générale ABX_3 , où A est un métal alcalin, B est un métal de transition ou un métal alcalino-terreux, et X est un oxyde ou un halogénure, A et B sont respectivement des atomes monovalents et divalents, ayant des charges équilibrées en raison de son électropositivité ou de son électronégativité [1-3]. Leurs propriétés électriques et leur distorsion structurale due à la température et au changement de composition ont rendu l'étude des matériaux structurés en pérovskite populaire et utile en tant que matériaux supraconducteurs, diélectriques et ferroélectriques pour les industries des télécommunications et des électroniques [2,4-8], tandis que le coefficient de Seebeck élevé, capacité à présenter une polarisation spontanée en présence du champ électrique et une très faible résistance à basse température absolue [3] les rendent utiles dans la mémoire et les dispositifs thermoélectriques. $CsCdCl_3$ est un idéal pérovskite avec un facteur de tolérance de Goldschmidt de 0.947 pour la structure cubique idéale citemd07 et de 0.89 pour la structure hexagonale [2], qui satisfait le critère de $0.8 \leq t \leq 1$ pour la stabilité des pérovskites. Les pérovskites inorganiques et hybrides se sont avérées être des matériaux appropriés pour les absorbeurs des cellules solaires [10,11], en particulier $CsSnI_3$, $CH_3NH_3PbI_2Cl$ et $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ ont montré une efficacité de conversion de puissance de 10.2, 10.9 et 15 % [12]. Des études expérimentales antérieures ont montré que les pérovskites existent dans des structures cristallines hexagonales, tétraogonales, monocliniques et orthorhombiques [2], avec la tendance à subir des transitions de phase de cubique à tétraogonale à la structure orthorhombique en raison de la rotation et du réarrangement des octaèdres MI_6 en conséquence de variation de température [13]. $CsCdCl_3$ possède deux sites Cd inéquivalents avec un site ayant un octaèdre régulier de symétrie D_{3d} tandis que l'autre site a un octaèdre déformé avec une symétrie C_{3v} , le remplacement de l'atome Cd par un métal de transition divalent a montré que l'un des deux sites Cd peut être préféré sur d'autres, cela dépend de la taille des rayons ioniques, de l'estimation de l'énergie totale et de la symétrie du site de substitution avec les espèces de substitution [14,15]. La conversion d'énergie d'une forme à une autre dépend de l'efficacité du convertisseur, tandis qu'une grande quantité de la chaleur résiduelle est produite comme sous-produit ; des recherches récentes mettent l'accent sur l'augmentation de l'efficacité des appareils et des machines [16], car environ 67 % de l'énergie des automobiles est perdue sous forme de chaleur perdue [16,17]. L'utilisation des matériaux thermoélectriques pour convertir la chaleur perdue en électricité est une excellente méthode pour réduire le gaspillage d'énergie, la

capacité d'un matériau thermoélectrique à convertir efficacement l'énergie thermique en énergie électrique dépend fortement de sa valeur de mérite [18,19]. Ceci est déterminé par le coefficient Seebeck S du matériau, les conductivités électriques et thermiques σ ; k et la température T tels que décrits par $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k}$. Un coefficient Seebeck très bas, une faible conductivité électrique et une conductivité thermique très élevée ne montrent pas de perspective pour d'excellents matériaux thermoélectriques [20]. Cependant, les matériaux à conductivité électrique élevée, à coefficient Seebeck élevé et à faible conductivité thermique offrent une perspective exceptionnelle de conversion de la chaleur en électricité [19]. Bien que les propriétés électroniques et élastiques du $CsCdCl_3$ cubique aient été étudiées [21], mais au meilleur de nos connaissances, la constante élastique du $CsCdCl_3$ à structure hexagonale et les propriétés thermoélectriques de la structure cubique et hexagonale restent à étudier.

Une étude exhaustive des propriétés structurales, et électroniques du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans les deux phases hexagonale $H-CsCdCl_3$ et cubique $C-CsCdCl_3$ sont présentée en effectuant des calculs de premiers principes dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels PP-PW dans une onde plane pseudopotentiels ultra-doux ou ultra-soft (USPP) et les pseudopotentiels à norme conservée (NCPP) implémenté dans le code Quantum ESPRESSO. Le potentiel d'échange-corrélation est traité à la fois dans les approximations LDA et GGA pour calculer l'énergie totale.

Ce mémoire est organisé comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous exposons des généralités sur le chlorure pérovskite $CsCdCl_3$.
- Dans le deuxième chapitre nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham et nous montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou LDA et celle du gradient généralisé ou GGA.
- Le troisième chapitre on décrit les principaux détails sur les méthodes des pseudopotentiels et puis une description du code de calcul utilisé : Quantum ESPRESSO et des applications générales que cet outil permet de traiter.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus tels que les propriétés structurales (les constantes du réseau a et c , le module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électroniques) du

chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans les deux phases hexagonale $H-CsCdCl_3$ et cubique $C-CsCdCl_3$.

- Finalement, l'ensemble des résultats essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.

Références

- [1] R.L. Narayan, S.V. Suryanarayana, *Mater. Lett.* 11 (1991) 305-308.
- [2] H.F. McMurdie, J. De Groot, M. Morris, H.E. Swanson, *J Res Natl. Bur. Std* 73 (1969) 621-626.
- [3] W. Travis, E.N.K. Glover, H. Bronstein, D.O. Scanlon, R.G. Palgrave, *Chem. Sci.* 7 (2016) 4548-4556.
- [4] A.A. Mousa, J.M. Khalifeh, N.T. Mahmoud, H. K Juwhari, *Am. J. Condens. Matter. Phys.* 3 (2013) 151-162.
- [5] G. Murtaza, I. Ahmad, A. Afaq, *Solid State Sci.* 16 (2013) 152-157.
- [6] G. Murtaza, R. Hayatullah, M. Khenata, N. Khalid, S. Naeem, *Phys. B Condens. Matter.* 410 (2013) 131-136.
- [7] G. Murtaza, I. Ahmad, *Phys. B Condens. Matter.* 406 (17) (2011) 3222-3229.
- [8] G. Murtaza, I. Ahmad, M. Maqbool, H.A.R. Aliabad, A. Afaq, *Chin. Phys. Lett.* 28 (11) (2011) 117803-1-117803-4.
- [9] R.L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 16171622.
- [10] O. Nazarenko, S. Yakunin, V. Morad, I. Cherniukh, M.V. Kovalenko, *NPG Asia Mater.* 9 (2017) 373.
- [11] C.G. Bischak, C.L. Hetherington, H. Wu, S. Aloni, D.F. Ogletree, D.T. Limmer, N.S. Ginsberg, *Nano Lett.* 17 (2017) 1028-1033.
- [12] L. Lang, J. Yang, H. Liu, H.J. Xiang, X.G. Gong, *Phys. Lett.* 378 (2014) 290-293.
- [13] S.D. Guo, J.L. Wang, *RSC Adv.* 6 (2016) 101552-101559.
- [14] S. Siegel, E. Gebert, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 790-790.
- [15] M. Bensekrane, A. Goltzene, B. Meyer, C. Schwab, D. Elwell, R.S. Feigelson, *J. Phys. Chem. Solids.* 46 (1985) 481-486.
- [16] S. Kumar, S.D. Heister, X. Xu, J.R. Salvador, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 3627-3636.
- [17] A. Shabashevich, N. Richards, J. Hwang, P.A. Erickson, *Appl. Energy* 157 (2015) 754-761.
- [18] N. Rezaei, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 103705.
- [19] S. Yazji, M.Y. Swinkels, M.D. Luca, E.A. Hoffmann, D. Ercolani, S. Roddaro, G. Abstreiter, L. Sorba, E.P. Bakkers, I. Zardo, *Semicond. Sci. Technol.* 31 (064001) (2016).
- [20] L. D Zhao, X. Zhang, H. Wu, G. Tan, Y. Pei, Y. Xiao, C. Chang, D. Wu, H. Chi, L. Zheng, S. Gong, C. Uher, J. He, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 2366-2373.

[21] B. Ghebouli, M.A. Ghebouli, M. Fatmi, A. Bouhemadou, *Solid State Commun.* 150 (2010) 1896-1901.

Chapitre I

Généralités sur les pérovskites

I.1. Introduction

La première pérovskite n'est pas récente, elle fut découverte par *A.B. Kemmerer*, lors d'une expédition en 1839 dans les montagnes russes de l'Oural, et plus précisément dans la mine d'Achmatovsk. Elle fut ensuite étudiée, toujours en 1839, par le minéralogiste allemand *Gustav Rose* (1798-1873). Cette première Pérovskite est un minéral, de formule CaTiO_3 , possédant une morphologie cubique et un aspect gris métallique (Figure (I.1.(a))). *Gustav Rose* dédia la découverte de ce minéral à l'homme d'état et minéralogiste russe *Lev Alexeïevitch Perovski* (1792-1856), d'où provient finalement l'appellation "Pérovskite" [1]. Par la suite, les découvertes de nombreux autres oxydes de formulation ABO_3 (tels que SrTiO_3 , KTaO_3 , BaSnO_3 , etc...), isostructuraux à CaTiO_3 , ont engendré la "famille Pérovskite", constituée à l'époque uniquement d'oxydes inorganiques. Ce n'est qu'en 1957 que la structure de CaTiO_3 fut confirmée, par la première analyse aux rayons X sur un monocristal [2].

La structure de CaTiO_3 est très importante, elle est la base de la définition d'une Pérovskite. CaTiO_3 cristallise dans la symétrie orthorhombique ($a=5.367 \text{ \AA}$, $b=7.644 \text{ \AA}$, $c=5.444 \text{ \AA}$, groupe d'espace Pcmn) [2]. CaTiO_3 possède un réseau tridimensionnel (3D) anionique TiO_3^{2-} constitué d'octaèdres TiO_6 liés par les sommets dans les trois directions de l'espace (octaèdres en bleu, Figure (I.1.b)). Les cations Ca^{2+} sont localisés dans les espaces vacants formés par 8 octaèdres TiO_6 , neutralisant la charge négative du réseau TiO_3^{2-} .

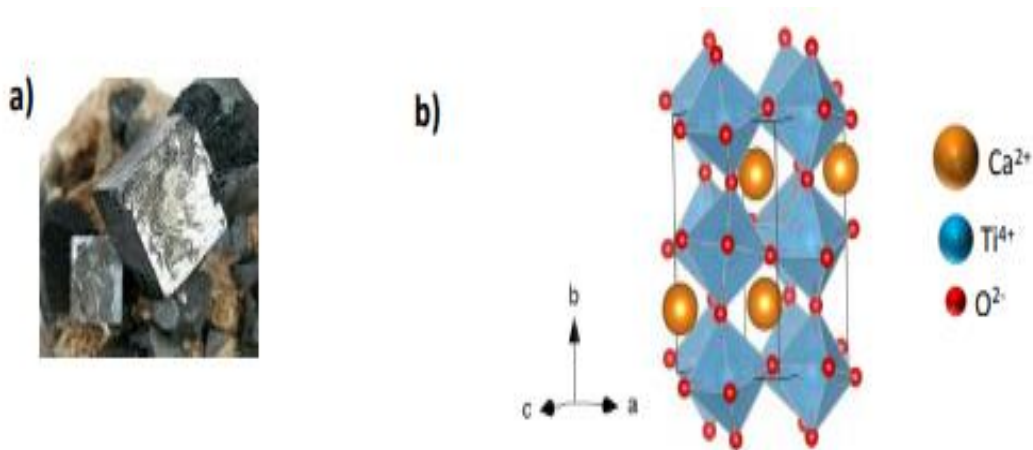


Figure (I.1) : (a) Photographie du minéral CaTiO_3 , (b) Vue de la structure cristalline de CaTiO_3 .

I.2. La structure pérovskite ABX_3

Les matériaux à structure pérovskite ont pour formule générale ABX_3 . Typiquement, le site A est occupé par un ou des cations de rayon ionique élevé (Ba , Ca , Cs , Pb , Rb , Sr , Na , K , ...) comparativement à celui ou ceux occupant le site B est un cation de rayon ionique plus faible, C'est généralement un métal de transition (Cd , Ti , Sn , W , Zr , Nb , Ta ..). Les anions X sont généralement l'ion d'oxygène O^{2-} ou les halogènes (Cl^- , Br^- , I^- , F^-). Il existe deux grands types de matériaux pérovskites :

- Les pérovskites simples, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme $PbTiO_3$, $BaTiO_3$, $CaTiO_3$
- Les pérovskites complexes, où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$...

Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes). Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.

Les pérovskites sont généralement représentées par un empilement d'octaèdres BX_6 liés entre eux par leurs sommets. Les cations B sont en coordinence 6 et les cations A localisés dans la cavité cuboctaédrique formée par 8 octaèdres BX_6 [3] (Figure I.2).

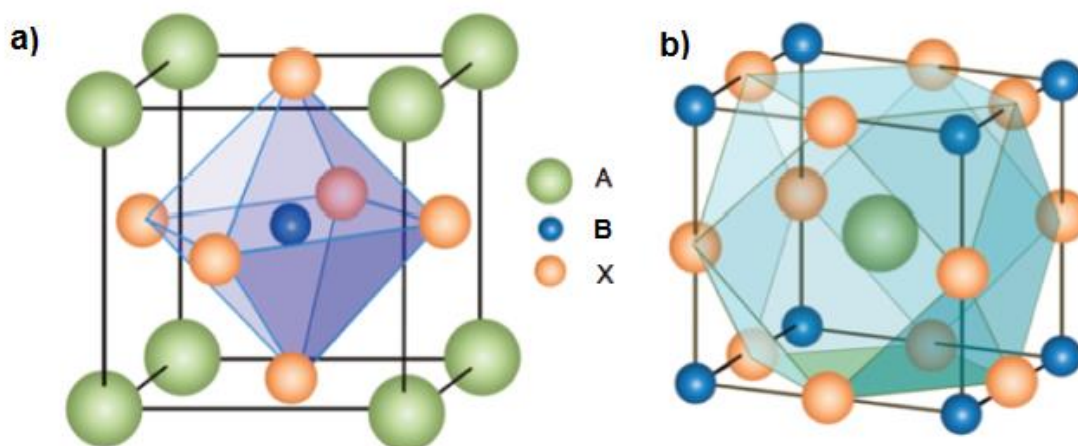


Figure (I.2) : (a) Structure pérovskite cubique idéale ABX_3 montrant les octaèdres BX_6 ,
(b) les cuboctaédriques AX_{12} [4].

I.3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs : le facteur de tolérance t et l'ionicité des liaisons anions-cations.

I.3.1 Facteur de tolérance t

Ce facteur est très important pour la plupart des pérovskites, car on sait que la taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite soit stable ou non et aussi pour l'existence des distorsions.

La pérovskite idéale (cubique) se constitue de 8 cations B (aux sommets), 12 ions X (aux arêtes), et 1 cation A situé au centre de l'unité et confiné entre 4 ions X dans le plan $(0\ 0\ 1/2)$ (Figure I.3). Le paramètre de la maille cubique a peut-être lié aux rayons ioniques par la relation :

$$a = \sqrt{2}(R_A + R_X) = 2(R_B + R_X) \quad (\text{I-1})$$

où les rayons R_A , R_B et R_X sont les rayons ioniques des A^{m+} , B^{n+} , X^- respectivement.

Les deux relations sont expliquées sur la Figure (I-3). Le rapport des deux expressions est le facteur de tolérance t (ou facteur de Goldschmidt, le fondateur de la science de la chimie des cristaux) pour les pérovskites, devrait évidemment être 1 dans le cas idéal : [5]

$$t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (\text{I-2})$$

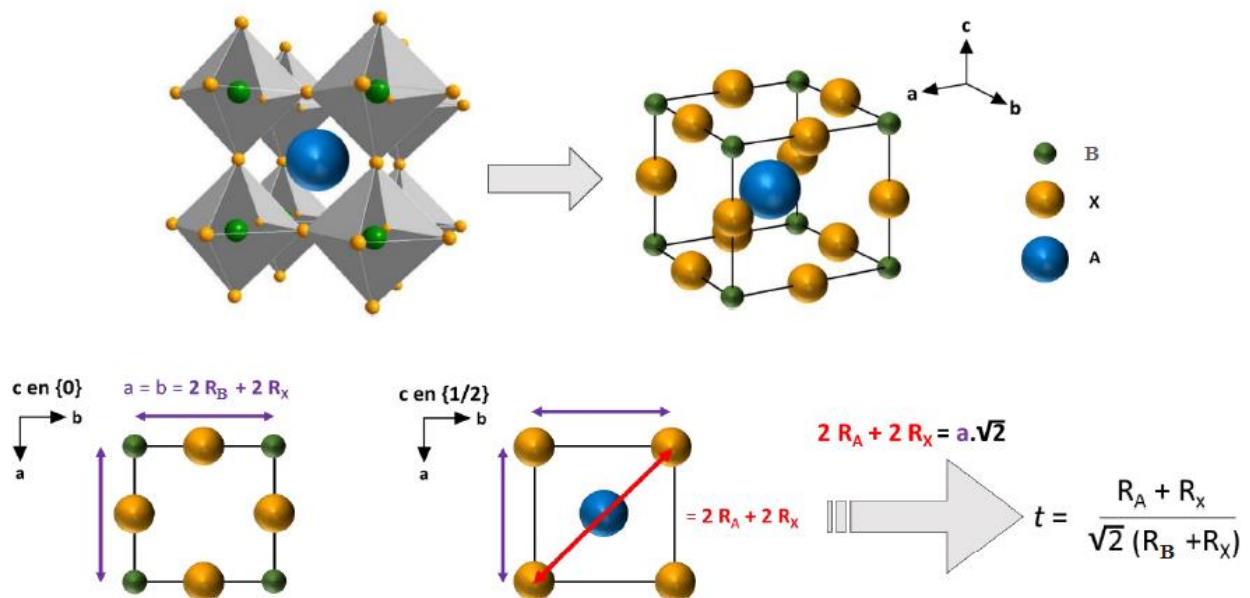


Figure (I.3) : Représentations de l'unité cubique ABX_3 expliquant la relation trigonométrique des rayons ioniques de A (R_A), B (R_B), et X (R_X) et aboutissant au facteur de tolérance de Goldschmidt.

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06 [6, 7]. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale. En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau suivant :

Tableau (I.1) : Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

$t < 0,75$	0,75 < t < 1,06			$t > 1,06$
	Pérovskite			
Ilménite	0,75 < t < 0,96	0,96 < t < 0,99	0,99 < t < 1,06	Hexagonal
	<i>Distorsion orthorhombique</i>	<i>Distorsion rhomboédrique</i>	<i>Cubique</i>	

Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et implique alors une déformation de la structure. Ce facteur n'est toutefois qu'un indicateur et ne permet pas avec certitude de savoir si la pérovskite se formera ou non. Pour cela, il est nécessaire de passer par l'expérience, où d'autres influences peuvent intervenir telles que la cinétique et la thermodynamique.

I.3.1 L'ionicité des liaisons anions-cations

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite ABX_3 permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure [8]. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad (\text{I-3})$$

Où χ_{A-X} et χ_{B-X} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.

I.4. Les applications de pérovskite

Les pérovskites jouent un rôle important dans la technologie de l'industrie. Elles sont utilisées dans les cellules solaires et sur la base de leurs seules propriétés ferroélectriques, diélectriques, pyroélectriques ou piézoélectriques, les composés pérovskites sont intégrés dans de nombreuses applications (Tableau (I.2)).

Tableau (I.2) : Les applications des pérovskites.

Propriétés	Applications
Diélectrique	Condensateur [9,10], capteur, dispositif de stockage d'énergie, mémoire
Pyroélectriques	Détecteur pyroélectrique [11], générateur d'énergie [12]
Electro-optiques	Mémoires holographiques [13], dispositif de guide d'onde, modulateur optique, micro miroir déformable (MOEMS)
Ferroélectriques	DRAMs [14], FeRAM [15,16], dispositif accordable [17]

Références

- [1] Rose Gustav. "De novis quibusdam fossilibus, quae in montibus uraliis inveniuntur, scripsit". *Ann. Phys.* 48 (1839) 558.
- [2] H. F. Kay and P. C. Bailey. "Structure and Properties of CaTiO₃". *Acta Cryst.* 10 (1957) 219.
- [3] R. H. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient*. Almaz Press. (2002).
- [4] H.-S. Kim, S. H. Im, N.-G Park, Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research. *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 5615–5625.
- [5] V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, *Skr. Nor. Vidensk.-Akad.* 1 (1926) 1.
- [6] J.M. Haussonne, Céramiques pour l'Electronique et l'Electrotechnique. 272 (2002) 114.
- [7] J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 13.
- [8] L. Pauling, The chemical bond. *Cornell University Press Ithaca* 152 (1967).
- [9] Dimos, D.; Mueller, C. H. Perovskite Thin Films for High-Frequency Capacitor Applications. *Annual Review of Materials Science* 28 (1) (1998) 397–419.
- [10] Funakubo, H.; Okamoto, S.; Yokoyama, S.; Okamoto, S.; Kimura, J.; Uchida, H. Orientation and Film Thickness Dependencies of (100)- and (111)-Oriented Epitaxial Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O₃ Films Grown by Metal Organic Chemical Vapor Deposition. *Journal of Materiomics*. 1 (3) (2015) 188–195.
- [11] Shi, C.; Meidong, L.; Churong, L.; Yike, Z.; Da Costa, J. Investigation of Crystallographic and Pyroelectric Properties of Lead-Based Perovskite-Type Structure Ferroelectric Thin Films. *Thin Solid Films* 375 (1) (2000) 288–291.
- [12] Bai, Y.; Siponkoski, T.; Peräntie, J.; Jantunen, H.; Juuti, J. Ferroelectric, Pyroelectric, and Piezoelectric Properties of a Photovoltaic Perovskite Oxide. *Appl. Phys. Lett.* 110 (6) (2017) 063903.
- [13] M. A. Noginov, N. Noginova, M. Curley, N. Kukhtarev, H. J. Caulfield, P. Venkateswarlu, G. B. Loutts, Optical Characterization of Mn: YAlO₃: Material for Holographic Recording and Data Storage. *J. Opt. Soc. Am. B JOSAB* 15 (5) (1998) 1463–1468.
- [14] A. I. Kingon, S. K. Streiffer, C. Basceri, S. R. Summerfelt, High-Permittivity Perovskite Thin Films for Dynamic Random-Access Memories. *MRS Bulletin*. 21 (7) (1996) 46–52.
- [15] C.-P. Yeh, M. Lisker, B. Kalkofen, E. P. Burte,. Fabrication and Investigation of Three-Dimensional Ferroelectric Capacitors for the Application of FeRAM. *AIP Advances*. 6 (3) (2016) 035128.

[16] M. Qazi, A. Amerasekera, A. P. Chandrakasan, A 3.4-PJ FeRAM-Enabled D Flip-Flop in 0.13- μm CMOS for Nonvolatile Processing in Digital Systems. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*. 49 (1) (2014) 202–211.

[17] A. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter, Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications. *Journal of Electroceramics* 11 (2003) 5–66.

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction

La théorie quantique des solides a pour objet l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et ou de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre les particules élémentaires, les ions et les électrons qui le composent.

La description quantique d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte, pour cette raison, des approximations doivent être faites.

II.2. L'équation de Schrödinger

Considérons un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H_T \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E \Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (\text{II-1})$$

Où H_T représente l'opérateur Hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde, E l'énergie du système, et les variables \vec{R}_I et \vec{r}_i sont les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement.

Dans cette équation, l'opérateur Hamiltonien total, H_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur d'énergie cinétique total, T_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, V_T :

$$H_T = T_T + V_T \quad (\text{II-2})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total s'écrit :

$$H_T = T_n + T_e + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{II-3})$$

Tel que :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} : \text{énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n .$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} : \text{énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e.$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive électron-électron.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Soit :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-4})$$

Un solide comporte typiquement de l'ordre de $\approx 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\approx 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Sous cette forme, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Donc il faut envisager différents niveaux d'approximations. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utiliser sont :

- ✓ L'approximation de Born Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- ✓ L'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (deuxième niveau d'approximation).
- ✓ Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante [2] qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies

L'hamiltonien devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{II-5})$$

Soit

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-6})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-7})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right) \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-8})$$

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de *Schrödinger* se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Ces simplifications ne suffisent pas donc pour résoudre le problème, donc on recourt à d'autres approximations complémentaires [3].

II.4.1. L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants [4]. 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. De ce fait, la fonction d'onde ψ à N électrons se ramène à un produit de N fonctions d'ondes ψ_i à un seul électron :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-9})$$

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 :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-10})$$

tel que :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = -\sum_j \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-11})$$

Où $V_{ext}(\vec{r}_i)$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de coordonnée \vec{R} .

$$V_H(\vec{r}_i) = -\int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (\text{II-12})$$

$V_H(\vec{r}_i)$ est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i longe dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j

II.4.2. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [5] remplace le système à N électrons par N système a un seul électron qui se déplace dans un potentiel crée par les noyaux (supposées fixes) et les autres électrons. Elle est basée sur l'approximation orbitélaire qui consiste à écrire la fonction d'onde ψ à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde ψ_i dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron. Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique m_s valant $\pm \frac{1}{2}$. Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue une spin-orbitale. Cependant la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système poly-électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Le produit de N fonctions mono électronique est symétrique par rapport à une seule permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde par un déterminant de Slater construit à partir de N spin orbitales ψ_i [6].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-13})$$

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

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes monoélectroniques ψ_i . On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-14})$$

Où $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe en \vec{r} , $V_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree, $V_x(\vec{r})$ est le potentiel d'échange exprimé par :

$$V_x(\vec{r}) = \int \frac{\sum \psi_j(\vec{r})\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r})\psi_i^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II-15})$$

Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal, cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [7]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi, ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree-Fock : c'est la corrélation électronique.

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

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

Dans la DFT, les états des N électrons du système sont déterminés en appliquant le principe variationnel à une fonctionnelle, c.-à-d. une fonction d'une autre fonction, la première étant l'énergie totale et la deuxième la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Historiquement, ce sont Thomas [8] et Fermi [9] qui ont exprimé l'énergie en termes de densité (1928). Mais la théorie de la DFT a été établie, formellement, en 1964 par deux théorèmes qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article fondamental [10]. On trouve le principe de ces deux théorèmes bien expliqués dans des livres plus récents dédiés à la DFT comme celui d'Eschrig [11] et de Parr et Yang [12].

II.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les fondements de la DFT ont été exprimés pour la première fois par Hohenberg et Kohn [13] en 1964, ces fondements se résument en deux théorèmes.

II.5.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Toute propriété physique d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur V_{ext} statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ [14]. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-16})$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique est un avantage qui a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression suivante :

$$E(\rho(\vec{r})) = F_{HK}(\rho(\vec{r})) + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II-17})$$

Dans laquelle $V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})$ représente l'action du potentiel externe agissant sur ces particules, et $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn peut être décrite comme une contribution de deux parties : la première correspond à la fonctionnelle d'énergie cinétique, et la deuxième correspond à la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique.

$$F_{HK}(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{e-e}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II-18})$$

La connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ permet de déterminer l'énergie total et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel.

II.5.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [13] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde $\left(\frac{\partial E(\psi)}{\partial \psi}\right) = 0$ mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left.\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})}\right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II-19})$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre N d'électrons et un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$; la fonctionnelle $E(\rho(\vec{r}))$ atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ devient la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-20})$$

II.5.2. Le théorème de Kohn-Sham

L'idée de base de l'approche de Kohn-Sham consiste à remplacer le système réel de N électrons en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) évoluant dans un potentiel effectif, qui peut être étudié facilement. Cette idée de Kohn-Sham repose sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la même densité exacte de l'état fondamental du système réel par un système fictif de particules indépendantes. (Figure (II.1)).

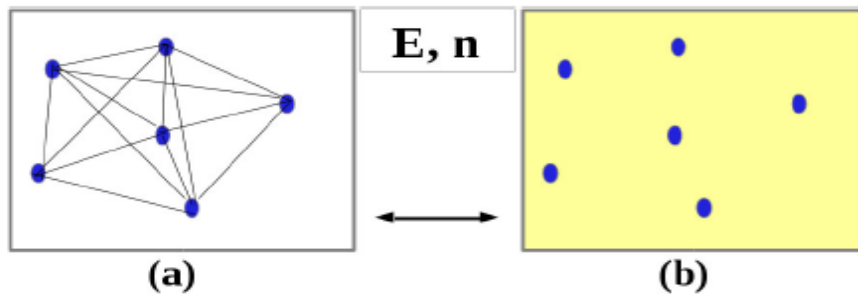


Figure (II.1) : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ;
 (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [16].

Pour ce système fictif de particules de type fermions non interactifs, le théorème de Hohenberg et Kohn s'applique également. La fonctionnelle de la densité $F_{HK}(\rho(\vec{r}))$ pour le système interactif peut de ce fait être exprimée comme la somme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel, l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge (c'est-à-dire le terme d'Hartree) et une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction inter électronique non fournie à partir du système non interactif $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$:

$$T_e(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + (T_e(\rho(\vec{r})) - T_s(\rho(\vec{r}))) \quad (\text{II-21})$$

$$T_e(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + E_C(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II-22})$$

Où $T_e(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction, $T_s(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction, et $E_C(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock.

$$\text{Et :} \quad V_{e-e}(\rho(\vec{r})) = E_H(\rho(\vec{r})) + (V_{e-e}(\rho(\vec{r})) - E_H(\rho(\vec{r}))) \quad (\text{II-23})$$

$$V_{e-e}(\rho(\vec{r})) = E_H(\rho(\vec{r})) + E_X(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II-24})$$

Avec $E_X(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree, et $E_H(\rho(\vec{r}))$ est une fonctionnelle correspondant à la composante d'Hartree de l'énergie de répulsion électron-électron tel que : $E_H(\rho(\vec{r})) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'$

$$\text{Donc :} \quad F_{HK} = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{e-e}(\rho(\vec{r})) = T_s + E_C + E_X + E_H \quad (\text{II-25})$$

$$F_{HK} = T_s + E_{XC} + E_H \quad (\text{II-26})$$

$$F_{HK}(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + E_H(\rho(\vec{r})) + E_{XC}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II-27})$$

Où $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$ est la fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation contenant l'échange et la corrélation électronique (les corrections à l'énergie cinétique).

Ainsi, la fonctionnelle de l'énergie totale du système devient, après avoir tenu compte du terme $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$.

II.5.3. Les équations de Kohn-Sham

Dans le formalisme de Kohn-Sham, l'équation fondamentale de la DFT s'exprime, en appliquant le principe variationnel de Hohenberg et Kohn [15], selon l'équation :

$$\mu = \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-28})$$

μ : le potentiel chimique électronique du système.

$$\text{Avec} \quad V_H(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \text{et} \quad V_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-29})$$

Le potentiel $V_{xc}(\rho(\vec{r}))$ 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) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

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 V_{eff} :

$$H_{HS} \phi_m(\vec{r}) = \underbrace{\left(\frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{ext} + V_H + V_{XC} \right)}_{H_{KS}} \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II-30})$$

H_{KS} est l'opérateur Hamiltonien monoélectroniques de Kohn-Sham

$$H_{HS} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{m_e} + \underbrace{V_{ext} + V_H + V_{XC}}_{V_{eff}(\vec{r})} \quad (\text{II-31})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right) \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad (\text{II-32})$$

En conclusion, grâce aux théorèmes de Hohenberg-Kohn-Sham, la résolution du problème électronique dans le formalisme de la DFT revient tout simplement à résoudre d'une manière self-consistante le système des équations de Kohn-Sham. La DFT dit que si l'on connut la forme de $E_{XC}(\rho(\vec{r}))$ ou celle du potentiel associé $V_{XC}(\rho(\vec{r}))$, alors la résolution des équations de Kohn-Sham sera réalisable de manière exacte via une approche itérative ou de façon équivalente, une minimisation de $E_{KS}(\rho(\vec{r}))$ sera possible.

En effet, Kohn-Sham ont rassemblé toutes les ignorances au sujet du problème électronique dans le terme E_{XC} , et ils ont essayé de mettre cette contribution inconnue à l'énergie électronique du système fictif aussi petite que possible. Afin de rendre la DFT pratiquement utilisable, différentes approximations ont été proposées pour mieux traiter les effets d'échange-corrélation inclus dans le terme énergétique E_{XC} .

II.5.4. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

II.5.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'idée principale de l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation) est de considérer un système électronique inhomogène comme étant localement homogène, puis utiliser l'énergie d'échange et de corrélation correspondante à un gaz homogène d'électrons qui est le seul système pour lequel la forme d'énergie d'échange-corrélation est connue avec précision. Cette approximation (LDA) consiste à considérer la densité $\rho(\vec{r})$ comme étant localement constante et uniforme. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle d'échange-corrélation et l'influence des variations de la densité autour d'un point r sur l'échange-corrélation est négligée.

L'énergie d'échange-corrélation dans la LDA s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-33})$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\vec{r})$.

$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité uniforme $\rho(\vec{r})$.

Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-34})$$

Explicitement, $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ peut être séparée en une énergie d'échange $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ et une énergie de corrélation $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})]$:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II-35})$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue analytiquement, et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [17] ; son expression est connue sous la forme :

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-36})$$

En introduisant le rayon de Wigner-Seitz r_s dans l'expression (II.35) :

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3} \right)^{-\frac{1}{3}} u.a \quad (\text{II-37})$$

L'énergie d'échange devient ainsi égale à :

$$\varepsilon_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{9}{4\pi^2}} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} u.a \quad (\text{II-38})$$

II.5.4.2. La généralité de l'approximation LDA (LSDA)

Kohn et Sham ont utilisé la méthode LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire, forcément la LDA doit être étendue à LSDA pour tenir en compte l'énergie d'échange et de corrélation. Cependant, il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est simultanément fonctionnelle du deux densités de spin (cas des spins orientés vers le haut (spin-up) et ceux orientés vers le bas (spin-down)), à savoir $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$ désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow).

L'équation (II-32) se met sous cette forme suivante [18]:

$$E_{xc}^{LSDA} [\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA} [\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-39})$$

Où $E_{xc}^{LSDA} [\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

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.5.4.3. La généralité de l'approximation GGA

Cette approximation est connue sous le nom de l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) qui tient en compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, c'est-à-dire introduire une correction du gradient pour prendre en compte localement les inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation (E_{XC}).

Dans cette approximation, l'expression de E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique et de son gradient selon la forme suivante [19] :

$$E_{xc}^{GGA} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{inhom} [\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II-40})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{\text{inhom}}$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz inhomogène d'électrons, de densité non uniforme $\rho(\vec{r})$.

Cette approximation améliore la description de certains systèmes (comme les systèmes ioniques) par rapport à la LDA [20]. En effet, bien que les deux approximations ne regardent que la forme locale de la densité électronique, la GGA regarde également les variations locales de cette dernière en introduisant une énergie d'échange-corrélation par particule qui dépend du gradient et éventuellement des dérivées supérieures de $\rho(\vec{r})$.

II.5.4.4. La généralité de l'approximation meta-GGA

Plus récemment, des fonctionnelles dépendant explicitement – en plus du gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$, et de la densité électronique – de l'information semi-locale apportée par le laplacien de la densité de spin orbitaire, $\nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r})$, ou par la densité d'énergie cinétique orbitaire, $\tau_{\sigma}(\vec{r})$, ont été développées ($\sigma = \uparrow, \downarrow; \rho_{i\sigma} = |\phi_{i\sigma}|^2$) [21-24]. De telles fonctionnelles sont généralement appelées fonctionnelles de type méta-GGA.

Une fonctionnelle d'échange-corrélation de type meta-GGA peut être définie selon l'expression :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|, \nabla^2\rho_{i\sigma}(\vec{r}), \tau_{\sigma}(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{II-41})$$

Dans laquelle la densité d'énergie cinétique orbitaire des orbitales de Kohn-Sham occupées $\tau_{\sigma}(\vec{r})$

$$\text{Avec} \quad \tau_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum \left| \frac{\nabla\phi_{i\sigma}(\vec{r})}{m_e} \right|^2 \quad (\text{II-42})$$

II.5.4.5. Les fonctionnelles hybrides

La construction des fonctionnelles hybrides a constitué une avancée importante dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non-local à travers l'utilisation du terme d'énergie d'échange exact. Ce formalisme a conduit à l'avènement de fonctionnelles Hartree-Fock-GGA dont la précision, surpasse celle des GGA pures. En 1993, Becke suggère de prendre en compte une fraction d'échange exacte Hartree-Fock dans l'expression de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ [25]. La contribution d'échange étant plus importante en valeur absolue que la partie corrélation, l'utilisation de l'expression d'échange exacte à la place d'une fonctionnelle approchée dépendant explicitement de la densité semble plus appropriée. La justification théorique de ce point provient de la relation dite de connexion adiabatique : introduisant un paramètre $\lambda \in [0 ; 1]$ définissant l'intensité de l'interaction entre les électrons, il est possible d'écrire l'énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{xc}^{\text{Hybride}} = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \langle \psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad (\text{II-43})$$

Cette équation établit une connexion entre le système de référence de Kohn-Sham de particules indépendantes ($\lambda = 0$) et le système réel en interaction totale ($\lambda = 1$), à travers un paramètre de couplage λ , qui représente l'amplitude de l'interaction électronique. Ces deux systèmes extrêmes sont connectés par un continuum artificiel de systèmes dans lesquels les électrons interagissent partiellement. On fait ainsi varier progressivement le paramètre d'interaction λ , de 0 jusqu'à 1. Pour chaque valeur de λ , l'hamiltonien du système est adapté de manière à ce que la densité électronique demeure égale à celle du système réel, afin de rendre celle-ci indépendante de λ .

La détermination de l'énergie d'échange-corrélation dans le formalisme de la Connexion Adiabatique s'effectue de la façon suivante :

$$\begin{cases} E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0} = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} dE_{xc}^{\lambda} = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}) h_{xc}^{\lambda}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0} = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}) h_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \end{cases} \quad (\text{II-44})$$

Une façon simple mais efficace de traiter le problème rencontré pour $\lambda = 0$ est de remplacer le trou GGA-modèle à $\lambda = 0$ par le trou exact. Ce schéma conduit à l'expression suivante de l'échange-corrélation :

$$E_{xc} = E_{xc}^{\text{DFT}} + a_0 (E_x^{\text{Exact}} - E_x^{\text{DFT}}) \quad (\text{II-45})$$

Dans laquelle a_0 représente l'amplitude du caractère non-local du trou d'échange-corrélation réel. Ce paramètre est obtenu à partir d'un « *fit* » de données expérimentales.

II.5.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

II.5.5.1. La résolution de l'équation de Schrödinger

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équation de la forme suivante :

$$\underbrace{\left(\frac{\partial T_s}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{\text{ext}} + V_H + V_{\text{XC}} \right)}_{H_{\text{KS}}} \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad (\text{II-46})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2 m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{\text{ext}} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + V_{\text{XC}} \right) \phi_m(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_m(\vec{r}) \quad (\text{II-47})$$

L'idée commune à l'ensemble des techniques de chimie quantique employées à l'heure actuelle, à la fois celles de type Hartree-Fock et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, est de ne pas résoudre de façon directe cette équation mais d'écrire préalablement les $\phi_m(\vec{r})$ dans une base finie de fonctions $\phi_p^b(\vec{r})$ selon :

$$\phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^P C_p^m \phi_p^b(\vec{r}) \quad (\text{II-48})$$

Où $m = n, \vec{k}$

\vec{k} : vecteur d'onde appartenant à la première *Zone de Brillouin* dans le cas d'un réseau cristallin.

La résolution de l'équation de Schrödinger consiste alors à déterminer les coefficients C_p^m nécessaires pour exprimer $\phi_m(\vec{r})$ dans une base donnée $\phi_p^b(\vec{r})$.

Cette procédure constitue le troisième niveau d'approximation utilisé pour obtenir un traitement exploitable d'un point de vue pratique des fondements de ces théories. En effet, les fonctions d'onde appartiennent à l'espace des fonctions qui possède une dimension P infinie. Par conséquent, P dans l'équation (II-41) est en toute rigueur infinie. De ce fait, une base finie ne pourra jamais décrire de façon exacte $\phi_m(\vec{r})$. En revanche, l'optimisation d'un calcul de chimie quantique consiste à rechercher la base permettant de se rapprocher le plus possible de $\phi_m(\vec{r})$.

Ayant choisi une base et, de ce fait, une valeur finie de P , l'équation de Schrödinger (II-46) peut être transformée sous la forme séculaire :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II-49})$$

Dans laquelle on peut identifier les éléments de matrice de l'hamiltonien mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement : $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0$, où $H_{ij} = \langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_j^b \rangle$ et $S_{ij} = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle$ représentent respectivement les matrices hamiltoniennes et de recouvrement.

II.5.5.2. Le cycle auto-cohérent

L'équation (II-39) doit être résolue d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent (Figure (II.2)). La procédure débute par la définition d'une densité de départ correspondant à une géométrie déterminée des noyaux. Généralement, la densité initiale est construite à partir d'une superposition de densités atomiques :

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum \rho_{at} \quad (\text{II-50})$$

Lorsque les éléments de la matrice hamiltonienne et de recouvrement ont été calculés, les valeurs propres et vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation de la matrice : $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0$. En suivant le principe « d'Aufbau », les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée :

$$\rho_{out}(\bar{r}) = \sum |\phi_i(\bar{r})|^2 \quad (\text{II-51})$$

Cette dernière étape met un terme au premier cycle. A ce stade, des processus d'accélération de la convergence sont généralement utilisés pour générer une nouvelle densité à partir d'un mélange réalisé entre cette densité de sortie (ρ^{out}) et la densité d'entrée de ce cycle (ρ^{in})

Une des procédures les plus simples concernant ce mélange peut être formulée de la façon suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-52})$$

où α représente le paramètre de mélange et i correspond à la $i^{ème}$ itération. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de cette étape, ρ_{in}^{i+1} est alors introduite dans un second cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que le critère de convergence (la différence entre ρ^{in} out et ρ^{out}) fixé initialement soit atteint. La précision

d'un calcul est d'autant plus importante que le critère de convergence ($\rho^{out} - \rho^{in}$) est faible. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.

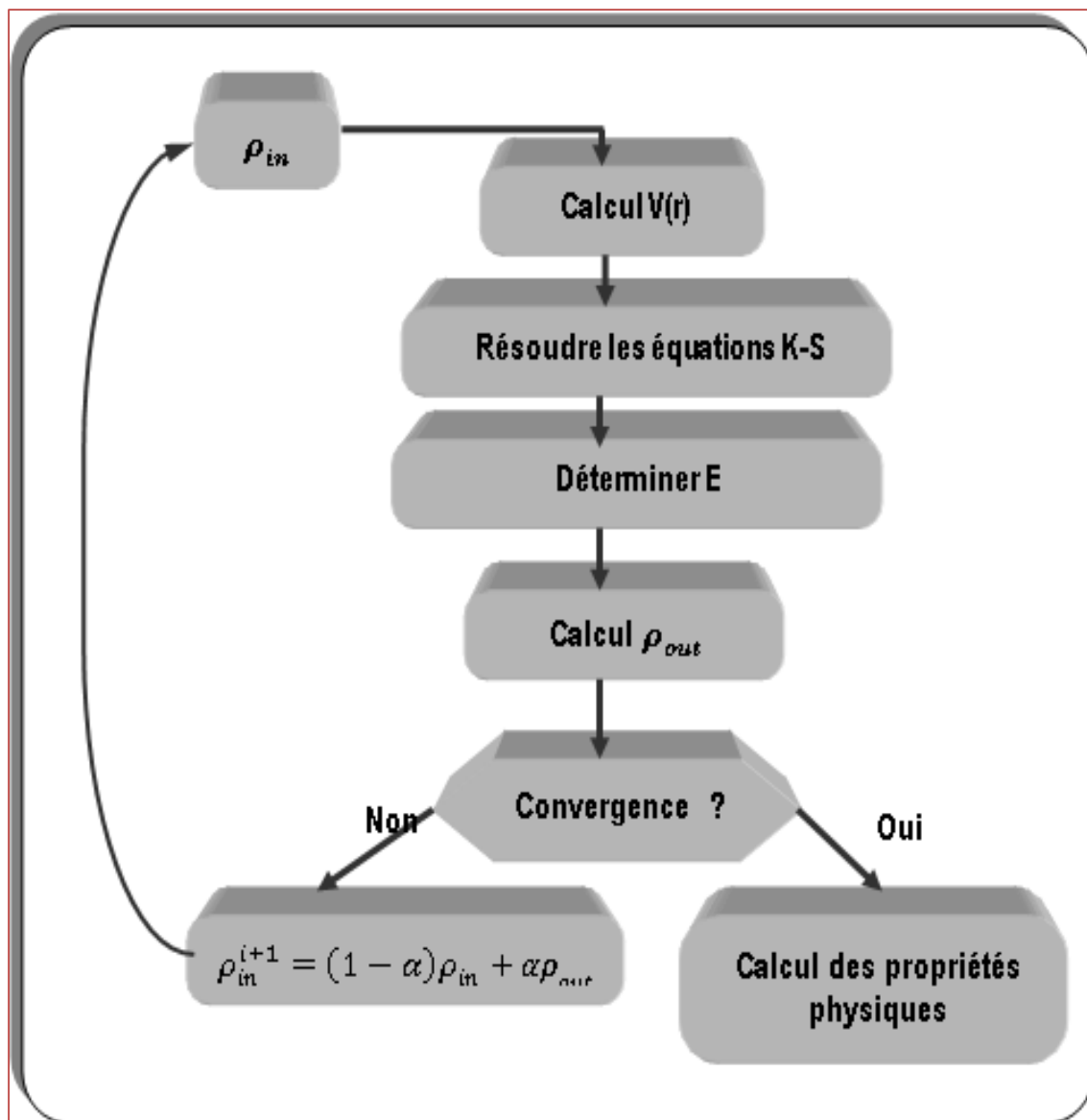


Figure (II.2) : Schéma itératif de la procédure auto cohérente destiné à résoudre les équations de Kohn-Sham.

Références

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [2] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), ISBN (2002) 90-807215-1-4.
- [3] P. Lascaux and R. Theodor. Masson, *Tome 2, 2eme ed., Paris.* (1987).
- [4] D.R. Hartree. *Proc.Camb. Phil. Soc* 24 (1928) 89-110.
- [5] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126, 62 (1930) 795.
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [7] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, “Solid State physics”, *Saunders College* (1976).
- [8] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23 (1927) 542.
- [9] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei.* 6 (1927) 602.
- [10] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [11] H. Eschrig, The fundamentals of density functional theory, (B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart-Leipzig), (1996).
- [12] R G. Parr and W. Yang, Density-functional theory of atoms and molecules, *Oxford University Press, New York.* (1989).
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864-871.
- [14] L. F. Mireille, Etude théorique de la diffusion de l’oxygène dans des oxydes diélectriques, thèse, *Université de Bordeaux I.* (2008).
- [15] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* 163 (1964) 864.
- [16] Ch. Frayret, Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l’ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes, PhD thesis, *Université de Bordeaux I.* (2004).
- [17] P A M Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 26 (1930) 376.

- [18] D. Langreth and J. Perdew, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 6459-6593.
- [19] J.A. White and D.M. Bird, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 4954-4957.
- [20] R. Neumann, R. H. Nobes, and N. C. Handy, Exchange functionals and potentials, *Mol. Phys.* 87 (1996) 1.
- [21] V. Tschinke, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 460.
- [22] R. Neumann, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 16.
- [23] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 5179.
- [24] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544.
- [25] A. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.

Chapitre III

La méthode du pseudopotentiel-ondes planes (PP-PW)

III.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques... etc.

La compréhension des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, optiques. Les techniques de calculs de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul appartenant à trois grandes catégories :

- Les méthodes empiriques exigent la connaissance des données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- Les méthodes ab-initio (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Dans ce qui suit nous passons en revue certaines de ces méthodes et discutons leurs avantages et inconvénients.

III.2. Le théorème de Bloch et les ondes planes

L'une des caractéristiques fondamentales d'un cristal est la symétrie de translation. Dans un cristal les ions sont arrangés de telle façon que la structure cristalline se répète périodiquement et de façon infinie dans l'espace. Le système de taille infinie pourra donc être décrit de manière finie grâce à la notion de périodicité. Si \vec{R} désigne un vecteur du réseau cristallin, le potentiel $V_{eff}(\vec{r})$, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et les fonctions d'ondes $\phi(\vec{r})$ obéissent à :

$$V_{eff}(\vec{R} + \vec{r}) = V_{eff}(\vec{r}) \quad (\text{III-1})$$

$$\rho(\vec{R} + \vec{r}) = \rho(\vec{r}) \quad (\text{III-2})$$

$$\phi(\vec{R} + \vec{r}) = \phi(\vec{r}) \quad (\text{III-3})$$

Où \vec{R} est un vecteur translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace :

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (\text{III-4})$$

L'application de cette condition d'invariance par symétrie de translation aux solutions des équations de Kohn-Sham permet d'écrire les fonctions d'ondes sous forme de fonctions de Bloch [1,2] :

$$\phi_i(\vec{r}) = f(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{III-5})$$

Avec, \vec{k} est le vecteur appartenant à l'espace réciproque, et caractérisant la fonction d'onde. Du fait de la symétrie de translation, seuls les vecteurs appartenant à la première *Zone de Brillouin* sont pris en compte, et $f(\vec{r})$ = fonction périodique, pouvant être développée en série de Fourier, c'est-à-dire sur une base d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes G sont ceux du réseau réciproque :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,G} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (\text{III-6})$$

On peut alors écrire la fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$ comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{III-7})$$

A ce stade, les seules inconnues sont les coefficients $C_{i,\vec{k}+\vec{G}}$. En principe, l'expression d'une fonction périodique en une série de Fourier requiert un nombre infini de termes. Cependant, on peut ici opérer une troncature définie par une énergie cinétique de coupure. L'énergie cinétique est définie par :

$$E_{cin}(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 \quad (\text{III-8})$$

Où m est la masse de l'électron.

Ainsi, lorsqu'une fonction d'onde sera étendue sur une base d'ondes planes pour chaque point k , la somme sera tronquée à partir d'une certaine énergie cinétique $E_{cut-off}$.

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 < E_{cut-off} \quad (\text{III-9})$$

Cette troncature apportera une erreur sur le calcul de l'énergie totale ; mais cette erreur peut être diminuée en augmentant la valeur de $E_{cut-off}$. Plus la fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$ sera oscillante, plus l'énergie de troncature et par conséquent le nombre d'ondes planes devra être important pour en faire une bonne description. Ainsi, le théorème de Bloch permet de passer de N équations de Kohn-Sham, où N est le nombre infini d'électrons, à $N_{cell} l * N_k$ équations (N_{cell} étant le nombre d'électrons dans la cellule et N_k le nombre de vecteurs de l'espace réciproque choisis pour échantillonner la première *Zone de Brillouin*, selon par exemple la méthode de Monkhorst et Pack [3]).

III.3. La méthode du pseudopotentiel

La méthode des pseudopotentiels est une extension de la méthode OPW introduite par Herring [4, 5] en 1940. Dans cette méthode, les électrons du cœur sont supposés figés dans la configuration atomique, tandis que les électrons de valence se déplacent dans le potentiel monoélectronique résultant introduit par Phillips en 1958 [6] et communément appelé pseudopotentiel.

Les fonctions d'ondes électroniques peuvent être décrites seulement à l'aide d'ondes planes, mais pour pouvoir décrire les électrons du cœur (fortement liés au noyau) et suivre les fortes oscillations de leurs fonctions d'ondes, une base très étendue d'ondes planes est requise. On peut aussi utiliser des pseudopotentiels. Les propriétés physiques et chimiques des solides et des molécules dépendant principalement des électrons de valence des atomes qui les constituent, l'idée est de geler les électrons du cœur et de ne traiter explicitement que les électrons de valence. L'approximation par pseudopotentiels consiste donc à remplacer les électrons du cœur et le potentiel coulombien du noyau par un potentiel effectif, qui agit sur des pseudo-fonctions d'ondes plutôt que sur les véritables fonctions d'ondes de valence. Les fonctions d'onde de valence oscillent rapidement dans la région du cœur à cause du fort potentiel ionique dans cette région. Ces oscillations permettent de maintenir l'orthogonalité entre les fonctions d'ondes du cœur et les fonctions d'ondes de valence. Le pseudopotentiel est donc construit (en théorie) de façon à ce que ses propriétés de diffusion et les déphasages qu'il produit sur les pseudo-fonctions d'ondes soient identiques à celles de l'ion (noyau et électrons de cœur) qu'il remplace, en s'arrangeant pour que les pseudo-fonctions d'onde n'aient pas de nœud dans la région de cœur. Le déphasage produit par l'ion étant différent pour chaque composante du moment angulaire, le

pseudopotentiel doit dépendre du moment angulaire.

En DFT, l'énergie d'échange-corrélation du système est en fonction de la densité électronique. Pour obtenir des valeurs précises de cette énergie, il est donc impératif qu'en dehors des régions du cœur, les pseudo-fonctions d'onde soient identiques aux vraies fonctions d'ondes. Si on arrive à ajuster le pseudopotentiel de telle façon que la charge intégrée dans la région du cœur soit la même pour la pseudo-fonction d'onde et la vraie fonction d'onde, alors on peut dire que les deux fonctions sont identiques en dehors de cette région. Ce type de pseudopotentiel est dit à normes conservées. Pratiquement, la région du cœur est définie par un rayon de coupure r_c . En dehors de cette région du cœur, le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence.

Il existe une autre grande classe de pseudopotentiels, dits ultra-doux. Ils se différencient par la suppression de la contrainte de conservation de la norme. Ils ont été proposés pour la première fois par Vanderbilt [7, 8]. Leur principal intérêt réside dans la réduction du nombre d'ondes planes de la base de calcul.

Une autre méthode permettant de générer des pseudopotentiels ultra-doux est la méthode PAW (Projector Augmented Wave) initiée par Blöchl [9]. Ces pseudopotentiels sont plus performants, notamment pour les systèmes magnétiques [10]. Cette efficacité provient du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région du cœur, et ceci pour de faibles rayons de coupure. Plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle de concordance entre le pseudopotentiel et le potentiel réel est grand et plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le choix d'un rayon de coupure faible augmentera la transférabilité du pseudopotentiel, c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'application.

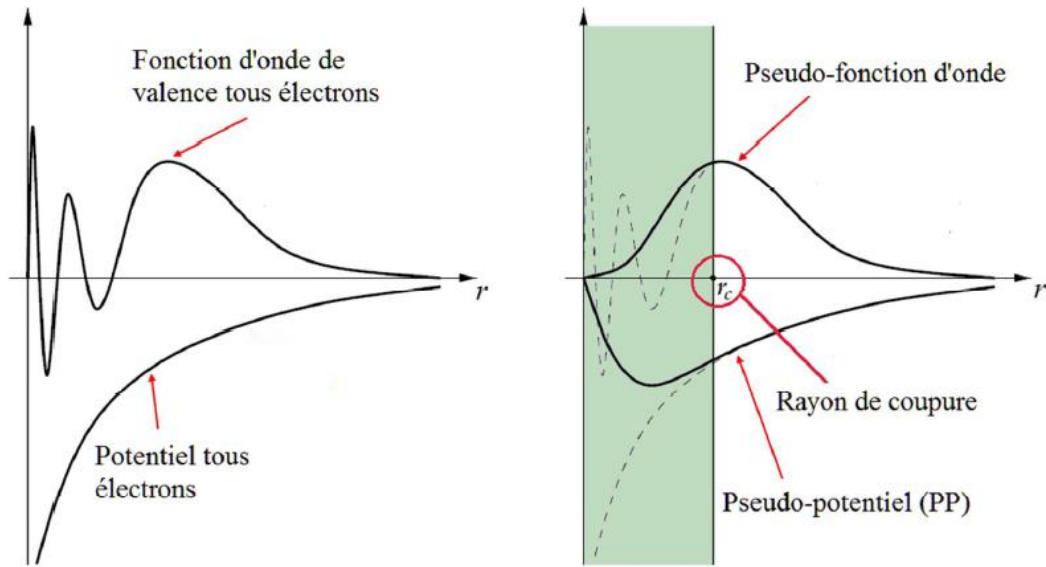


Figure (III.1) : Représentation schématique de la construction de la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel.

III.3.1. Le formalisme mathématique

La fonction d'onde ψ_k est donnée par la somme d'ondes planes φ_k^v et d'états atomiques occupés du cœur φ_k^c :

$$\psi_k = \varphi_k^v + \sum_c b_c \varphi_k^c \quad (\text{III-10})$$

La fonction ψ_k devant être orthogonale aux états du cœur φ_k^c on a donc [4,5] :

$$\langle \varphi_k^c | \psi_k \rangle = 0 \quad (\text{III-11})$$

$$\left\langle \varphi_k^c \left| \left(\varphi_k^v + \sum_c b_c \varphi_k^c \right) \right. \right\rangle = 0 \quad (\text{III-12})$$

$$\langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle + \left\langle \varphi_k^c \left| \sum_c b_c \varphi_k^c \right. \right\rangle = 0 \quad (\text{III-13})$$

$$-\langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle = +b \sum_c \langle \varphi_k^c | \varphi_k^c \rangle \quad (\text{III-14})$$

$$b = -\langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \quad (\text{III-15})$$

Puisque

$$\psi_k = \varphi_k^v + \sum_c b_c \varphi_k^c \quad (\text{III-16})$$

Alors
$$\psi_k = \phi_k^v - \sum_c \phi_k^c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \quad (\text{III-17})$$

La fonction ψ_k vérifie l'équation de Schrödinger :

$$H\psi_k = E_k\psi_k \quad (\text{III-18})$$

et le remplacement de l'expression (III-17) dans (III-18) donne:

$$H \left(\phi_k^v - \sum_c \phi_k^c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \right) = E_k \left(\phi_k^v - \sum_c \phi_k^c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \right) \quad (\text{III-19})$$

$$H\phi_k^v - H \sum_c \phi_k^c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle = E_k\phi_k^v - E_k \sum_c \phi_k^c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \quad (\text{III-20})$$

On a
$$H\phi_k^c = E_k^c\phi_k^c \quad (\text{III-21})$$

Donc

$$H\phi_k^v - E_k^c\phi_k^c \sum_c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle = E_k\phi_k^v - E_k\phi_k^c \sum_c \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \quad (\text{III-22})$$

$$H\phi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c = E_k\phi_k^v \quad (\text{III-23})$$

Avec

$$V_R\phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \phi_k^c | \phi_k^v \rangle \phi_k^c \quad (\text{III-24})$$

L'écriture condensée de l'équation (III-23) donne :

$$H\phi_k^v + V_R\phi_k^v = E_k\phi_k^v \quad (\text{III-25})$$

$$(H + V_R)\phi_k^v = E_k\phi_k^v \quad (\text{III-26})$$

Puisque $H = \frac{P^2}{2m} + V_c$ (III-27)

Alors
$$\left(\frac{P^2}{2m} + V_c + V_R \right) \phi_k^v = E_k\phi_k^v \quad (\text{III-28})$$

V_c est un potentiel négatif attractif du cœur et V_R est un potentiel positif répulsif.

La somme $V_p = V_c + V_R$ donne le pseudopotentiel dont l'intensité est généralement faible.

Notons que dans l'équation (III-27) ϕ_k^v est la pseudo fonction d'onde, cependant, la valeur de l'énergie $E_k = E(k)$ correspond à la vraie énergie propre de ψ_k .

III.3.2. Calcul des éléments de matrice du pseudopotentiel

Le pseudopotentiel V_p est en général un opérateur non local et il n'est introduit dans les calculs que par l'intermédiaire de ses éléments de matrice.

Donc pour le connaître, il est nécessaire d'avoir l'ensemble de ses éléments de matrice calculés sur une base complète de fonctions. La base complète de fonctions qui est le plus souvent utilisée est celle formée par l'ensemble complet des ondes planes :

$$|\vec{K}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{III-29})$$

Où le vecteur d'onde \vec{K} est un vecteur quelconque de l'espace réciproque, qui ne doit pas être restreint à la seule première Zone de Brillouin si l'on veut que la base soit complète. Dans cette base, l'élément de matrice V_p entre deux ondes planes de vecteurs d'onde respectifs $\vec{K}, \vec{K} + \vec{q}$ sera noté $\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{K} \rangle$.

Par définition on a

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{K} \rangle = \langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle + \langle \vec{K} + \vec{q} | V_R | \vec{K} \rangle \quad (\text{III-30})$$

$$\text{On a} \quad V_R = \sum (E_k - E_c) |\varphi_k^c\rangle \langle \varphi_k^c| \quad (\text{III-31})$$

$$\text{Donc} \quad \langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{K} \rangle = \langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle + \sum (E_k - E_c) \langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle \langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle \quad (\text{III-32})$$

Le potentiel d'origine V_c donné par $V_c(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} V_c(\vec{r} - \vec{R})$ est local et ses éléments de matrice

$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle$ ne dépendent en fait pas de \vec{K} , mais seulement de \vec{q} .

Soit :

$$V_c |\vec{K}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int V_c(\vec{r}) e^{+i\vec{k}\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{III-33})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i(\vec{k} + \vec{q})\vec{r}} \quad (\text{III-34})$$

$$\text{Alors} \quad \langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int V_c(\vec{r}) e^{+i\vec{k}\vec{r}} e^{-i(\vec{k} + \vec{q})\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{III-35})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int V_c(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \left(e^{-i\vec{q}\vec{R}} e^{+i\vec{q}\vec{R}} \right) d^3\vec{r} \\ V_c(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \frac{1}{N_m} V_c(\vec{r} - \vec{R}) \\ \langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{R}} \frac{1}{N_m} \int V_c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{R})} e^{-i\vec{q}\vec{R}} d^3\vec{r} \end{array} \right. \quad (\text{III-36})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{R}} \frac{1}{N_m} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \int V_c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \quad (\text{III-37})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle = V_q \tilde{S}_q \quad (\text{III-38})$$

On a $V_q = \frac{1}{\Omega} \int V_c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r}$; est le facteur de forme des potentiels atomiques.

et $\tilde{S}_q = \frac{1}{N_m} \sum e^{-i\vec{q}\vec{R}}$; est le facteur de structure.

Ainsi que le facteur de structure du système formé par l'ensemble des ions dans la configuration quelconque où chacun de ces derniers occupe une position \vec{R} qui ne coïncide pas nécessairement avec un site périodique $\vec{R}(0)$ du réseau de Bravais du cristal. Ce facteur de structure ne doit pas être confondu avec le facteur de structure \tilde{S}_q du motif cristallin.

Par ailleurs on a

$$\langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{III-39})$$

$$\langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{R}} \frac{1}{N_m} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{III-40})$$

$$\langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{R}} \frac{1}{N_m} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-i\vec{k}\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} d^3\vec{r} \quad (\text{III-41})$$

$$\langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{R}} \frac{1}{N_m} e^{i\vec{k}\vec{R}} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \quad (\text{III-42})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \varphi_k^c(\vec{r}) e^{-i(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{III-43})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{R}} \frac{1}{N_m} \int \varphi_k^c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{III-44})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{R}} \frac{1}{N_m} \int \varphi_k^c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}} e^{i(\vec{k}+\vec{q})\vec{R}} e^{-i(\vec{k}+\vec{q})\vec{R}} d^3\vec{r} \quad (\text{III-45})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum \frac{1}{N_m} e^{-i(\vec{k}+\vec{q})\vec{R}} \int \varphi_k^c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i(\vec{k}+\vec{q})(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \quad (\text{III-46})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum \frac{1}{N_m} e^{-i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \int \varphi_k^c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i(\vec{k}+\vec{q})(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \quad (\text{III-47})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum \frac{1}{N_m} e^{i\vec{k}\vec{R}} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \\ \langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum \frac{1}{N_m} e^{-i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \int \varphi_k^c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i(\vec{k}+\vec{q})(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \\ \langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle \langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum \frac{1}{N_m} e^{i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} * \int \varphi_k^c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i(\vec{k}+\vec{q})(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \end{array} \right. \quad (\text{III-48})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle \langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum \frac{1}{N_m} e^{i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \\ * \int \varphi_k^c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i(\vec{k}+\vec{q})(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \end{array} \right. \quad (\text{III-49})$$

$$\langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle \langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \tilde{S}_q f_{n,\vec{k}}^* f_{n,\vec{k}+\vec{q}} \quad (\text{III-50})$$

$$f_{n,\vec{k}}^* = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \quad (\text{III-51})$$

$$f_{n,\vec{k}+\vec{q}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \varphi_k^c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i(\vec{k}+\vec{q})(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \quad (\text{III-52})$$

Puisque $\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{K} \rangle = V_q \tilde{S}_q + \sum (E_k - E_c) \langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle \langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{k} \rangle = \tilde{S}_q V_q + \sum (E_k - E_c) \tilde{S}_q f_{n,\vec{k}}^* f_{n,\vec{k}+\vec{q}} \quad (\text{III-53})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{k} \rangle = \tilde{S}_q \left(V_q + \sum (E_k - E_c) f_{n,\vec{k}}^* f_{n,\vec{k}+\vec{q}} \right) \quad (\text{III-54})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{k} \rangle = \tilde{S}_q \tilde{W}_q(\vec{K}) \quad (\text{III-55})$$

Tel que $\tilde{W}_q(\vec{K})$ appelée facteur de forme du pseudo potentiel.

Et les difficultés rencontrées lors du calcul du pseudopotentiel sont celles contenues dans le calcul de son facteur de forme $\tilde{W}_q(\vec{K})$.

Le fait que $\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{K} \rangle$ dépend en général aussi bien du vecteur \vec{K} que de \vec{q} provient du fait qu'il n'a pas une expression locale $V_p(\vec{r})$.

III.3.3. Quelques modèles des pseudopotentiels

III.3.3.1. Le modèle local

Le modèle le plus simple est un potentiel local dépendant de la variable r , et plusieurs formes de ce type existent.

Dans le premier modèle le potentiel est coulombien à grandes distances et tend vers un potentiel constant dans la région du cœur. Mathématiquement on l'exprime ainsi :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & r > r_c \\ \frac{Ze}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{III-56})$$

Où

Z : est le nombre d'électrons de valence.

r_c : le rayon du cœur atomique

Une autre forme de potentiel similaire et beaucoup utilisée est celle dite du cœur vide proposée par Ashcroft [11], le potentiel dans ce cas a la forme :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{III-57})$$

Heine et Abarenkov ont introduit plus de flexibilité par l'ajout d'un potentiel A considéré comme constant dans la région du cœur [12]. Dans ce cas la forme du potentiel devient :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{III-58})$$

III.3.3.2. Le modèle non local

Dans ce cas, on tient compte de la région du cœur et le pseudopotentiel est essentiellement non local, dépendant aussi bien de r que de l'énergie E . La correction due au non localité apportée aux potentiels locaux précédents est donnée par :

$$V_{NL}(r, E) = \sum_l A_l(E) f_l(r) P_l \quad (\text{III-59})$$

Où

$A_l(E)$ est une fonction dépendant de l'énergie des états du cœur.

P_l est le projecteur sur la l^{eme} composante des moments angulaires.

$f_I(r)$ est la fonction qui représente l'effet de l'état du cœur, elle peut prendre plusieurs formes telle que la forme Gaussienne, carrée de Heine-Abarenkov, ou d'Aschroft.

III.3.4. Pseudopotentiels ab initio

Dans ce paragraphe nous exposons brièvement les pseudopotentiels ab initio. Il existe deux types fondamentaux de pseudopotentiels ab initio, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients, à savoir [13] :

- Les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Hamman et al. [14]
- Le pseudopotentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [15].

III.3.4.1. Pseudopotentiels à norme conservée

Ces pseudopotentiels conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible et en accord avec les fonctions d'onde atomiques au-delà d'un certain rayon de coupure r_c choisi auparavant. Ces fonctions appelées pseudofonctions propres, doivent être identiques aux vraies fonctions d'ondes de valences au-delà de r_c . Cependant elles sont moins oscillatoires que les vraies fonctions d'ondes et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs \vec{K} très inférieurs à celui requis dans le traitement des vraies fonctions d'onde. Le potentiel du cœur ionique est dit dur tandis que le pseudopotentiel est plus doux et de préférence transférable. Le terme doux signifie que le développement des pseudofonctions d'onde de valence peut se faire en utilisant peu d'ondes planes, et la transférabilité est liée à la reproduction des valeurs et vecteurs propres atomiques d'autres configurations de manière précise par un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée.

Si le pseudopotentiel est tel que la charge intégrée dans la région du cœur ionique correspondant à celle de la pseudofonction d'onde est égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde à l'intérieur d'une sphère de rayon r_c , le potentiel est dit à norme conservée [14]. Notons que pour $r < r_c$ les pseudofonctions d'ondes diffèrent des fonctions d'ondes réelles, mais leurs normes sont prises comme identiques, comme suit :

$$\int_0^{r_c} \varphi^{*PS}(\vec{r}) \varphi^{PS}(\vec{r}) \vec{r}^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} \varphi^*(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \vec{r}^2 d\vec{r} \quad (\text{III-60})$$

Dans cette équation, les fonctions d'ondes sont exprimées en fonction des états atomiques de référence, et cela entraîne une symétrie sphérique. Il faut noter que la fonction d'onde et la valeur

propre associée sont variables en fonction du moment angulaire l . Ce type de pseudopotentiels est dit « semi-local » car un $V^{PS}(\vec{r})$ différent est généré pour chaque valeur de l .

III.3.4.2. Pseudopotentiels ultra-doux (USPP)

En pratique, la synthèse d'un pseudopotentiel avec conservation de la norme présentant une faible énergie cinétique de coupure n'est pas toujours possible [16,17], en particulier pour des éléments comme les atomes des premières lignes du tableau périodique et les éléments présentant des électrons d ou f. Les métaux de transition, les alcalins et les alcalino-terreux, pour lesquels le traitement explicite des états intermédiaires 'semicore states' comme états de valence est en général indispensable, conduisent à des pseudopotentiels très 'durs' qui présentent une faible transférabilité. La solution à ce problème a été proposée par Vanderbilt [15] grâce aux pseudopotentiels dits 'ultradoux' ('ultrasoft'), pour lesquels la contrainte de conservation de la norme est supprimée, puis généralisée par Bloch [9] par l'approche des ondes augmentées de projecteurs, PAW 'Projector Augmented Waves'.

En 1990, Vanderbilt [15] a introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudofonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tout électrons au-delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus doux possibles à l'intérieur. Afin de permettre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée. De grandes valeurs de r_c peuvent alors être employées, et par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit.

L'utilisation de des pseudopotentiels ultrasoft permet de diminuer le nombre d'ondes planes nécessaires aux calculs et par conséquent de conserver un temps de calcul raisonnable.

III.4. Code du calcul : Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO (open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization) est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation des matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudopotentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (projector augmented waves).

Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules.

Quantum ESPRESSO peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudopotentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (projector augmented waves). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA, GGA, ou plus avancées les corrections de Hubbard U, meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

III.4.1. Simulations de base [18,19]

Parmi les simulations de base pouvant être réalisées avec Quantum ESPRESSO, nous citons :

- Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales.
- Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- Dynamique moléculaire ab initio.
- Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT), afin de calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion des phonons, les interactions électrons-phonons et phonons-phonons, spectres infrarouges ...etc.
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Bien sûr, Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours de développement, tel que la TDFT, qui sont décrites en détail dans la base d'aide de la suite.

III.4.2. PWscf

Les calculs de nature self-consistent sont réalisés grâce à l'algorithme PWscf ; celui-ci implémente une approche itérative afin d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode du pseudopotentiel et les ondes planes [20]. L'algorithme implémente les pseudopotentiels à norme conservée et ultrasoft mais aussi la méthode PAW (Projector Augmented Waves). Pour le potentiel d'échange-corrélation, PWscf peut utiliser la GGA et la LDA, incluant la polarisation de spin et le traitement du magnétisme non-colinéaire, comme par exemple le magnétisme induit par des effets relativistes (interaction spin-orbite) ou en présence d'interactions magnétiques complexes (ex. la présence de frustration). La convergence s'obtient via la méthode de Broyden [21], l'échantillonnage de la première Zone de Brillouin (BZ) en prenant des directions spéciales pour les points K, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calcul.

III.4.3. Fichiers d'entrée

Les fichiers d'entrée de Quantum-ESPRESSO suivent un certain format, spécifié dans [22] après conversion des fichiers .cif qui spécifient la structure du cristal, on obtient un canevas de fichier d'entrée, qu'il faut compléter. En particulier,

- ❖ Il faut ajouter au début une section de contrôle destinée aux calculs SCF :

```
&control
title = 'Titre',
calculation = 'scf',
pseudo_dir = './pseudo'
prefix = 'Prefix',
verbosity = 'high',
wf_collect = .true.,
max_seconds = NN
/
```

Le paramètre `title` est simplement un titre repris dans le fichier de sortie. `Calculation` indique le type de calcul que l'on veut faire et on remplacera `scf` par `relax` si l'on désire qu'une optimisation de la position des atomes soit réalisée (sans changer la maille) ; `pseudo_dir` précise où se trouvent les pseudopotentiels par rapport à l'emplacement courant et `prefix` donne un préfixe qui sera utilisé pour les fichiers de sortie.

Positionner `verbosity` à `high` peut être utile en cas de problèmes.

Pour des calculs parallèles et/ou sur des clusters, le paramètre `wf_collect` permet de reprendre un calcul sur un pool de processeurs différent, mais implique la création d'un (gros) fichier avec les résultats, donc d'un nombre supérieur d'écritures. `max_seconds` permet d'indiquer un temps maximal d'exécution : une fois celui-ci atteint, le calcul est arrêté proprement et pourra être repris ultérieurement en ajoutant une ligne `restart_mode = 'restart'`.

- ❖ Il faut compléter la section `&SYSTEM` pour ajouter un paramètre `ecutwfc`.
- ❖ Il faut ajouter une section `&electrons`. Il se produit une erreur si cette section est absente, mais nous nous contentons d'y remettre les valeurs qui sont normalement celles par défaut selon :

```
&electrons
mixing_beta = 0.7,
diagonalization = 'david',
/
```

- ❖ Une section `&ions` est nécessaire si l'on a indiqué `relax` comme valeur pour le calcul dans la section `&control`, mais l'on peut se contenter de reprendre des valeurs par défaut :

```
&ions
ion_dynamics = 'bfgs',
ion_positions = 'default',
/
```

- ❖ Dans la section `ATOMIC_SPECIES`, il faut spécifier les pseudopotentiels à utiliser.
- ❖ Il faut ajouter une section pour définir les k-points, par exemple :

```
K_POINTS automatic
8 8 8 0 0 0
```

Dans tous les cas, il existe bien d'autres paramètres non listés ici. Le lecteur se reportera aux références sus-citées si nécessaire.

Références

- [1] Y. Quéré, *Physique des matériaux, Palaiseau Ecole Polytechnique* (1984).
- [2] F. Bloch, *Z. Phys.* 52 (1928) 555.
- [3] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [4] M.L. Cohen and V. Heine, *In Solid States Physics.* 24 (1970) 249.
- [5] R. W. Shaw and W. A. Harrison, *Phys. Rev.* 163 (1967) 604.
- [6] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* 112 (1958) 685.
- [7] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [8] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 8412.
- [9] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [10] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [11] N. Achcroft, *Phys. Lett.* 23 (1966) 48.
- [12] I. Abarenkov, V. Heine, *Phil. Mag.* 12 (1965) 529.
- [13] Document d'aide en ligne de la Version 2.2 de Material's studio et références citées.
- [14] D. R. Hamann, M. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [15] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895.
- [16] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schuller, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4199.
- [17] G.J. Kerker, *Phys. C* 13 (1980) L189.
- [18] A. Davidov, *Théorie du solide* (1980).
- [19] P. Giannozzi and all. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 21(39) (2009) 395502.
- [20] A pseudopotential plane waves program (pwscf) and some case studies, volume 67. *Lecture Notes in Chemistry.* (1996).
- [21] D. D. Johnson. Modi_ed broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations. *Phys. Rev. B* 38 (1988) 12807-12813.
- [22] Input File Description: Program: pw.x / PWscf / Quantum Espresso. http://www.quantum-espresso.org/wp-content/uploads/Doc/INPUT_PW.html.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV. Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Le but de notre travail est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée ...), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états) du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans les deux phases hexagonale $H-CsCdCl_3$ et cubique $C-CsCdCl_3$.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code Quantum ESPRESSO [1-3]. Les calculs de nature self-consistent sont réalisés grâce à l'algorithme Pwscf ; celui-ci implémente une approche itérative afin d'atteindre la convergence, utilisant à chaque étape une technique de diagonalisation, dans le cadre de la méthode du pseudo-potentiel et des ondes planes. L'algorithme implémente les pseudo-potentiels à norme conservée (NCPP) [4] et ultrasoft (USPP) [5] mais aussi la méthode PAW [6] (Projector Augmented Waves). Pour le potentiel d'échange-corrélation, Pwscf utilise la LDA [7] et la GGA [8].

Les paramètres structuraux ont été déterminés à l'aide de l'algorithme de quasi-newton de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [9], avec les seuils suivants pour les structures convergées, changement d'énergie par atome inférieur à 5.10^{-6} eV, force résiduelle inférieure à 0.01 eV / Å, contrainte inférieure à 0.03 GPa et déplacement des atomes lors de l'optimisation de la géométrie inférieure à 0.0005 Å.

L'échantillonnage de la *Zone de Brillouin (BZ)* en prenant des directions spéciales pour les points K, fournis dans le fichier d'entrée, ou alors calculés à partir d'une grille uniforme de départ du pack Monkhorst [10] ont été utilisés pour le champ auto-cohérent et la densité des calculs d'état. Les symétries cristallines sont automatiquement détectées et exploitées pour simplifier et réduire les coûts de calculs.

IV. 2. Détails du calcul

Quantum ESPRESSO [1-3] est une suite de codes de calculs, pour les structures électroniques et la modélisation des matériaux, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels PP-PW. Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules.

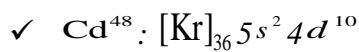
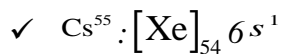
Quantum ESPRESSO [1-3] peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCPP) [4], Ultrasoft (USPP) [5]. Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont

disponibles (LDA [7], GGA [8], ou plus avancées les corrections de Hubbard U [11], meta-GGA [12-15] et les fonctionnelles hybrides [16-19]).

Pour le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes :

- L'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang [7].
- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [8].

La configuration électronique de chaque élément est :



Les états $\text{Cl} : 3s^2 3p^5$, $\text{Cs} : 5s^2 5p^6 6s^1$, $\text{Cd} : 4d^{10} 5s^2$ ont été traités comme des états de valence.

IV.2.1. Simulations de base [20]

Parmi les simulations de base qui pouvant être réalisées avec le code Quantum ESPRESSO, nous citons :

- ❖ Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales.
- ❖ Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques.
- ❖ L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite.
- ❖ Dynamique moléculaire ab initio.
- ❖ Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT) qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion des phonons, les interactions électrons-phonons et phonons-phonons, spectres infrarouges ...etc.
- ❖ Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Bien sûr, le code Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours de développement, tel que la TDFT.

IV.2.2. L'algorithme du PWSCF

IV.2.2.1. Préparation des fichiers d'entrée (input file)

C'est un fichier écrit en langage fortran avec un éditeur de texte approprié englobant tous les paramètres physiques des matériaux à étudiés tel que le paramètre de maille (celldm), l'énergie de coupure (ecutrho), les pseudo-potentiels PP utilisés dans le calcul ainsi leurs type (LDA ou GGA), les méthodes de calcul de la densité électroniques, les positions et les masses atomiques de chaque élément et enfin les vecteurs d'ondes K de la première *Zone de Brillouin*.

Le fichier input est indispensable pour le lancement de calcul. Nous donnons un exemple des fichiers utilisés dans le calcul des énergies d'équilibre :

a) Fichier input pour C-CsCdCl₃ (scf.in)

```
&CONTROL
calculation = "scf"
max_seconds = 8.64000e+04
pseudo_dir = "/home/master/.burai/.pseudopot"
/
&SYSTEM
a      = 5.32984e+00
degauss = 1.00000e-02
ecutrho = 2.25000e+02
ecutwfc = 2.50000e+01
ibrav   = 1
nat     = 5
ntyp    = 3
occupations = "fixed"
/
&ELECTRONS
conv_thr   = 1.00000e-06
electron_maxstep = 200
mixing_beta = 7.00000e-01
startingpot = "atomic"
startingwfc = "atomic+random"
/
K_POINTS {automatic}
2 2 2 0 0 0
ATOMIC_SPECIES
Cs 132.90545 Cs.pbe-mt_bw.UPF
Cd 112.41100 Cd.pbe-n-van.UPF
Cl 35.45270 Cl.pbe-n-van.UPF
ATOMIC_POSITIONS {angstrom}
Cs 0.000000 0.000000 0.000000
Cd 2.664921 2.664921 2.664921
Cl 0.000000 2.664921 2.664921
Cl 2.664921 0.000000 2.664921
Cl 2.664921 2.664921 0.000000
```

b) Fichier input pour $H\text{-CsCdCl}_3$ (scf.in)

```

&CONTROL
  calculation = "scf"
  max_seconds = 8.64000e+04
  pseudo_dir = "/home/master/.burai/.pseudopot"
/
&SYSTEM
  a      = 7.57509e+00
  c      = 1.88733e+01
  degauss = 1.00000e-02
  ecutrho = 2.25000e+02
  ecutwfc = 2.50000e+01
  ibrav  = 4
  nat    = 30
  nbnd   = 150
  nosym  = .FALSE.
  ntyp   = 3
  occupations = "fixed"
/
&ELECTRONS
  conv_thr = 1.00000e-06
  electron_maxstep = 200
  mixing_beta = 7.00000e-01
  startingpot = "atomic"
  startingwfc = "atomic+random"
/
K_POINTS {automatic}
3 3 3 0 0 0
ATOMIC_SPECIES
Cs 132.90545 Cs.pbe-mt_bw.UPF
Cd 112.41100 Cd.pbe-n-van.UPF
Cl 35.45270 Cl.pbe-n-van.UPF
ATOMIC_POSITIONS {crystal}
Cs 0.333333 0.666667 0.090151
Cs 0.666667 0.333333 0.909851
Cs 0.666667 0.333333 0.590152
Cs 0.333333 0.666667 0.409850
Cs 0.000000 0.000000 0.250001
Cs 0.000000 0.000000 0.750002
Cd 0.333333 0.666667 0.839484
Cd 0.666667 0.333333 0.160518
Cd 0.666667 0.333333 0.339483
Cd 0.333333 0.666667 0.660519
Cd 0.000000 0.000000 0.000000
Cd 0.000000 0.000000 0.500001
Cl 0.164418 0.328836 0.582552
Cl 0.835582 0.671164 0.417450
Cl 0.835582 0.164418 0.082551
Cl 0.164418 0.835582 0.917451
Cl 0.671164 0.835582 0.582552
Cl 0.328836 0.164418 0.417450
Cl 0.835582 0.671164 0.082551
Cl 0.164418 0.328836 0.917451
Cl 0.164418 0.835582 0.582552

```

IV.2.2.2 Interface graphiques : *Burai* [21]

Il existe plusieurs interfaces graphiques conçues pour le Quantum-ESPRESSO, le *Burai* [21] reste le mieux adapté et utilisé. *Burai* est une interface utilisateur graphique pour les programmes PWscf de la suite intégrée des codes de Quantum-ESPRESSO pour les calculs de la structure électronique et la modélisation des matériaux à l'échelle nanométrique.

Burai offre la possibilité de prendre en charge presque tous les programmes de PWscf tel que : pw.x, neb.x, ph.x, pp.x, projwfc.x, bands.x, dos.x, d3.x et ld1. x.

Cela signifie que *Burai* peut "créer" ou "éditer" des fichiers d'entrée existants pour ces programmes. En outre, il est possible d'exécuter les programmes PWscf à l'aide de *Burai*.

On a également utilisé le programme *XCrySDen* [22] pour visualiser les structures atomiques à partir des fichiers d'entrée / sortie.

XCrySDen : est un programme de visualisation des structures cristallines et moléculaires visant à afficher des surfaces et des contours, qui peuvent être superposés à des structures cristallines et soumis à une rotation et à une manipulation interactive. Il fonctionne sous GNU / Linux.

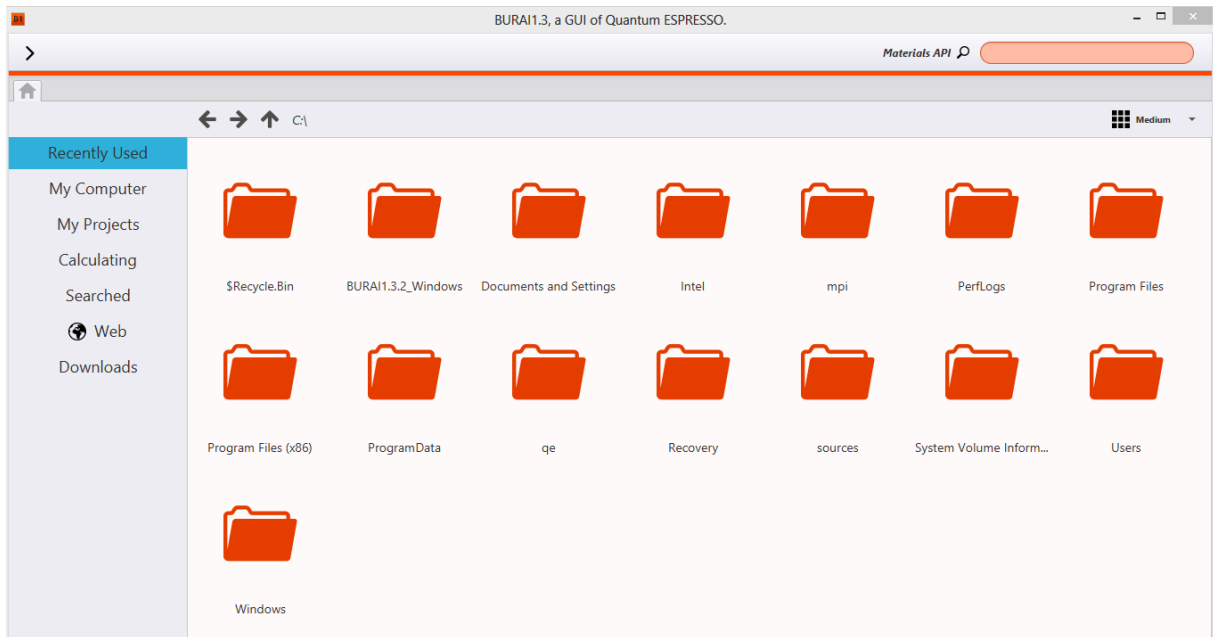


Figure (IV.1) : Fenêtre de l'interface utilisateur graphique *Burai*

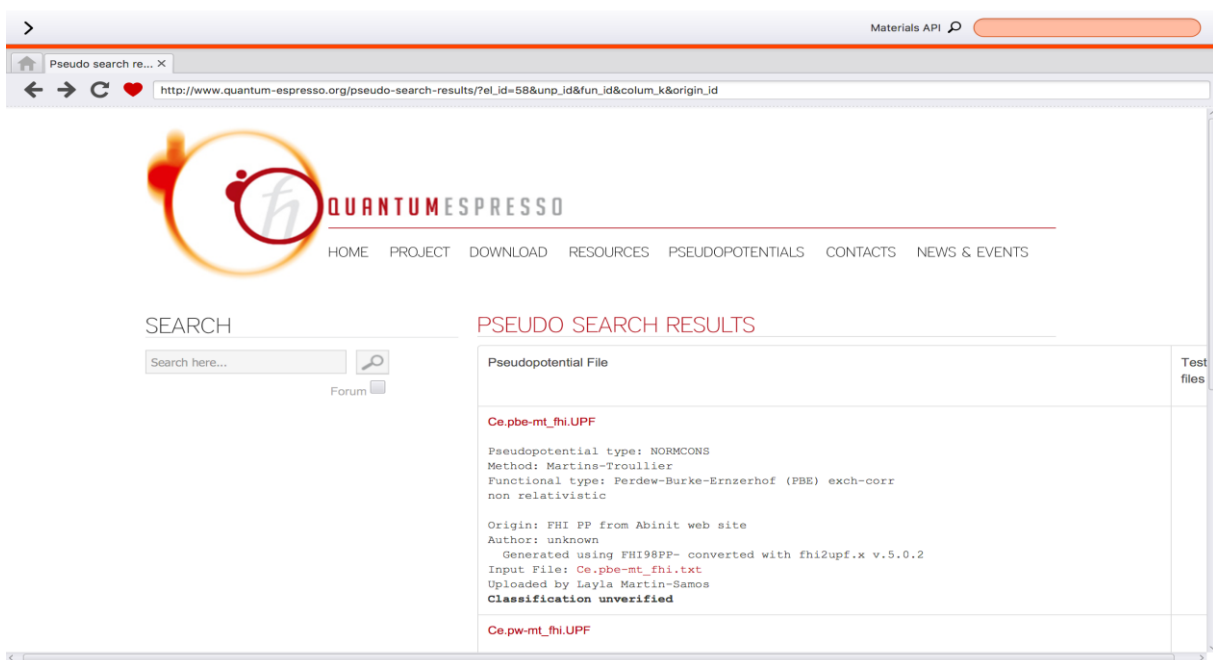


Figure (IV.2) : Obtenir des pseudopotentiels à partir du site Web de QE.

IV.3. Les propriétés structurales

Le chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ a été rapporté par Ferrari & Baroni (1927) [23] comme de type cubique-pérovskite, avec $a = 5.21 \text{ \AA}$. Par la suite, Naray-Szabo (1947-1948) [24] a indiqué une symétrie monoclinique avec des dimensions proches de $a = b = c = 10.42 \text{ \AA}$ et $\beta = 90^\circ$. Stanley et al [25] leurs observations indiquent que les cristaux de $CsCdCl_3$ issus de la fusion se développent avec une symétrie hexagonale, tandis que ceux issus de la solution sont principalement hexagonaux avec de petites quantités de modification cubique présentes.

Les études monocristallines de forme cubique conduisent à la petite cellule et, dans les limites de l'exactitude de leurs données d'intensité, au type pérovskite tel que rapporté. Les dimensions de la phase hexagonale sont : $a = 7.418 \pm 0.004 \text{ \AA}$ et $c = 18.39 \pm 0.03 \text{ \AA}$, avec six molécules dans la cellule unitaire avec le groupe d'espace $(P6_3/mmc)$ dans les positions Wyckoff du groupe 194.

Le composé $CsCdCl_3$ cristallise aussi dans une structure de pérovskite cubique idéale, le cristal incorpore une formule pour sa cellule unitaire, il a une structure cubique idéale avec le groupe d'espace $(Pm\bar{3}m)$ dans les positions Wyckoff du groupe 221 c'est-à-dire que les atomes se présentent sous la forme Cs : a (0, 0, 0), Cd : b (0,5, 0,5, 0,5) et Cl : 3c (0, 0,5, 0,5) [26].

IV.3.1. Convergence de l'énergie de coupure (e-Cut-Off), et l'échantillonnage de la première Zone de Brillouin NK_{point}

Pour un paramètre de maille de référence, nous effectuons une première étude afin de déterminer l'influence de l'énergie de coupure (e-Cut-Off), et l'échantillonnage de la première Zone de Brillouin NK_{point} , sur la précision et la stabilité des résultats. Le paramètre de maille pris comme référence nous permet de situer la limite de l'influence de l'énergie de coupure sur l'énergie minimale de notre système.

Dans cette partie nous avons testé la convergence de l'énergie totale par rapport au paramètre de coupure (e-Cut-Off) et par rapport à la grille d'échantillonnage de la première Zone de Brillouin NK_{points} pour le chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans les deux phases hexagonale $H-CsCdCl_3$ et cubique $C-CsCdCl_3$.

Nous avons tracé les courbes de variation de l'énergie totale en fonction de e-Cut-Off et K_{point} pour pouvoir fixer la valeur du paramètre de coupure et déterminer le nombre de point K dans la première Zone de Brillouin. Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans les deux phases hexagonale $H-CsCdCl_3$ et cubique $C-CsCdCl_3$ en utilisant les approximations LDA et GGA.

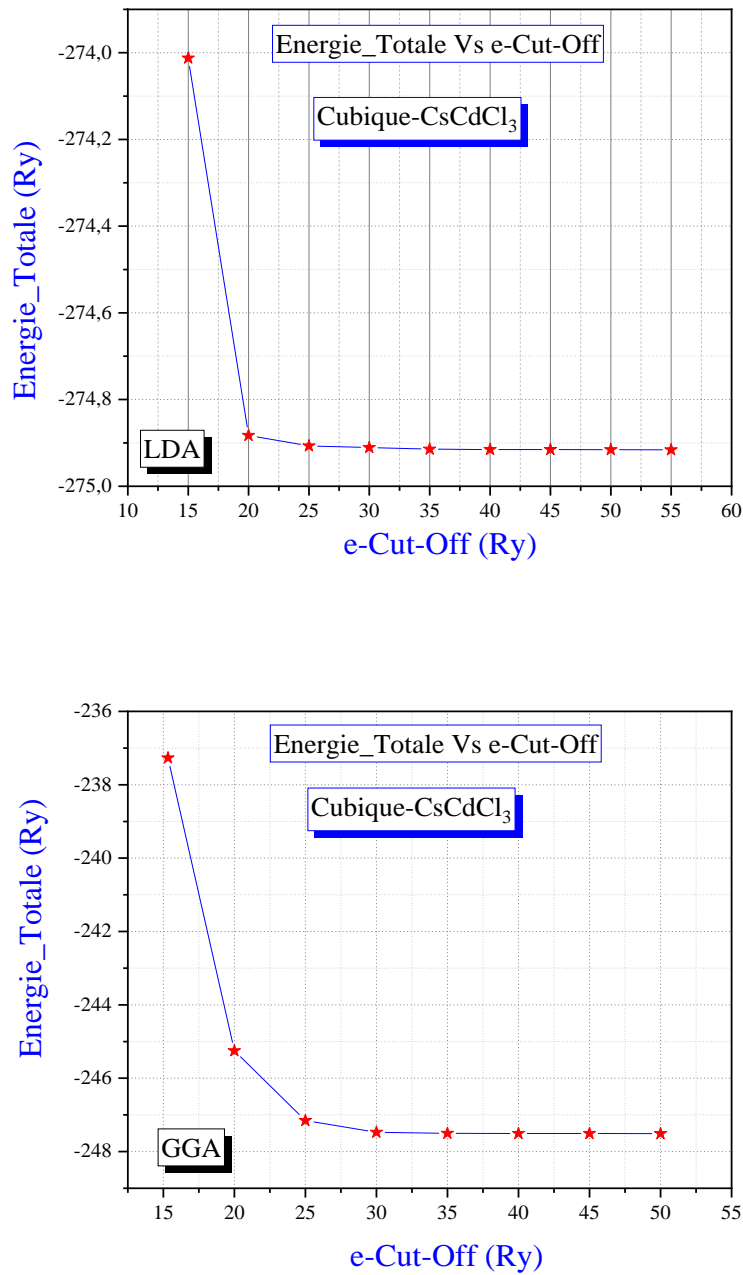


Figure (IV.3) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (e-Cut-Off) du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans la phase cubique $C-CsCdCl_3$ à l'aide des deux approximations LDA et GGA.

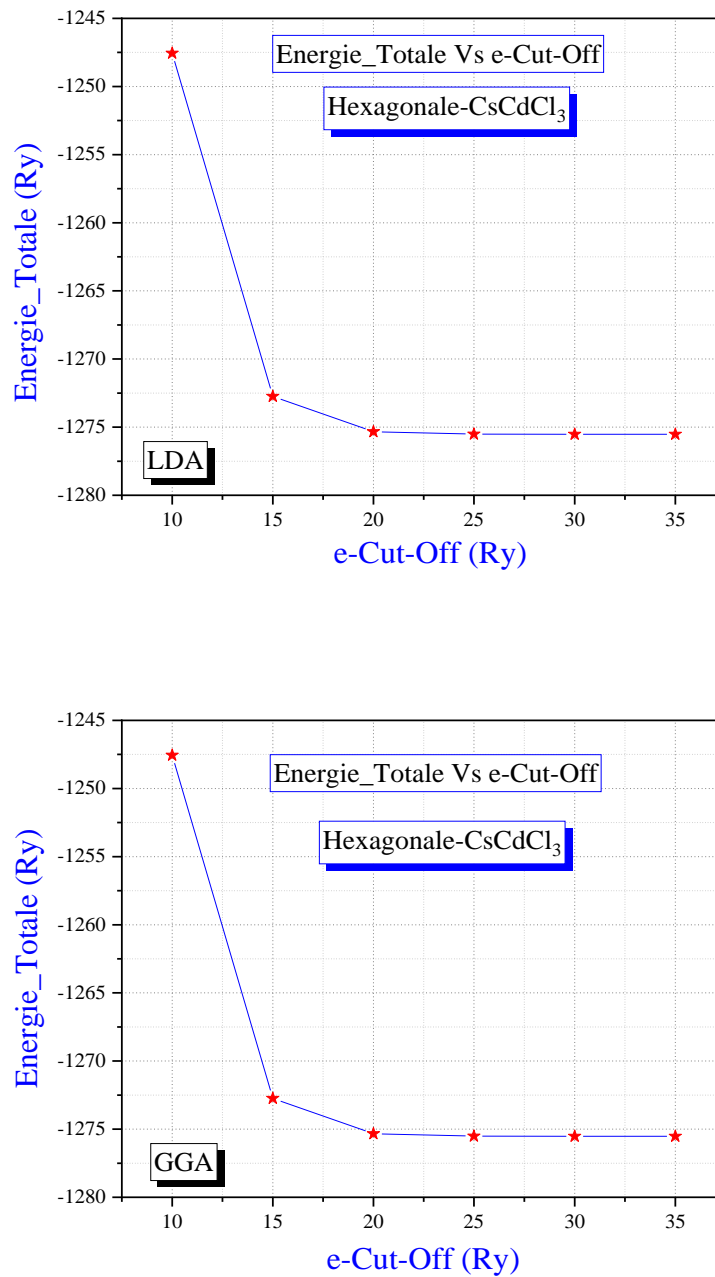


Figure (IV.4) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (e-Cut-Off) du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans la phase hexagonale $H-CsCdCl_3$ à l'aide des deux approximations LDA et GGA.

La Figure (IV.3) montre que dans la phase cubique : l'énergie du système se stabilise dans la valeur de l'énergie de coupure (e-Cut-Off) de 35 Ry dans l'approximation GGA et l'énergie de coupure est égal 30 Ry dans l'approximation LDA, nous estimons que les résultats trouvés sont un bon compromis entre ressources et précision de calculs.

La Figure (IV.4) montre que dans la phase hexagonale : l'énergie du système se stabilise dans la valeur de l'énergie de coupure de 25 Ry dans les deux approximations GGA et LDA que nous estimons être un bon compromis entre ressources et précision de calculs.

L'autre paramètre de calcul à optimiser est l'échantillonnage (maillage) de la première *Zone de Brillouin* c.-à-d., la densité de points K définis dans la première *Zone de Brillouin*. Nous traçons alors l'évolution de l'énergie du système en fonction du nombre de points K dans une direction de l'espace (Figure (IV.5), Figure (IV.6)).

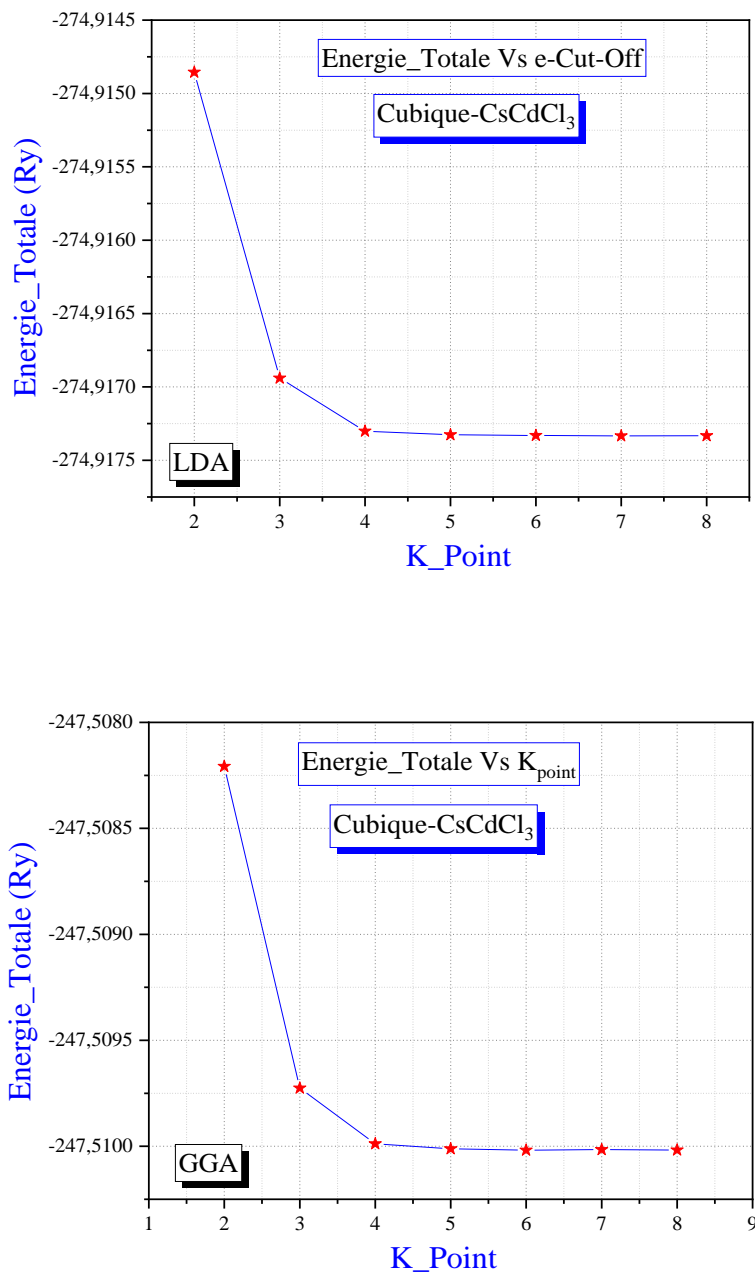


Figure (IV.5) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points K du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans la phase cubique $C-CsCdCl_3$ à l'aide des deux approximations LDA et GGA.

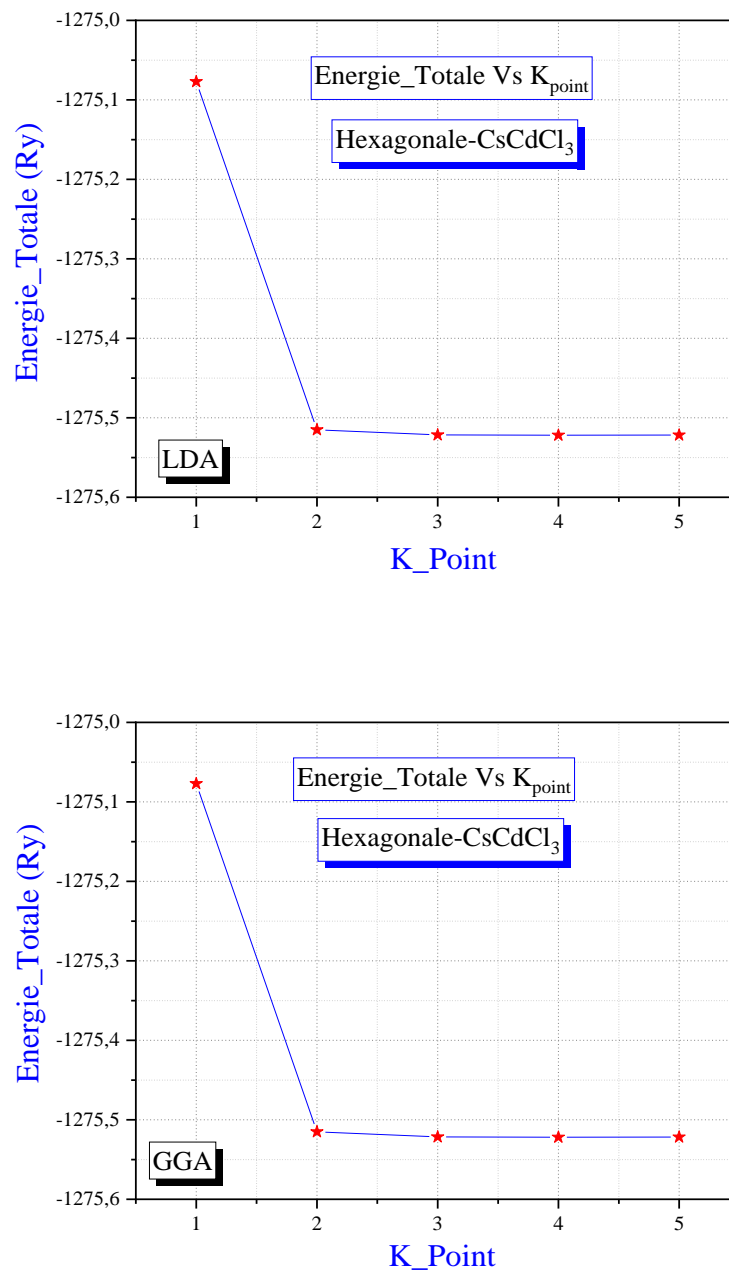


Figure (IV.6) : Test de convergence du calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points K du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans la phase hexagonale $H-CsCdCl_3$ à l'aide des deux approximations LDA et GGA.

Dans l'approximation GGA, on voit bien que le système atteint très vite la stabilité, nous choisissons de fixer la densité des points K à $(4 \times 4 \times 4)$ dans l'approximation GGA et dans l'approximation LDA la densité des points K à $(5 \times 5 \times 5)$ de la structure cubique (Figure (IV.5)). Nous choisissons la densité des points K à $(3 \times 3 \times 3)$ dans les deux approximations GGA et LDA de la structure hexagonale (Figure (IV.6)).

IV.3.2. La coordinence

La coordinence d'un atome est le nombre d'atomes voisins les plus proches dans les trois directions de l'espace. Elle s'appelle aussi le nombre de coordination ou l'indice de coordination. Le décompte des voisins se fait un peu différemment en chimie moléculaire et en cristallographie. En chimie moléculaire, il s'agit surtout des molécules (ou des ions) avec des liaisons bien définies, dans lesquelles la coordinence d'un atome est égale au nombre d'autres auquel il est lié (soit par des liaisons simples, soit par des liaisons multiples). À l'état solide, les liaisons sont souvent moins bien définies. On utilise alors un modèle plus simple dans lequel les atomes sont représentés par des sphères en contact. Dans ce modèle la coordinence d'un atome est égale au nombre d'atomes qu'il touche.

En cristallographie, la coordinence d'un atome donné à l'intérieur d'une structure cristalline égale le nombre d'autres atomes qu'il touche. Le fer à 20 °C possède une structure cubique centrée dans laquelle chaque atome de fer occupe le centre d'un cube formé par huit atomes de fer voisins. La coordinence d'un atome dans cette structure est alors 8.

La coordinence maximale connue en état solide est 12, ce qui est trouvé dans les deux structures hexagonal compact et cubique à faces centrées (aussi dit « cubique compact »). Cette valeur de 12 correspond au nombre maximum de sphères identiques qui peuvent toucher une sphère centrale du même rayon en trois dimensions.

Les deux formes allotropiques principales du carbone ont des coordinences différentes. Le graphite est fait de feuilles en deux dimensions, dans lesquelles chaque carbone est lié à trois autres carbones par des liaisons covalentes sp^2 . Les atomes des autres feuilles sont beaucoup plus éloignés et ne sont pas parmi les voisins les plus proches, alors la coordinence d'un atome de carbone au graphite est 3, comme pour l'éthylène. Dans le cas du diamant chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre formé par quatre autres carbones (liaisons covalentes sp^3) : la coordinence du carbone est quatre, comme pour le méthane.

Les structures ioniques simples (binaires) sont décrites par deux valeurs de la coordinence, une pour chaque type d'ion. La fluorine ou fluorure de calcium (CaF_2) est une structure (8, 4), ce

qui signifie que chaque cation Ca^{2+} est entouré par huit anions F^- voisins et chaque anion F^- par quatre Ca^{2+} . Pour le chlorure de sodium ($NaCl$), les nombres de cations et d'anions sont égaux et les deux coordinences sont égales à six : la structure est (6, 6).

Au-delà des structures binaires, un atome peut être entouré de différents voisins. La coordinence est alors écrite comme la somme des coordinences partielles de l'atome pour chaque type de voisin. Par exemple, dans le titanate de baryum $BaTiO_3$ de structure pérovskite :

- Le titane a pour voisins six ions O^{2-} dans un environnement octaédrique, sa coordinence est 6.
- Le baryum a pour voisins douze ions O^{2-} dans un environnement cuboctaédrique, sa coordinence est 12.
- L'oxygène a pour voisins deux ions Ti^{4+} et quatre ions Ba^{2+} dans un environnement octaédrique déformé, sa coordinence est (2+4).

IV.3.2.1. La coordinence de $CsCdCl_3$ dans les deux phases $H-CsCdCl_3$ et $C-CsCdCl_3$

❖ La structure cubique $C-CsCdCl_3$ est une structure pérovskite cristallisée dans le groupe d'espace cubique ($Pm\bar{3}m$) (Figure (IV.7 (a)-(c))). Cette structure est tridimensionnelle.

L'atome de césium Cs est lié à douze atomes de chlore Cl équivalents pour former des cuboctaèdres $CsCl_{12}$ qui partagent des coins avec douze cuboctaèdres $CsCl_{12}$ équivalents, des faces avec six cuboctaèdres $CsCl_{12}$ équivalents et des faces avec huit octaèdres $CdCl_6$ équivalents (Figure (IV.7 (b)-(c))). Toutes les longueurs de liaison $Cs-Cl$ sont de 3.76877 Å (Tableau (IV.1)).

L'atome de cadmium Cd est lié à six atomes chlore Cl équivalents pour former des octaèdres $CdCl_6$ qui partagent des coins avec six octaèdres $CdCl_6$ équivalents et des faces avec huit cuboctaèdres $CsCl_{12}$ équivalents. Les angles d'inclinaison octaédriques partageant les coins sont de 0° . Toutes les longueurs de liaison $Cd-Cl$ sont de 2.66492 Å. Le chlore Cl est lié à quatre atomes césium Cs équivalents et deux atomes cadmium Cd équivalents pour former un mélange d'octaèdres $ClCs_4Cd_2$ déformés sur les bords, les faces et les coins. Les angles d'inclinaison octaédriques partageant les coins vont de 0 à 60° .

❖ La structure hexagonale $H-CsCdCl_3$ est une structure pérovskite cristallisée dans le groupe d'espace cubique ($P6_3/mmc$) (Figure (IV.7 (d)-(f))). La structure est tridimensionnelle.

✓ Il existe deux sites Cs inéquivalents Cs (4f) noté Cs (1) et Cs (2b) noté Cs (2) :

1) Dans le premier site Cs (1) est lié à trois atomes Cl (2) équivalents et neuf atomes Cl (1) équivalents pour former des cuboctaèdres $Cs(1)Cl_{12}$ qui partagent des coins avec trois

cuboctaèdres $Cs(2)Cl_{12}$ équivalents, des coins avec six cuboctaèdres $Cs(1)Cl_{12}$ équivalents, des coins avec trois octaèdres $Cd(1)Cl_6$ équivalents, des faces avec trois cuboctaèdres $Cs(2)Cl_{12}$ équivalents, faces avec quatre cuboctaèdres $Cs(1)Cl_{12}$ équivalents, des faces avec trois octaèdres $Cd(2)Cl_6$ équivalents, et des faces avec quatre octaèdres $Cd(1)Cl_6$ équivalents (Figure (IV.7 (e)-(f)). Les angles d'inclinaison octaédriques partageant les coins sont de 14° . Toutes les longueurs de liaison $Cs(1)-Cl(2)$ sont de 3.78 \AA . Il existe six longueurs de liaison $Cs(1)-Cl(1)$ plus courtes (3.79 \AA) et trois plus longues (3.94 \AA) $Cs(1)-Cl(1)$ (Voir Tableau (IV.1)).

- 2) Dans le deuxième site Cs , $Cs(2)$ est lié à six atomes $Cl(1)$ équivalents et six atomes $Cl(2)$ équivalents pour former des cuboctaèdres $CsCl_{12}$ qui partagent des coins avec six cuboctaèdres $Cs(1)Cl_{12}$ équivalents, des coins avec six cuboctaèdres $Cs(2)Cl_{12}$ équivalents, des faces avec six cuboctaèdres équivalents $Cs(1)Cl_{12}$, des faces avec deux octaèdres $Cd(2)Cl_6$ équivalents, et des faces avec six octaèdres $Cd(1)Cl_6$ équivalents (Figure (IV.7 (e)-(f)). Toutes les longueurs de liaison $Cs(2)-Cl(1)$ sont de 3.83 \AA . Toutes les longueurs de liaison $Cs(2)-Cl(2)$ sont de 3.79 \AA (Tableau (IV.1)).

✓ Il existe deux sites Cd inéquivalents :

- 1) Dans le premier site Cd , $Cd(1)$ est lié à trois atomes $Cl(1)$ équivalents et trois atomes $Cl(2)$ équivalents pour former des octaèdres $CdCl_6$ qui partagent des coins avec trois cuboctaèdres $Cs(1)Cl_{12}$ équivalents, des coins avec trois octaèdres $Cd(2)Cl_6$ équivalents, des faces avec trois cuboctaèdres $Cs(2)Cl_{12}$ équivalents, des faces avec quatre cuboctaèdres $Cs(1)Cl_{12}$ équivalents, et une face avec un octaèdres $Cd(1)Cl_6$ (Figure (IV.7 (e)-(f)). Les angles d'inclinaison octaédriques partageant les coins sont de 2° . Toutes les longueurs de liaison $Cd(1)-Cl(1)$ sont de 2.66 \AA . Toutes les longueurs de liaison $Cd(1)-Cl(2)$ sont de 2.69 \AA (Tableau (IV.1)).
- 2) Dans le deuxième site Cd , $Cd(2)$ est lié à six atomes $Cl(1)$ équivalents pour former des octaèdres $CdCl_6$ qui partagent des coins avec six octaèdres $Cd(1)Cl_6$ équivalents, des faces avec deux cuboctaèdres $Cs(2)Cl_{12}$ équivalents et des faces avec six cuboctaèdres $Cs(1)Cl_{12}$ équivalents (Figure (IV.7 (e)-(f)). Les angles d'inclinaison octaédriques partageant les coins sont de 2° . Toutes les longueurs de liaison $Cd(2)-Cl(1)$ sont de 2.66 \AA . (Tableau (IV.1)).

- ✓ Il existe deux sites *Cl* inéquivalents.
- 1) Dans le premier site *Cl*, *Cl* (1) est lié dans une géométrie linéaire déformée à un atome *Cs* (2), trois atomes *Cs* (1) équivalents, un atome *Cd* (1) et un atome *Cd* (2).
 - 2) Dans le deuxième site *Cl*, *Cl* (2) est lié à deux atomes *Cs* (1) équivalents, deux atomes *Cs* (2) équivalents et deux atomes *Cd* (1) équivalents pour former un mélange d'octaèdres $ClCs_4Cd_2$ à face déformée et à coins partagés. Les angles d'inclinaison des octaèdres partagés vont de 3 à 60°.

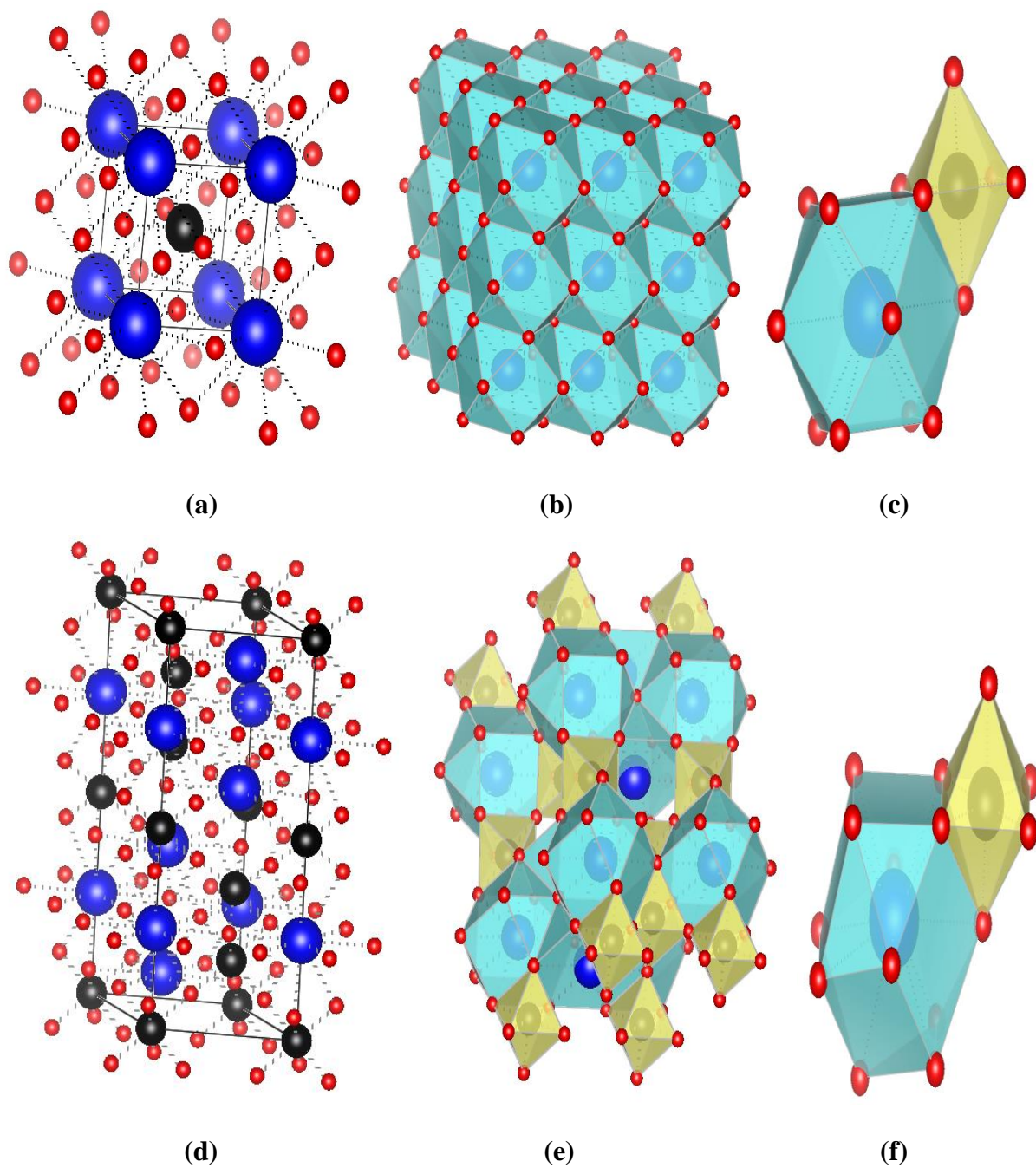


Figure (IV.7) : Structure cristalline de $CsCdCl_3$: (a) et (b) cubique (groupe d'espace $(Pm\bar{3}m)$), (d) et (e) hexagonale (groupe d'espace $(P6_3/mmc)$), (c) et (f) les configurations octaédriques $CdCl_6$ et cuboctaèdres $CsCl_{12}$ des phases cubiques et hexagonales. Noir : Cd ; Bleu : Cs ; Rouge : Cl .

Tableau (IV.1) : Distances interatomiques (en Å) et les angles (en degré) au sein du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans les deux phases : hexagonale $H-CsCdCl_3$ et cubique $C-CsCdCl_3$.

Distances interatomiques (Å)	Le chlorure pérovskite $CsCdCl_3$	
	$C-CsCdCl_3$	$H-CsCdCl_3$
$Cs-Cl$	3.76877	
$Cd-Cl$	2.66492	
$Cl-Cl$	3.76877	
$Cs(1)-Cl(2)$		3.78
$Cs(1)-Cl(1)$		3.79 (3.70) [25]
$Cs(2)-Cl(1)$		3.83
$Cs(2)-Cl(2)$		3.79 (3.87) [25]
$Cd(1)-Cl(1)$		2.66 (2.64) [25]
$Cd(1)-Cl(2)$		2.69
$Cd(2)-Cl(1)$		2.66

IV.4. Détermination des paramètres structuraux

L'étape la plus importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques...). Les paramètres du réseau ont été déterminés avec l'équation d'état de Murnaghan et l'algorithme de quasi-newton de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) de la relaxation cellulaire variable, pour déterminer les paramètres d'équilibre tel que le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de Murnaghan [27] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV-1})$$

Où E_0 , V_0 , B_0 et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{IV-2})$$

Où

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (\text{IV-3})$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-4})$$

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

La première partie de ce calcul consistait à déterminer le paramètre du réseau d'équilibre de CsCdCl_3 dans les structures cristallines cubiques et hexagonales, en utilisant à la fois des pseudo-potentiels à norme conservés (NCP) et ultrasoft (USPP) dans les approximations GGA et LDA comme indiqué dans le Tableau (IV.2).

Les Figures (IV.8) et (IV.9) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les structures cristallines cubiques et hexagonales dans les approximations GGA et LDA.

Le paramètre du réseau est calculé en utilisant une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels PP-PW dans GGA et LDA et est résumé dans le Tableau (IV.2). Les données expérimentales et théoriques rapportées sont également présentées à des fins de comparaison.

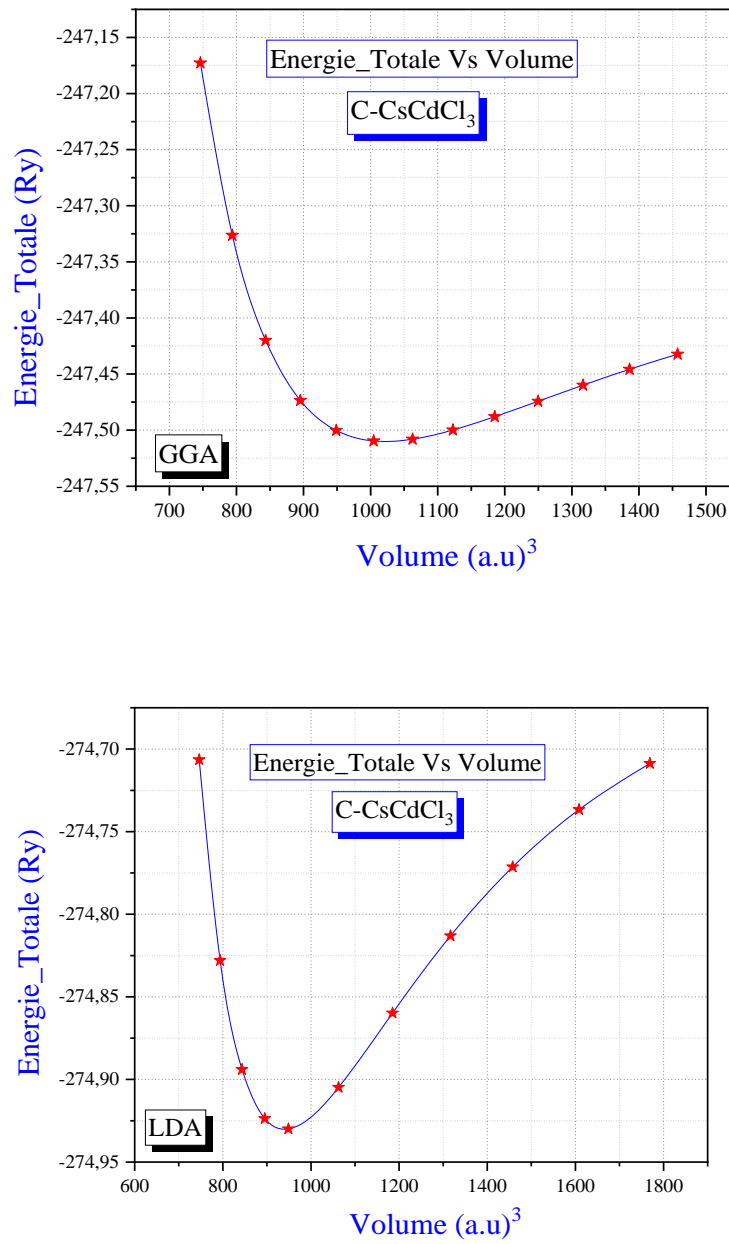


Figure (IV.8) : Variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du volume dans la phase cubique à l'aide des deux approximations LDA et GGA.

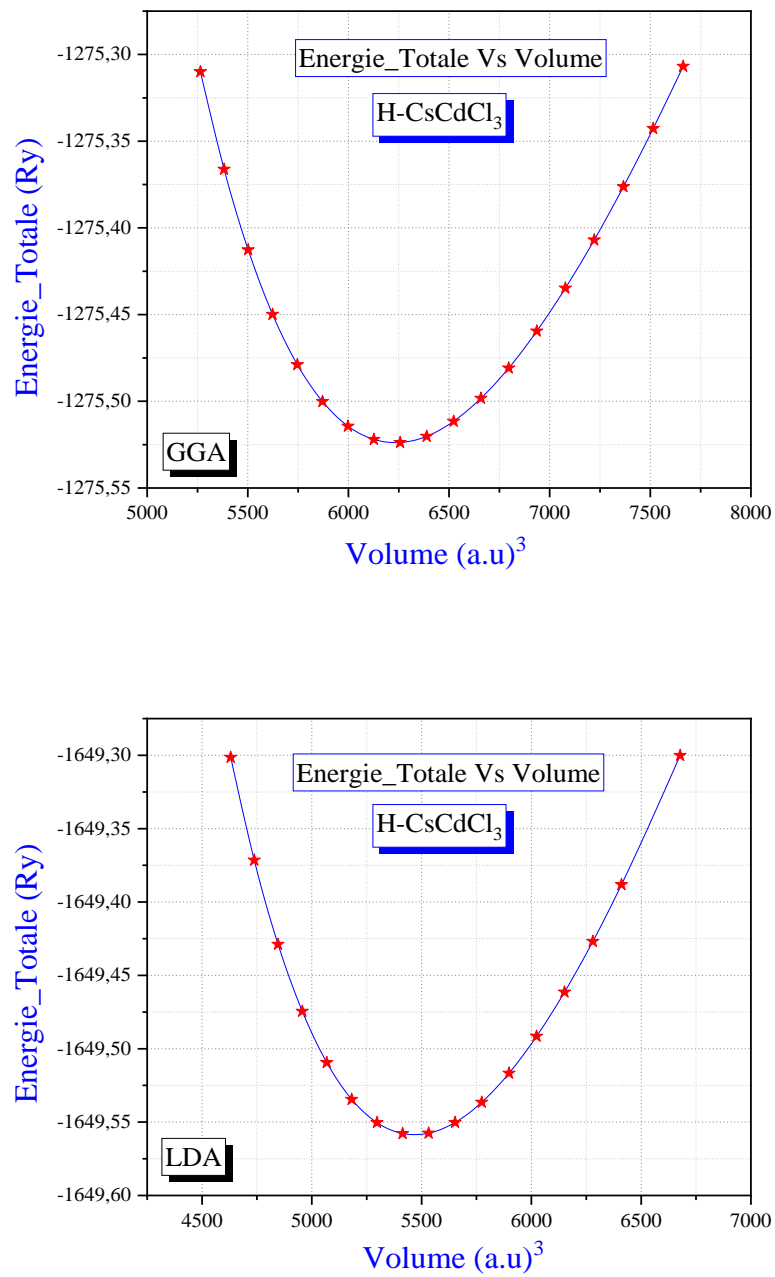


Figure (IV.9) : Variation de l'énergie totale $E(Ry)$ en fonction du volume dans la phase hexagonale à l'aide des deux approximations LDA et GGA.

Tableau (IV.2) : Paramètres structuraux théoriques et expérimentaux, en utilisant la LDA et la GGA du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans les deux phases : hexagonale et cubique.

Chlorure pérovskite	GGA	LDA	Expérimental	Autres calculs
C-$CsCdCl_3$ (USPP)	$a = 5.350$ (5.310) [30] $B_0 = 34.7$ (30.81) [30] $B' = 8.79$ (4.74) [30] $V_0 = 153.17$ $E_{\min} = -247.5082$ $\Delta a/a$ (exp)% = 2.625%	$a = 5.161$ (5.125) [30] $B_0 = 54.8$ (42.94) [30] $B' = 12.50$ (4.83) [30] $V_0 = 137.50$ $E_{\min} = -274.9187$ $\Delta a/a$ (exp)% = -0.9416%	$a = 5.210$ [28]	$a = 5.32$ [29]
H-$CsCdCl_3$ (USPP)+(NCP)	$a = 7.2991$ (7.51) [31] $c = 18.268$ (18.82) [31] $c/a = 2.5027$ $B_0 = 29.0$ (25.5) [31] $B' = 4.71$ (11.9) [31] $V_0 = 925.47$ $E_{\min} = -1275.5233$ $\Delta a/a$ (exp)% = 1.628% $\Delta c/c$ (exp)% = -0.667%	$a = 6.7782$ $c = 16.1227$ $c/a = 2.3785$ $B_0 = 42.0$ $B' = 5.79$ $V_0 = 807.70$ $E_{\min} = -1649.5582$ $\Delta a/a$ (exp)% = -9.438% $\Delta c/c$ (exp)% = -14.06%	$a = 7.418$ [32] $c = 18.39$ [32]	

Notre paramètre du réseau d'équilibre calculé a_0 est en accord raisonnable avec les paramètres expérimentaux et théoriques cités dans Réf. [28,29]. Les valeurs B_0 et B' obtenues sont énumérées dans le Tableau (IV.2). Le module de compressibilité B_0 est une mesure de la rigidité du cristal, donc un grand B_0 correspond à une rigidité élevée du cristal. B_0 et B' pour $CsCdCl_3$ sont également en accord raisonnable avec les calculs précédents [30,31].

À partir de nos résultats, nous avons remarqué un paramètre du réseau de 2.6% indiquant une surestimation des structures cubiques $C-CsCdCl_3$ dans la méthode pseudopotentielle PBE-US. Cependant, il a déjà été rapporté que les méthodes pseudopotentielles PBE surestiment le paramètre du réseau expérimental [33]. Tandis que le paramètre du réseau est de -0.94% indiquant une sous-estimation des structures cubiques $C-CsCdCl_3$ dans la méthode pseudopotentielle LDA-US.

Concernant la structure hexagonale les paramètres du réseau a et c sont sous-estimer par rapport aux résultats expérimentaux ($\Delta a/a$ (exp) % = -1.6289% et $\Delta c/c$ (exp) % = -0.6678%) dans les méthodes pseudopotentielles PBE-(US+ NC). Tandis que pour l'approximation LDA l'erreur est plus élevée ($\Delta a/a$ (exp) % = -9.4381% et $\Delta c/c$ (exp) % = -14.0627%). On peut conclure que dans la phase hexagonale l'approximation GGA est plus appropriée que la LDA.

En comparant cela avec nos résultats actuels tels que rapportés dans le Tableau (IV.2) ainsi que dans la Figure (IV.8) et la Figure (IV.9), nous avons conclu que nos résultats sur les paramètres du réseau pour les deux pseudopotentiels sont en accord avec l'étude expérimentale de ref [28, 32].

L'optimisation du volume du $H-CsCdCl_3$ à structure hexagonale semble être davantage une réduction d'énergie ; par conséquent, elle est plus stable que le $C-CsCdCl_3$ à structure cubique.

IV.5. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ peuvent être examinées en interprétant l'énergie de la structure de bande (BS) et les densités d'états totales et partielles (DOS).

IV.5.1. Structure de bandes d'énergie

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Les bandes d'énergie donnent des énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première *Zone de Brillouin* sont traitées.

Lorsque la température tend vers 0 Kelvin, on distingue donc trois cas selon le remplissage des bandes et la valeur du gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

❖ Premier cas

La bande de conduction est vide et le gap est grand (de l'ordre de 10 eV par exemple). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le solide est isolant.

❖ Deuxième cas

La bande de conduction est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV). Le solide est donc isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité augmente avec la température : c'est la caractéristique d'un semi-conducteur.

❖ Troisième cas

La bande de conduction est partiellement occupée, même à une température de zéro Kelvin, alors un faible champ électrique peut faire passer un électron aux niveaux d'énergies supérieurs, sans dépenser beaucoup d'énergie, le solide est alors conducteur.

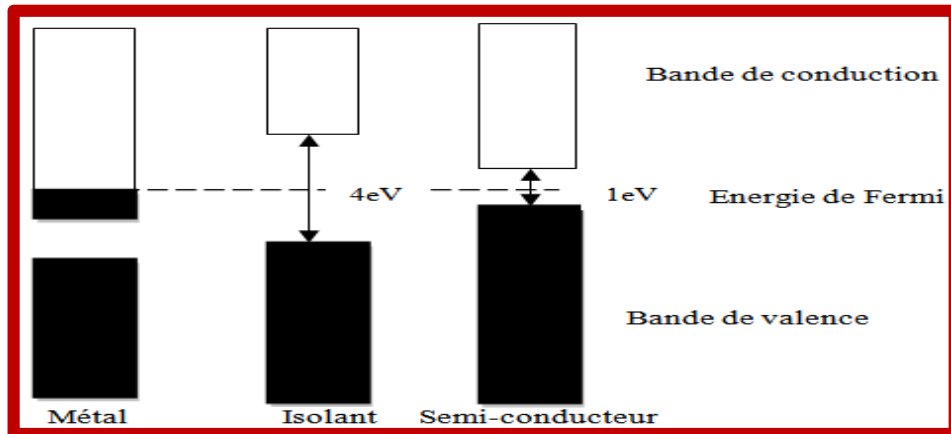


Figure (IV.10) : Relation entre la position des bandes d'énergies et le niveau de *Fermi*.

Nous avons calculé les bandes d'énergie du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans les phases cubique et hexagonale en utilisant les approximations GGA et LDA le long des lignes de hautes symétries de la première *Zone de Brillouin*.

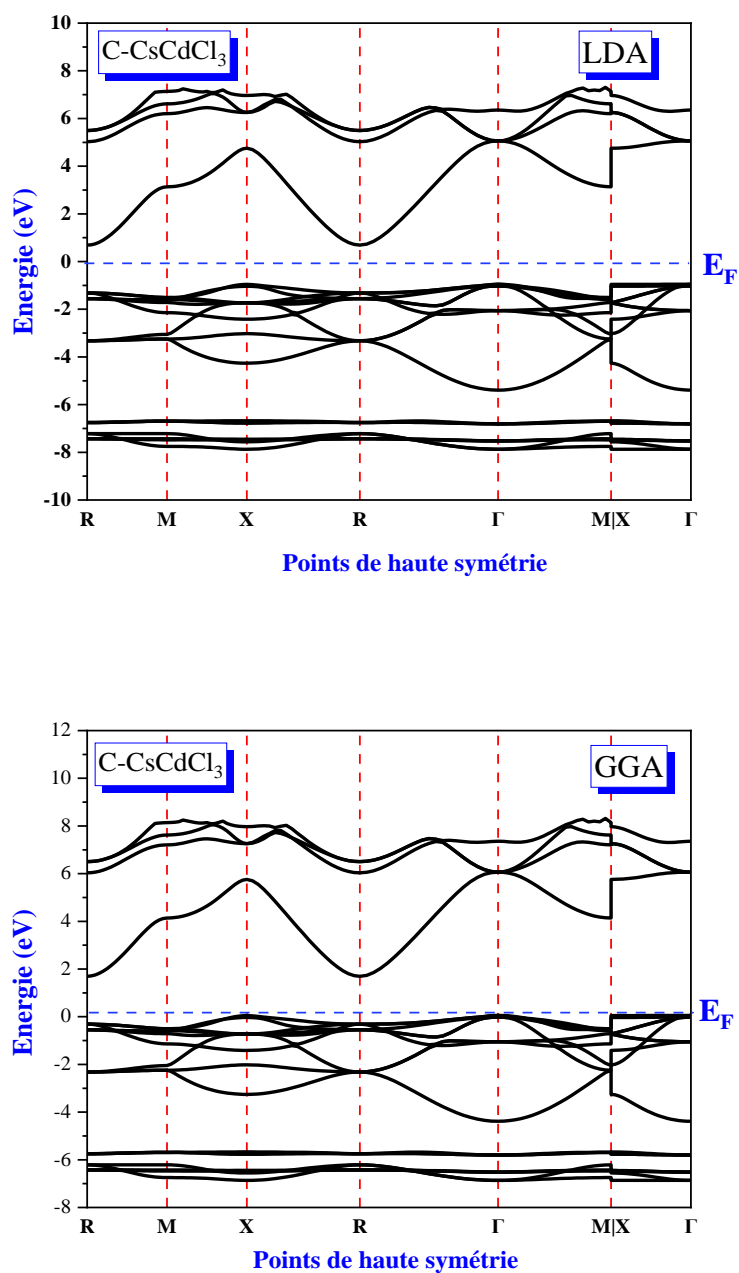


Figure (IV.11) : Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la première *Zone* de *Brillouin* dans la phase cubique du chlorure pérovskite $C\text{-CsCdCl}_3$ à l'aide des deux approximations LDA et GGA.

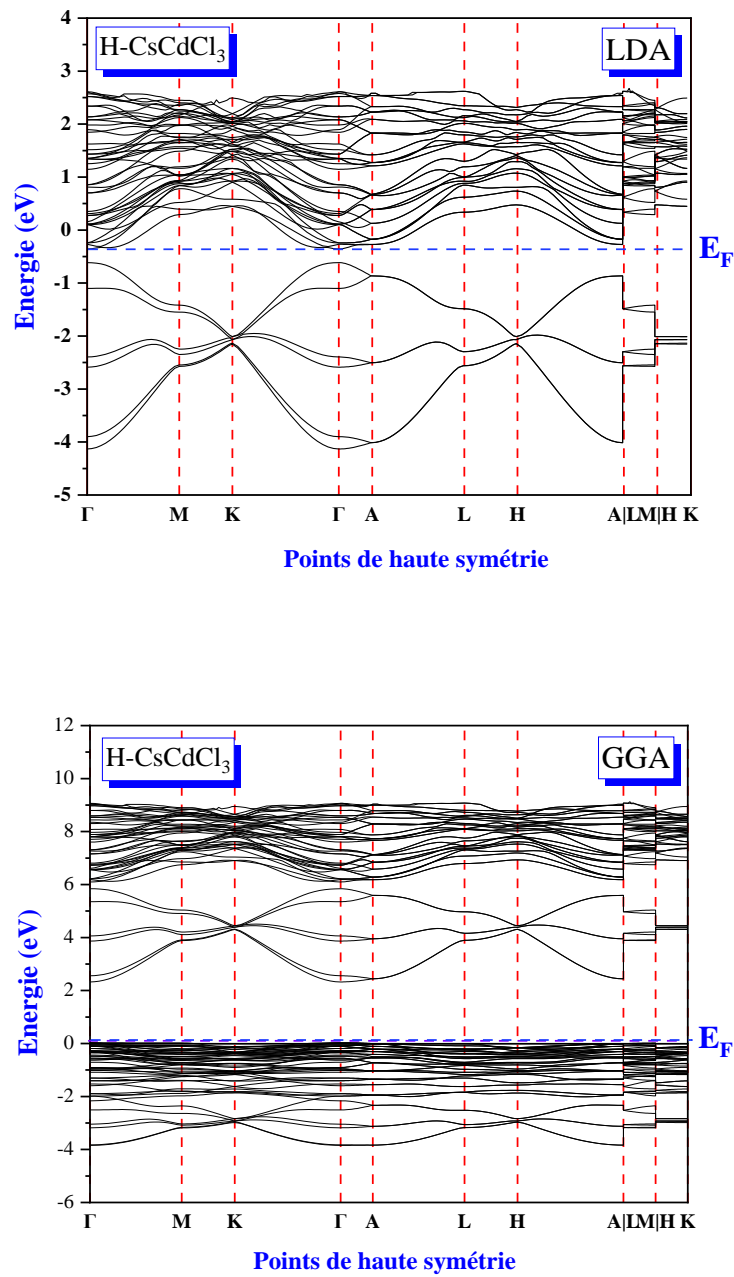


Figure (IV.12) : Structure de bandes le long des lignes de symétrie de la première *Zone* de *Brillouin* dans la phase hexagonale du chlorure pérovskite $H\text{-CsCdCl}_3$ à l'aide des deux approximations LDA et GGA.

Les structures de bandes d'énergies calculées le long des directions de symétrie supérieures dans la première *Zone* de *Brillouin* ont été testées avec des approximations GGA et LDA.

Nous discutons maintenant de nos résultats sur les propriétés électroniques de la structure cubique $C\text{-CsCdCl}_3$ via la bande d'énergie. La structure de bandes calculée le long des directions de symétrie supérieures, Γ ; R ; M et X dans la première *Zone* de *Brillouin* en utilisant les approximations GGA et LDA est tracée sur la Figure (IV.11). À pression nulle, ce composé montre un semi-conducteur à bande interdite indirecte avec un minimum de la bande de conduction situé à Γ et le maximum de bande de valence est au point R. La référence d'énergie nulle est au sommet de la bande de valence.

La bande de valence est principalement due aux électrons $2p$ de Cl , $4d$ de Cd et $5p$ de Cs dans cette structure. Les états $5p\text{-Cs}$ et $4d\text{-Cd}$ contribuent de préférence au fond de la bande de valence. La bande de conduction est plus dispersive que la bande de valence. C'est parce qu'il est plus délocalisé. Le comportement des électrons libres entraîne une bande et un croisement de bande plus dispersifs. La première bande de conduction à Γ est majoritairement de caractère p cationique.

En comparaison avec d'autres cristaux de pérovskite, la nature de la bande interdite minimale ($R\text{-}\Gamma$) dans le chlorure pérovskite dans la phase cubique $C\text{-CsCdCl}_3$ est similaire à celle de $CsCdF_3$ [34], alors qu'elle est différente de celle de $CsPbCl_3$ ($R\text{-}R$) [35], ce qui signifie que malgré la structure cristalline identique, les composés avec cette structure présentent des propriétés électroniques différentes. Donc, en toute confiance, ces données pourraient être utilisées comme référence pour des recherches plus poussées sur ces composés.

La structure de bandes de la phase hexagonale $H\text{-CsCdCl}_3$ calculée le long des directions de symétrie supérieures, Γ ; K ; M ; A ; L et H dans la première *Zone* de *Brillouin* en utilisant les approximations GGA et LDA est tracée sur la Figure (IV.12). Ce composé montre un semi-conducteur à bande interdite directe Γ .

Tableau (IV.3) : Le gap énergétique E_g (eV) calculé dans les approximations LDA, GGA de $CsCdCl_3$ dans les phases cubiques et hexagonales.

Les pérovskites	E_g (eV)	
	GGA	LDA
$C-CsCdCl_3$	1.7941 (1.691) [30]	1.7358 (1.544) [30]
$H-CsCdCl_3$	2.2981 (2.24) [31]	2.9705

D'après les résultats du Tableau (IV.3) :

- ❖ La structure cubique a une bande interdite indirecte de 1.7941 eV pour le pseudopotentiel PBE-US et de 1.7358 eV pour les résultats des pseudopotentiels LDA-US.
- ❖ La structure hexagonale a une bande interdite directe de 2.2981 eV pour le pseudopotentiel PBE-(US+ NC) et de 2.9705 eV pour les résultats des pseudopotentiels LDA-(US+ NC).

On peut conclure que ces résultats concordent bien avec les résultats expérimentaux [30-31].

IV.5.2. La densité d'états (DOS)

La densité des états électroniques (DOS) est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction. Pour mieux comprendre la structure de bandes, il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totales et partielles afin d'analyser et connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison [36].

Pour une meilleure compréhension de la structure électronique, les densités totales et partielles des états ont été calculées. L'étude de la nature de la structure de bande électronique et de la situation de liaison nécessite les densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) calculées.

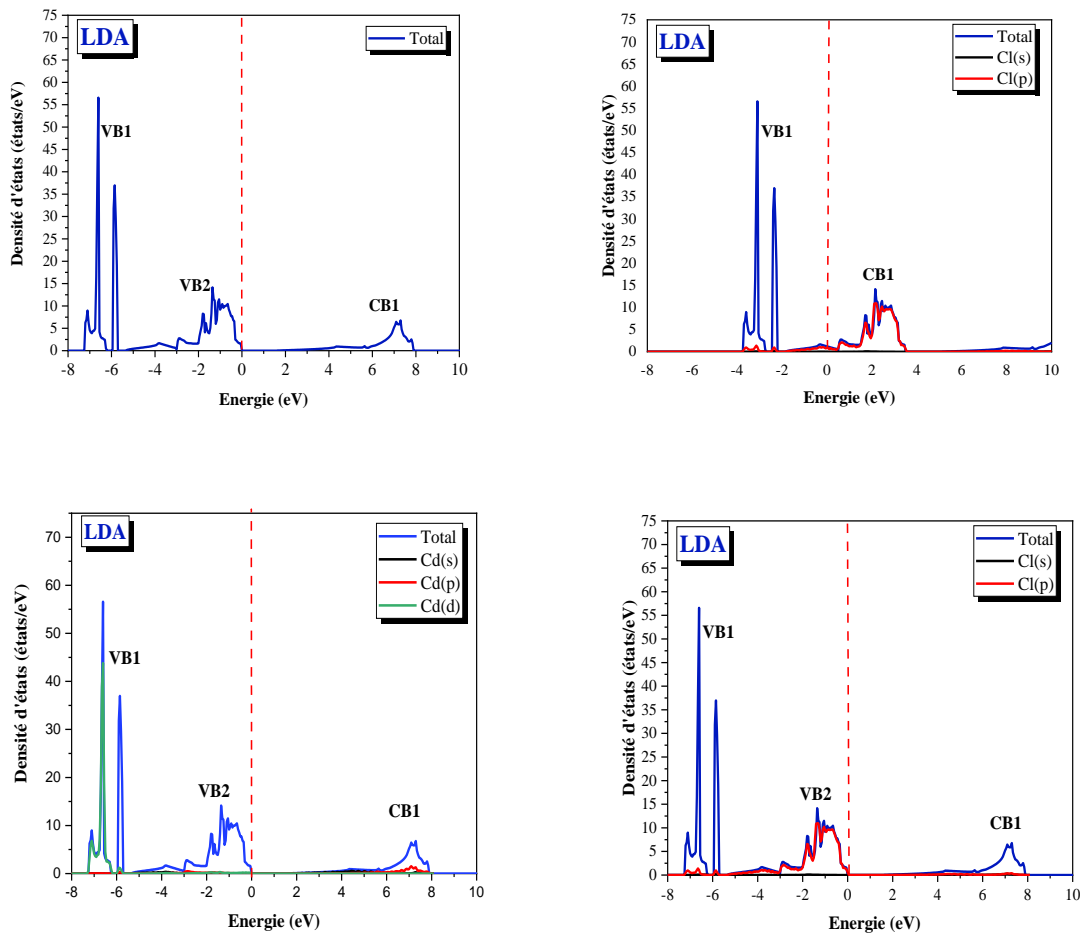


Figure (IV.13) : Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure cubique $C\text{-CsCdCl}_3$ dans l'approximation LDA.

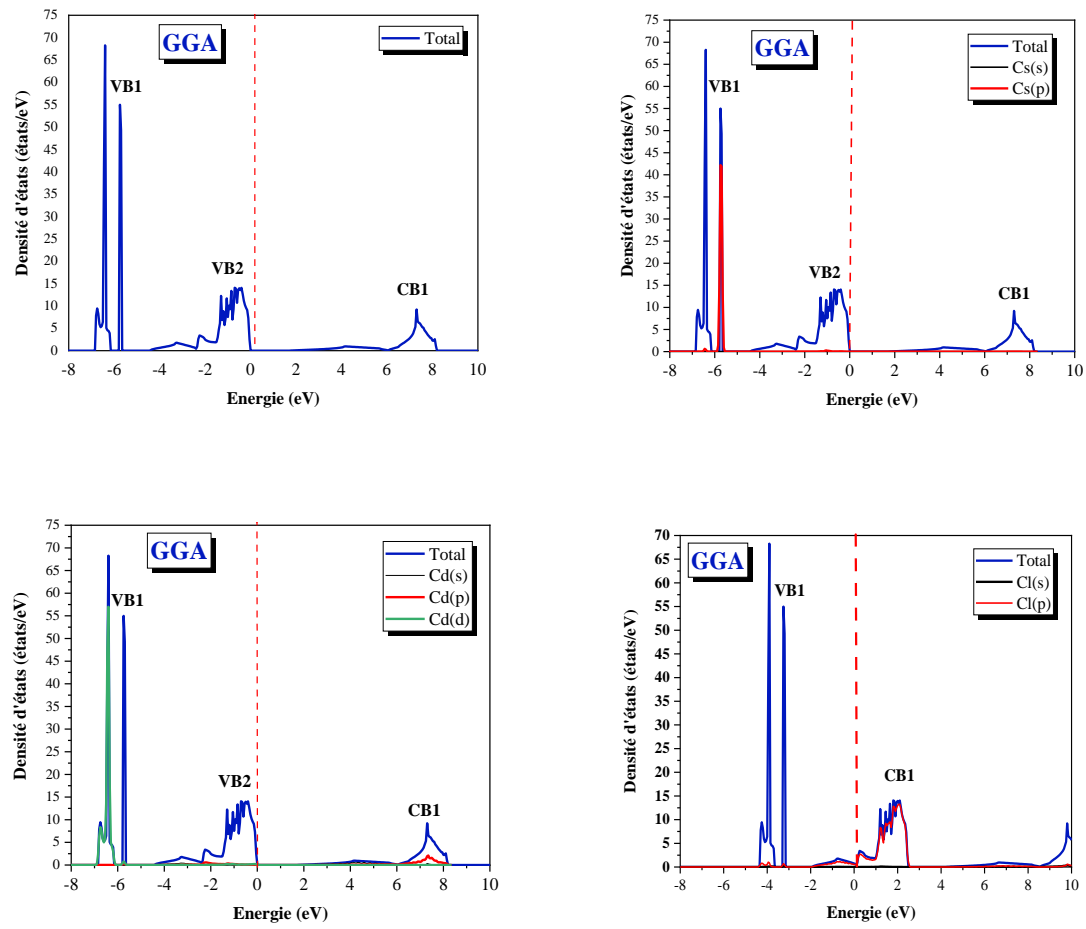


Figure (IV.14) : Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure cubique $C\text{-CsCdCl}_3$ dans l'approximation GGA.

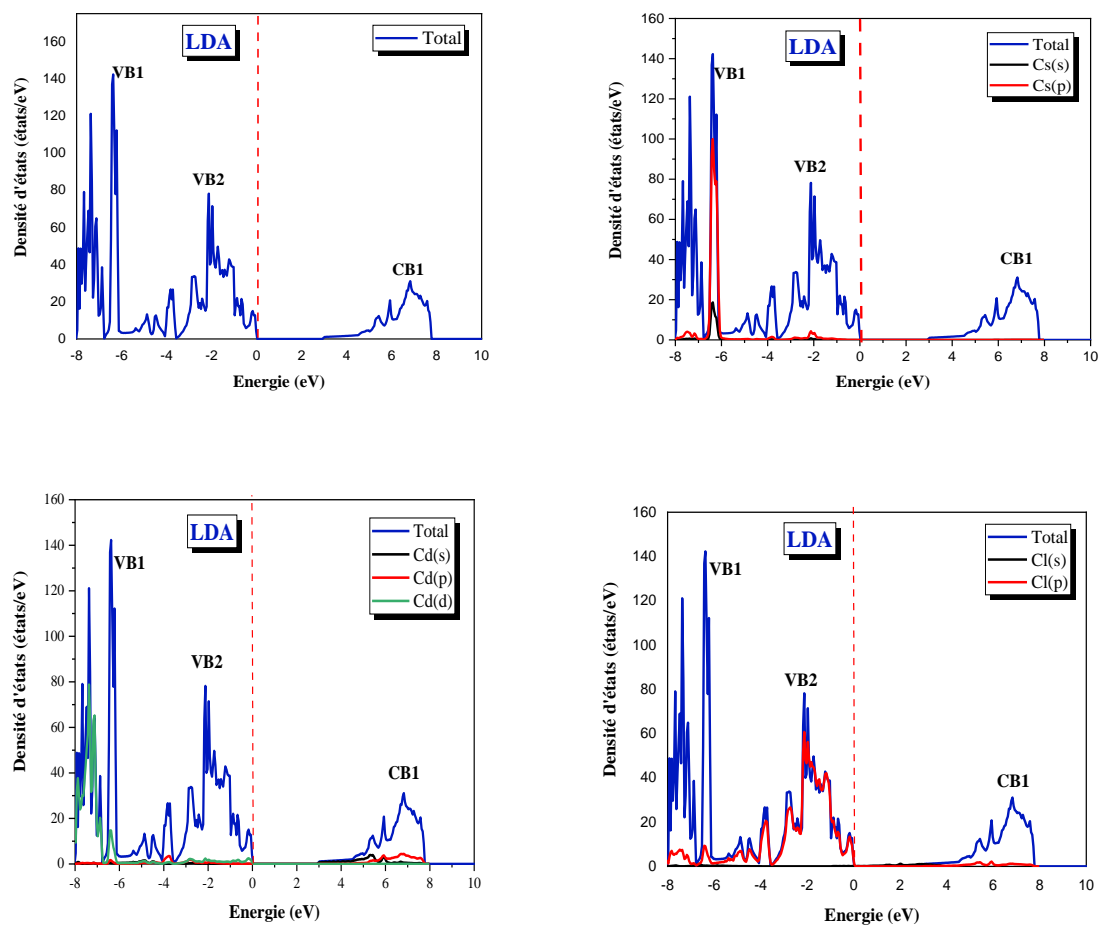


Figure (IV.15) : Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure hexagonale $H-CsCdCl_3$ dans l'approximation LDA.

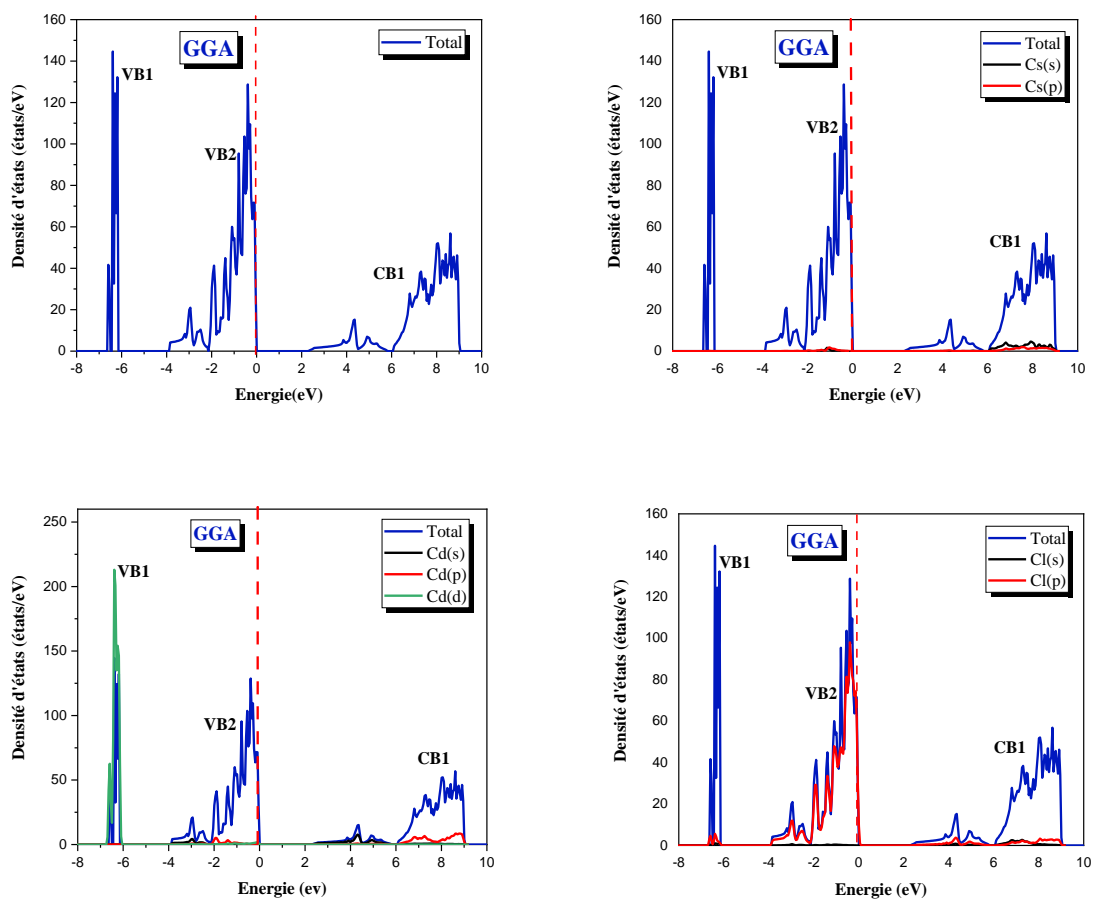


Figure (IV.16) : Densité d'états totale et partielle calculée pour la structure hexagonale $H\text{-CsCdCl}_3$ dans l'approximation GGA.

La PDOS et la TDOS de la structure cubique $C\text{-CsCdCl}_3$ sont représentés sur les figures Figure (IV.13) et Figure (IV.14). Nous pouvons distinguer deux régions de bandes de valence importantes, que nous appelons pour la simplicité VB1 et VB2 à partir du bas des bandes de valence.

Dans la bande de valence, il existe deux structures distinctes dans la densité partielle des états électroniques séparés l'un de l'autre par des intervalles. La bande de valence inférieure VB1 de $C\text{-CsCdCl}_3$ située entre -7.5 et -5 eV, correspond à l'orbitale $p\text{-Cs}$, avec une contribution significative des états $d\text{-Cd}$. L'hybridation entre les états $d\text{-Cd}$ et $p\text{-Cs}$ a été observée dans la région de liaison de valence. La bande de valence supérieure VB2 étendue entre -4.66 eV et E_F est due au $d\text{-Cl}$. Le haut de la bande de valence reflète le caractère électronique d .

La PDOS et la TDOS de la structure de la structure hexagonale $H\text{-CsCdCl}_3$ sont représentés sur les Figure (IV.15) et Figure (IV.16) à l'aide des approximations GGA et LDA. Nous remarquons que la bande de valence contient deux régions énergétiques distincts séparées entre elles par des gaps nous appelons VB1, VB2.

- La partie VB1 entre (-7.5 eV et - 5 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p de l'atome Cs et l'orbitale d de l'atome Cd
- La partie VB2 entre (-4.66 eV et E_F) est dominée par une contribution forte de l'orbitale p de l'atome Cl .

Seuls les états de valence s de Cd contribuent à la formation de la première bande de conduction. La bande de conduction est principalement constituée des états $s\text{-Cd}$ mélangée avec p et s de Cs pour la structure $CsCdCl_3$.

Références

- [1] S. Baroni et al., <http://www.quantum-espresso.org>.
- [2] S. Scandolo, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, S. De Gironcoli, A. Pasquarello, S. Baroni, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystall. Mater.* 220 (2005) 574-579.
- [3] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 395502.
- [4] D.R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [5] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 1990, 41, 7892; a computer code for US-PP generation can be downloaded at the URL <http://www.physics.rutgers.edu/~dhv/uspp/>.
- [6] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [7] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244-13249.
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [9] J.E. Dennis, J.J. Mor Jr. *SIAM Rev.* 19 (1977) 46-89.
- [10] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [11] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [12] V. Tschinke, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 460.
- [13] R. Neumann, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 16.
- [14] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 5179.
- [15] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544.
- [16] A. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [17] C. Lee, W. Yang and R. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [18] S. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *C. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [19] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski and M. Frisch, *Phys. Rev. B* 98 (1993) 11632.
- [20] B.G. Pfroemer, M. Côte', S.G. Louie, M.L. Cohen, *J. Comput. Phys.* 131 (1997) 233.
- [21] <http://nisihara.wixsite.com/burai>.
- [22] <http://www.xcrysden.org/>.
- [23] A. Ferrari and A. BARONI, *R.C. Accad. Lincei.* 6 (1927) 48.
- [24] Naray-Szabo, V. ST, *Structure Reports.* 11(1947-1948) 454.
- [25] S. Siegel and E. Gebert, *Acta Cryst.* 17(1964) 790.
- [26] V. Luan'a, A. Costales, A. M. Penda's, *Physical Rev. B* 55 (1997) 7
- [27] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 30 (1944) 244-247.
- [28] R.L. Moreira, A. Dias, *J. Phys.Chem. Solids.* 68 (2007)1617.

-
- [29] L.Q. Jiang, J. K. Guo, H. B. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu, C. H. Li, *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006)1531.
- [30] B. Ghebouli et al. /*Solid State Communications.* 150 (2010) 1896–1901
- [31] R.O. Agbaoye et al. / *Computational Condensed Matter.* 21 (2019) 00388
- [32] S. Siegel, E. Gebert, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 790-790.
- [33] P. Haas, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 085104.
- [34] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, RavhiS. Kumar, N.E. Christensen, A. L. Cornelius, O. Eriksson, M.F. Nicol, A. Svane, *Phys. Rev. B* 81(2010) 075105.
- [35] M.A. Ghebouli, B. Ghebouli, M. Fatmi, *Physica. B* 406 (2011) 1837.
- [36] L.Q. Jiang, J.K. Guo, H.B. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu, C.H. Li, *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 1531.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ dans les deux phases : hexagonale $H-CsCdCl_3$ et cubique $C-CsCdCl_3$ en utilisant l'approche des ondes planes pseudo-potentielle basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, au sein du GGA et la LDA qui ont été étudiées en utilisant la méthode PWSCF implémenté dans le code Quantum Espresso.

Le chlorure pérovskite $CsCdCl_3$ cristallise dans les conditions ambiantes dans la structure cubique avec un groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, et dans la structure hexagonale avec un groupe d'espace $P6_3/mmc$, l'atome de Cd est entouré par 6 atomes de Cl formants un octaèdre et l'atome de Cs est entourés par 12 atomes de Cl formant un cuboctaèdre.

Afin d'étudier la stabilité des phases du chlorure pérovskite $CsCdCl_3$, nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant les deux approximations LDA et GGA . Nous constatons que l'état le plus stable est la structure hexagonale. Les valeurs du paramètre du réseau à l'équilibre sont en accord raisonnable avec l'expérience et les calculs théoriques précédents. Les autres propriétés structurales à l'état fondamental telles que les volumes d'équilibre, et le module de compressibilité B obtenues concordent avec les données expérimentales et théoriques disponibles.

Nous avons aussi utilisé les approximations GGA et LDA , pour les calculs des propriétés électroniques :

- ✓ L'étude des structures de bandes électroniques avec les approximations GGA et LDA nous a permis de conclure que les composés $CsCdCl_3$ dans les phases cubiques et hexagonales sont des semi-conducteurs.
- ✓ Dans la structure cubique : la structure de bandes d'énergie montre un semi-conducteur à bande interdite indirecte avec un minimum de la bande de conduction situé à Γ et le maximum de bande de valence est au point R .
- ✓ La structure de bandes de la phase hexagonale $H-CsCdCl_3$ calculée montre un semi-conducteur a bande interdite directe Γ .
- ✓ La structure cubique a une bande interdite indirecte de 1.7941 eV pour le pseudopotentiel PBE-US et de 1.7358 eV pour les résultats des pseudopotentiels LDA-US.

- ✓ Dans la structure hexagonale il y a un gap énergétique direct de 2.2981 eV pour le pseudopotentiel PBE-(US+NC) et de 2.9705 eV pour les résultats des pseudopotentiels LDA-(US+ NC).
- ✓ La PDOS et la TDOS de la structure cubique $C\text{-CsCdCl}_3$ montrent que la bande de valence inférieure VB1 de $C\text{-CsCdCl}_3$ située entre -7.5 et -5 eV, correspond à l'orbitale $p\text{-Cs}$, avec une contribution significative des états $d\text{-Cd}$. L'hybridation entre les états $d\text{-Cd}$ et $p\text{-Cs}$ a été observée dans la région de liaison de valence. La bande de valence supérieure VB2 étendue entre -4.66 eV et E_F est due aux états $d\text{-Cl}$.
- ✓ La PDOS et la TDOS de la structure hexagonale $H\text{-CsCdCl}_3$ montrent que la partie VB1 entre (-7.5 eV et - 5 eV) est dominée par la contribution de l'orbitale p de l'atome Cs et l'orbitale d de l'atome Cd . La partie VB2 entre (-4.66 eV et E_F) est dominée par une contribution forte de l'orbitale p de l'atome Cl .

Abstract

We present first-principles studies of cubic and hexagonal structured $CsCdCl_3$. The structural and electronic properties of the semiconductor perovskite chloride $CsCdCl_3$ were investigated using the pseudo-potential plane wave (PP-PW) within an ultra-soft (USPP) and norm conserving (NCP) pseudopotential plane wave. The study was implemented within both the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA).

The computed GGA / LDA-lattice parameter for both phases: the cubic phase $C-CsCdCl_3$ and the hexagonal phase $H-CsCdCl_3$ are in an exquisite agreement with the experimental and theoretical data. The energy band structure shows that $C-CsCdCl_3$ is R- Γ indirect band gap semiconductor, while $H-CsCdCl_3$ seems to show a direct bandgap Γ separate the valence bands from the conduction bands. The cubic structure has an indirect bandgap of 1.7941 eV for the PBE-US pseudopotential and 1.7358 eV for the LDA-US pseudopotential results. For the hexagonal structure has a direct bandgap of 2.2981 eV for the pseudopotential PBE-(US+NC) and 2.9705 eV for the pseudopotential LDA-(US+NC) results. A hybridization between $Cd-p$ states and $Cs-p$ states for $CsCdCl_3$ states in the valence bonding region for both phases.

key words: Semiconductor Perovskite Chloride, $CsCdCl_3$, USPP, NCP.

Résumé

Nous présentons les études de premiers principes de $CsCdCl_3$ à structure cubique et hexagonale. Les propriétés structurales et électroniques du chlorure de pérovskite semi-conducteur $CsCdCl_3$ ont été étudiées en utilisant l'onde plane pseudo-potentielle (PP-PW) dans une onde plane pseudopotentiels ultra-doux ou ultra-soft (USPP) et les pseudopotentiels à norme conservée (NCP). L'étude a été mise en œuvre à la fois dans l'approximation de la densité locale (LDA) et dans l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Le paramètre du réseau GGA / LDA calculé pour les deux phases : la phase cubique $C-CsCdCl_3$ et la phase hexagonale $H-CsCdCl_3$ sont en parfait accord avec les données expérimentales et théoriques. La structure de bandes d'énergie montre que $C-CsCdCl_3$ est un semi-conducteur à bande interdite indirecte R- Γ , tandis que $H-CsCdCl_3$ semble montrer une bande interdite directe Γ qui sépare les bandes de valence des bandes de conduction. La structure cubique a une bande interdite indirecte de 1.7941 eV pour le pseudopotentiel PBE-US et 1.7358 eV pour les résultats des pseudopotentiels LDA-US. Pour la structure hexagonale a une bande interdite directe de 2.2981 eV pour le pseudopotentiel PBE-(US+NC) et de 2.9705

eV pour les résultats des pseudopotentiels LDA-(US+NC). Une hybridation entre les états $Cd-p$ et les états $Cs-p$ pour les états $CsCdCl_3$ dans la région de liaison de valence pour les deux phases.

Mots clés : Chlorure de Pérovskite Semi-conducteur, $CsCdCl_3$, USPP, NCPP.

ملخص

هذا العمل يتمثل في دراسة المبادئ الأولى من أجل $CsCdCl_3$ ذو البنية المكعبة والسداسية، حيث نقوم بدراسة الخواص البنيوية والالكترونية لأنصاف النواقل المتمثل في كلوريد البيروفسكايت $CsCdCl_3$ باستعمال طريقة الأمواج المستوية والكمون شبه الزائف (PP-PW) ضمن الكمون شبه الزائف فائق النعومة (USPP) والكمون شبه الزائف مع معايير محفوظة (NCPP). تم تنفيذ هذه الدراسة في كل من تقريب كثافة الموضع (LDA) وكذلك تقريب التدرج المعمم (GGA).

ثابت الشبكة GGA / LDA المحسوب في كلتا الطورين: الطور المكعب $C-CsCdCl_3$ و الطور السداسي $H-CsCdCl_3$ في توافق تام مع البيانات التجريبية و النظرية. تظهر عصابات الطاقة ان $C-CsCdCl_3$ عبارة عن شبه ناقل ذو فاصل طاقي غير مباشر $\Gamma-R$ بينما $H-CsCdCl_3$ يظهر فاصل طاقي مباشر Γ يفصل بين عصابات التكافؤ وعصابات النقل. يحتوي الهيكل المكعب على فاصل طاقي غير مباشر يبلغ 1.7941 eV من أجل الكمون شبه الزائف PBE-US و 1.7358 eV من أجل الكمون شبه الزائف الناتج LDA-US. يحتوي الهيكل السداسي فاصل طاقي مباشر يساوي 2.2981 eV للكمون شبه الزائف PBE-(US+NC) و 2.9705 eV للكمون شبه الزائف الناتج LDA-(US+NC). التهجين بين الحالات $Cd-p$ والحالات $Cs-p$ من أجل حالات $CsCdCl_3$ في منطقة رابطة التكافؤ لكلا الطورين.

الكلمات المفتاحية: انصاف النواقل كلوريد البيروفسكايت، $CsCdCl_3$ ، USPP ، NCPP