

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

Université de 08 Mai 1945-Guelma

**Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de
la Matière Département des Sciences de la Matière**

Mémoire de fin d'études

Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

BOUALLEG CHEYMA

**Etude des propriétés structurales électroniques et élastiques des
nouvelles pérovskites**

$\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$ et $\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$ ($y = 0, 1, 2$ et 3)

Sous la Direction de :

Dr. GOUS Mohammed Hadi

Septembre 2020



Dédicaces

Louange à « Allah » tout puissant qui m'a guidé tout au long de ma vie, qui m'a donné courage et patience pour surmonter tous les moments difficiles, qui m'a permis d'achever ce travail pour pouvoir le mettre entre vos mains aujourd'hui.

Je dédie le fruit de 18 ans de mes études surtout à :

Mes très chères parents, « mon père Salah, et ma mère Dalila », qui m'ont entourés de tout leur amour, leur tendresse, et pour leur soutien moral et matériel durant toutes les étapes de ma vie.

« Je vous remercie, mes parents »

A Mes frères surtout ALI et mes sœurs qui ont toujours été proches de moi pour m'aider

A toute ma famille Boualleg et Ben mars.

A Mon encadreur Dr. Mohammed Hadi GOUS, grâce à ses conseils et son suivi régulier, on a pu réaliser ce modeste travail.

Les mots ne suffisent pas pour te remercier.

A tous mes amis(es) avec lesquels(les) j'ai partagé des moments exceptionnels de joie et de bonheur. Sans oublier d'adresser mes remerciements les plus chaleureux à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin par le fruit de leurs Connaissances et de leurs savoirs pendant toute la durée de mon parcours instructif.

CHÉYMA BOUALLEG

Résumé

L'objectif de ce travail est de prédire les propriétés structurales, électroniques et élastiques des nouvelles halides pérovskites cubiques $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$, $\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$ où ($y = 0, 1, 2$ et 3), à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW) implémenté dans le code Wien2k. Avec l'approximation WC-GGA nous avons étudié les propriétés structurales et élastiques, en fait la substitution de l'atome de F (Cl) par l'atome de Cl (Br) dans CsCaF_3 (CsCaCl_3) augmente le paramètre de réseau et la compressibilité de ces pérovskites, toutes les pérovskites de l'étude sont mécaniquement stables et anisotropes. L'étude des propriétés électroniques avec l'approche TB-mBJ, a montré que nos pérovskites présentent des gaps indirects, les valeurs des gaps diminuent au fur et à mesure que la valeur de y augmente. Cette opération de substitution nous permet d'ajuster plusieurs paramètres selon l'application désignée.

Mots clés

Halides pérovskites, DFT, FP-LAPW, Wien2K

Abstract

The objective of this work is to predict the structural, electronic and elastic properties of the new cubic halide perovskites $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$, $\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$ where ($y = 0, 1, 2$ and 3), using the Density Functional Theory (DFT) and the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave method (FP-LAPW) implemented in the Wien2k code. With the WC-GGA approximation we have studied the structural and elastic properties, in fact the substitution of the atom of F (Cl) by the atom of Cl (Br) in CsCaF_3 (CsCaCl_3) increases the lattice parameter and the compressibility of these perovskites, all the perovskites of the study are mechanically stable and anisotropic. The study of electronic properties with the TB-mBJ approach, showed that our perovskites present indirect gaps, the values of the gaps decrease as the value of y increases. This substitution operation allows us to adjust several parameters depending on the designated application.

Keywords

Perovskite halides, DFT, FP-LAPW, Wien2K

ملخص

الهدف من هذا الدراسة هو التنبؤ بالخصائص الهيكلية، الإلكترونية و المرونية لهاليدات البيروفسكايت المكعبة الجديدة $CsCaCl_{3-y}Br_y$ و $CsCaF_{3-y}Cl_y$ حي ($y = 0, 1, 2$ et 3) باستعمال دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) و طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP-LAPW) المجسدة في البرنامج Wien2k . بتقريب WC-GGA، درسنا الخصائص الهيكلية و المرونية ، في الواقع ، يؤدي استبدال ذرة F (Cl) بذرة Cl (Br) في $CsCaF_3$ ($CsCaCl_3$) إلى زيادة معامل الشبكة و انضغاطية هذه البيروفسكايت ، جميع البيروفسكايت في الدراسة مستقر ميكانيكياً و متباينة. أظهرت دراسة الخصائص الإلكترونية باستخدام TB-mBJ أن هذه البيروفسكايت لديها نطاق محظور غير مباشر، حيث تنخفض قيم الفجوات مع زيادة قيمة y . تتيح لنا عملية الاستبدال هذه ضبط العديد من الخصائص وفقاً للتطبيق المعين.

الكلمات الدالة

هاليدات البيروفسكايت ، DFT ، FP-LAPW ، Wien2K

SOMMAIRE

Introduction générale	7
Références	9
Chapitre I :	10
Généralités sur les pérovskites	10
I. 1. Description de la structure pérovskite	11
I. 1. 1. Structure cristalline	11
I. 1. 2. CONDITION DE STABILITE D'UNE STRUCTURE PEROVSKITE	11
I. 3. applications actuelles des pérovskites	12
1. 3. 1. Cellule photovoltaïque à pérovskite	12
1. 3. 2. Les diodes a pérovskite	13
1. 3. 3. pérovskites pour lutter contre le cancer.....	14
Références	15
Chapitre II :	16
Théories et Méthodes de Calcul	16
Introduction :	17
II. 1. Equation de Schrödinger :	17
II. 2. Approximation de Born-Oppenheimer :(en 1926)	17
II. 3. Approximation de Hartree-Fock :	18
II. 3. 1. L'idée de Hartree 1928 :	18
II. 4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	19
II. 4. 1. Théorème de Hohenberg et Kohn :	19
II. 4. 1. 1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :	19
II. 4. 1. 2. DEUXIEME théorème de Hohenberg-Kohn :	19
II. 4. 2. Equations de Kohn-Sham :	20
II. 4. 3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :	21
II. 4. 3. 1. Approximation de la densité locale (LDA) :	21
II. 4. 3. 2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :	22
II. 4. 3. 3. Approche TB-mBJ : [2]	22
II. 5. Méthode des ondes planes augmentées APW :	23
II. 6. Méthode LAPW :	25
II. 7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :	26
II. 8. Code Wien2k :	27
II. 8. 1. La structure du code WIEN2K :	27
II. 8. 1. 1. L'initialisation :	27

II. 8. 1. 2. Le cycle auto cohérent (SCF) :.....	28
II. 8. 1. 3 Le calcul des propriétés :	28
Références	29
Chapitre III : Résultats et discussions	30
Introduction	31
III. 1. Détail de calcul	31
III. 2. Les propriétés structurales.....	31
III. 3. Propriétés électroniques :	40
III. 3. 1. structures de bandes électronique :	40
III. 3. 2. DENSITES DES ETATS ELECTRONIQUES :	45
III. 4. Propriétés élastiques :	51
Références	58
CONCLUSION GENERALE.....	59

INTRODUCTION GENERALE

La pérovskite a été décrite pour la première fois en 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski qui est un minéralogiste russe. Initialement elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant un même arrangement atomique ABX_3 , où A est le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion, ce dernier peut être oxyde, fluorure et dans quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydruure [1].

En général, il existe deux types de pérovskites, les pérovskites oxydes dont leur formule chimique est ABO_3 et les pérovskites halogénures dont leur formule chimique est ABX_3 (X = anion halogène).

Les pérovskites sont très utilisées dans la technologie pour leurs ferroélectricités [2, 3], leurs semi-conductivités [4], leurs activités catalytiques [5] et leurs thermoélectricités [6, 7], elles sont aussi utiles pour : lutter contre le cancer, les diodes, les mémoires à accès sélectives et dynamiques, les céramiques transparentes ainsi que les cellules photovoltaïques.

Motivés par les recherches récentes sur ce type de matériaux nous allons prédire les propriétés structurales, élastiques et électroniques des nouvelles pérovskites $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$, $\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$ pour ($y = 0, 1, 2$ et 3).

L'objectif de notre travail est l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des nouveaux pérovskites cubiques $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$, $\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$ pour ($y = 0, 1, 2$ et 3). Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel complet FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k.

Notre mémoire est organisé comme suit :

- Le premier chapitre revient sur une présentation générale des pérovskites de type ABX_3 de leurs structures cristallines et électroniques, les conditions de stabilité d'une structure pérovskite, les classes des pérovskites ainsi que leurs propriétés physiques et leurs applications.

- Le deuxième chapitre contient une description de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) ainsi que la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel complet FP-LAPW et enfin le code Wien2k.
- Le troisième chapitre sera consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus des différentes propriétés structurales, élastiques et électroniques des pérovskites $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$, $\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$ ($y = 0, 1, 2$ et 3).
- Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale.

Références

- [1] V.M. Goldschmidt, *matemot Naturuid, Klass* , N°2 (1926)
- [2] J.G.Bednorz,K.A.Muller,*Phys.Rev.Lett* 52(1984)2289
- [3] C.B.Samantaray,H.Sim,H.Hwang,*physicas B*351 (2004)158
- [4] H.P.R.Fredrikse,W.R.Thurber.W.R.Hosler;*phys.Rev.*134(1964)A442
- [5] C.S.Koonce,M.L.Cohen,J.F.Schooley,W.R.Hosler,E.R.Pfeiffer,*phys,Rev.*163(1967)380
- [6] V.E.Henrich,*Rep;Prog.phys.*48(1985)1481
- [7] EMPA Dubendorf/St.Gall/Thoune,7septembre2005.

CHAPITRE I :
GENERALITES SUR LES
PEROVSKITES

I. 1. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE PEROVSKITE

I. 1. 1. STRUCTURE CRISTALLINE

Les pérovskites de l'étude sont de formule ABX_3 elles se cristallisent dans une structure cubique : A étant un cation de grand rayon ionique occupant la position (0, 0, 0), il est entouré par douze anions, B est aussi un cation mais de rayon ionique inférieur à celui de A se trouvant au centre du cube, occupant la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et entouré par six anions, pour l'anion X il peut être oxygène, fluorure, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure, il se trouve au milieu de chaque face, occupant la position $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et entouré par 4 cations de type A et 2 de type B, comme il est montré dans la figure I-1.

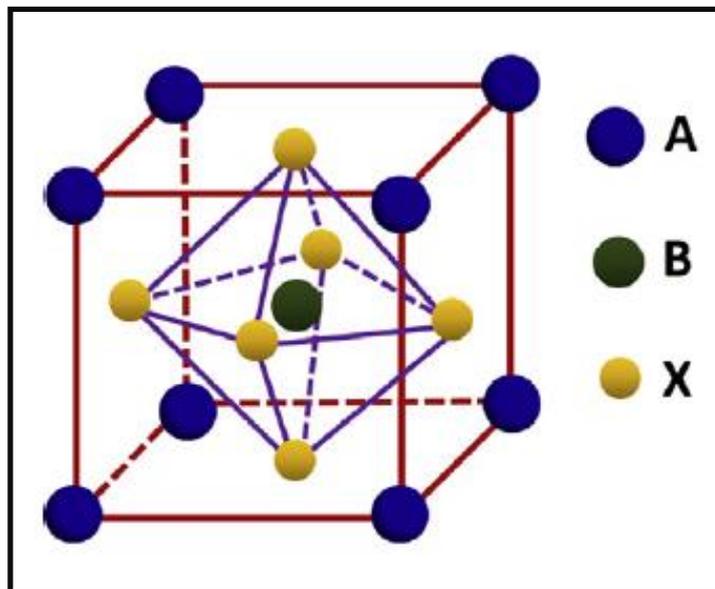


Figure I-1 : Structure cristalline de la pérovskite ABX_3

I. 1. 2. CONDITION DE STABILITE D'UNE STRUCTURE PEROVSKITE

Le facteur de tolérance (facteur de Goldschmidt) noté τ est un critère de stabilité important de la structure pérovskite, ce facteur peut être calculer par la formule suivante :

$$\tau = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad \text{I - 1}$$

Où :

r_A , r_B et r_X sont les rayons des cations A et B et de l'anion X respectivement. La symétrie change selon la valeur de τ , comme l'indique le tableau I-1.

Tableau I-1 : Différentes symétries adoptées par la structure pérovskite en fonction du facteur de tolérance [1].

τ	Symétrie observée
$\tau < 0.85$	Fluorine ou hexagonale
$0.85 < \tau < 0.9$	Orthorhombique
$0.9 < \tau < 1$	Rhomboédrique
$\tau = 1$	Cubique
$1 < \tau < 1.06$	Hexagonale

I. 3. APPLICATIONS ACTUELLES DES PEROVSKITES

Les pérovskites jouent un rôle très important dans la technologie, elles transforment la pression mécanique en électricité (piézo-électricité), elles sont supraconductrices à des températures très élevées, elles accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et elles sont aussi très utilisées dans les cellules photovoltaïques.

1. 3. 1. CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE A PEROVSKITE

Une cellule photovoltaïque conventionnelle est constituée de plusieurs couches superposées dans lesquelles le silicium joue le rôle de capteur et d'émetteur. Dans une cellule à silicium-pérovskite, on superpose deux sous-cellules, la sous-cellule supérieure à pérovskite semi-transparente absorbe les photons de fréquences relativement élevées tout en laissant passer les rayonnements de plus faible énergie, tandis que, dans la cellule inférieure, le silicium absorbe les photons résiduels et récupère l'énergie de ces photons. Le couplage des deux cellules a considérablement amélioré leur rendement.[2]

En 2012, le chimiste suisse Michael Grätzel a l'idée d'intégrer d'une façon originale des pérovskites dans un type de cellules photovoltaïques qu'il a inventé vingt ans plus tôt, et dans lequel le dioxyde de titane remplace avec un fort avantage ; en termes de coût et de simplicité de fabrication ; le silicium habituellement utilisé. En effet, le silicium des cellules photovoltaïques doit être purifié par un procédé fort coûteux. Le rendement de ces cellules restait deux fois inférieur à celui des cellules au silicium. Les travaux des équipes de M. Grätzel à Lausanne et d'Henry Snaith à Oxford déclenchent une série d'études qui démontrent que le rendement des cellules de Grätzel est considérablement amélioré par cette utilisation de pérovskites, mais ces nouvelles cellules solaires ont un défaut important : elles se dégradent rapidement et irréversiblement sous la lumière du soleil. Des recherches se poursuivent dans de nombreux laboratoires pour vaincre cet obstacle et obtenir un matériau stable, par exemple en encapsulant les cellules. Pour améliorer leurs caractéristiques, il faut bien comprendre les mécanismes physiques sous-jacents au comportement particulier des électrons dans les matériaux considérés.

On envisage aussi l'intégration monolithique d'une couche de pérovskite sur une cellule en silicium. Pour profiter de la complémentarité des deux techniques car les pérovskites absorbent mieux les radiations bleues et le silicium absorbe mieux la partie rouge et infrarouge du spectre solaire.[3]

1. 3. 2. LES DIODES A PEROVSKITE

On retrouve également les structures pérovskites dans les recherches destinées au domaine des diodes électroluminescentes (LED) qui vise à produire des dispositifs bon marché, de brillance et de pureté de couleurs aussi élevées que possible, à partir de divers matériaux, le plus souvent à base de silicium. Les diodes qui utilisent des pérovskites hybrides se sont révélées plusieurs dizaines de fois plus efficaces que les semi-conducteurs classiques.

Ces pérovskites sont issues des halogénures organométalliques, formés de plomb et d'ions carbonés et halogénés, qui sont solubles dans des solvants ordinaires et qui se cristallisent par séchage selon un processus simple. La fine couche cristalline préparée sur un substrat a de bonnes propriétés semi-conductrices pour permettre le processus d'émission lumineuse à une fréquence, donc avec une couleur, qu'on peut accorder à volonté.

Sa production ne nécessite ni chauffage à haute température ni enceinte à ultravide et devrait donc pouvoir passer en quelques années au stade industriel, pour la fabrication d'écrans plats ou celle de lasers à diodes.[4]

1. 3. 3. PEROVSKITES POUR LUTTER CONTRE LE CANCER

D'autres pérovskites pourraient avoir un intérêt dans le domaine de la biomédecine. Ainsi, des nanoparticules composées de pérovskites (BiFeO_3 ou KNbO_3 , par exemple) devraient pouvoir se lier spécifiquement aux cellules cancéreuses et ainsi constituer une nouvelle piste thérapeutique, notamment dans le cas des cancers dits de surface comme le cancer du col de l'utérus ou de l'œsophage par exemple [5].

REFERENCES

[1] K. Adaika (2015), synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.

[2] M. Lebid (2012), Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 , mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.

[3] <https://www.universalis.fr/media/DE161103/>

[4] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/perovskites/4-le-fort-rendement-des-cellules-photovoltaiques-a-perovskite/>

[5] <https://www.futura-sciences.com/planete/definitions/geologie-perovskite-4808/>

CHAPITRE II :
THEORIES ET METHODES DE
CALCUL

INTRODUCTION :

Les méthodes de premiers principes "ab initio" sont aujourd'hui un outil efficace pour prédire les différentes propriétés des matériaux, donc elles remplacent à une certaine mesure les expériences très coûteuses.

Dans ce chapitre nous allons présenter l'une des méthodes qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), c'est la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec un potentiel complet (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave : FP-LAPW).

II. 1. EQUATION DE SCHRÖDINGER :

La détermination de l'état fondamental d'un solide constitué par M noyaux et N électrons en interaction nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\mathbf{H} \Psi = \mathbf{E} \Psi \quad \text{II.1}$$

Dont, E est l'énergie totale du système, H l'Hamiltonien et Ψ est fonction d'onde.

L'hamiltonien est la somme de cinq termes deux termes relatifs à l'énergie cinétique des électrons T_e , l'énergie cinétique des noyaux T_n , les autres termes relatifs à l'énergie d'interaction coulombienne attractive noyau-électron V_{n-e} , l'énergie d'interaction coulombienne répulsive électron-électron V_{e-e} et l'énergie d'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau V_{n-n} .

$$\mathbf{H} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{nn} + V_{en} \quad \text{II.2}$$

Des approximations ont été mises au point afin de résoudre cette équation, dont la première approximation est celle de Born et Oppenheimer.

II. 2. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER :(EN 1926)

L'approximation de Born et Oppenheimer consiste à séparer les mouvements des noyaux de celui des électrons du fait que le mouvement des électrons est plus rapide que celui des noyaux, donc les noyaux sont immobiles vis-à-vis les électrons donc $T_n = 0$ et $V_{n-n} =$ constante. Donc, on a un nouveau hamiltonien dit électronique au lieu d'un hamiltonien complet :

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{en} \quad \text{II.3}$$

Alors, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit sous la forme :

$$\mathbf{H}_e \Psi_e = \mathbf{E}_e \Psi_e \quad \text{II.4}$$

Le terme de répulsion électronique \mathbf{V}_{ee} empêche la résolution analytique au-delà de quelques électrons, elle est difficile à résoudre pour un problème de N corps.

II. 3. APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK :

II. 3. 1. L'IDEE DE HARTREE 1928 :

Le N^{ième} électron est traité comme une charge ponctuelle dans le champ de tous les autres électrons. Chaque électron se déplace dans un potentiel effectif qui s'appelle aussi le potentiel de Hartree, dans cette approximation la fonction d'onde décrite comme le produit des fonctions d'onde individuelles à un électron, sont appelées orbitales moléculaires.

$$\varphi_e = \prod_{i=1}^n \phi_i = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \phi_3 \dots \phi_n \quad \text{II.5}$$

Alors l'hamiltonien \mathbf{H}_e est remplacé par un hamiltonien effectif, séparable en une somme d'hamiltoniens électroniques \mathbf{H}_i

$$\mathbf{H}_e = \sum_{i=1}^n \mathbf{H}_i = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_3 + \dots + \mathbf{H}_n \quad \text{II.6}$$

Dans cette approximation les électrons ne sont pas indiscernables et la fonction d'onde n'est pas antisymétrique alors que le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte, pour résoudre ce problème, **Fock** a exprimé la relation de Hartree à l'aide d'un déterminant de Slater, à ce stade la fonction d'onde électronique φ_e devient :

$$\varphi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1 \phi_2 \phi_n & & \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_1 \phi_2 \phi_n & & \end{bmatrix} \quad \text{II.7}$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: La constante de normalisation.

II. 4. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) :

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité on utilise la densité électronique comme variable de base au lieu de la fonction d'onde. La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et les équations de Kohn-Sham.

II. 4. 1. THEOREMES DE HOHENBERG ET KOHN :

II. 4. 1. 1. PREMIER THEOREME DE HOHENBERG-KOHN :

Enoncé « pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ [1].

Ce théorème montre que l'énergie totale d'un gaz d'électron est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$.

$$E = E[\rho] \quad \text{II.8}$$

II. 4. 1. 2. DEUXIEME THEOREME DE HOHENBERG-KOHN :

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand la densité électronique $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

$$E_{min}[\rho] = E[\rho_0] \quad \text{II.9}$$

$$E[\rho] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle \quad \text{II.10}$$

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) d(r) \quad \text{II.11}$$

La fonctionnelle d'énergie totale est donnée par :

$$E[\rho] = F_{HK} + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad \text{II.12}$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad \text{II.13}$$

Où $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, elle contient l'énergie cinétique T et l'énergie potentielle dues à l'interaction électron-électron E_{ee} .

II. 4. 2. EQUATIONS DE KOHN-SHAM :

Kohn et Sham remplacent le système de N électrons interagissant dans un potentiel externe par un système fictif à N électrons sans interaction supposé avoir la même densité électronique que le véritable système en interaction, comme le montre la figure II-1.

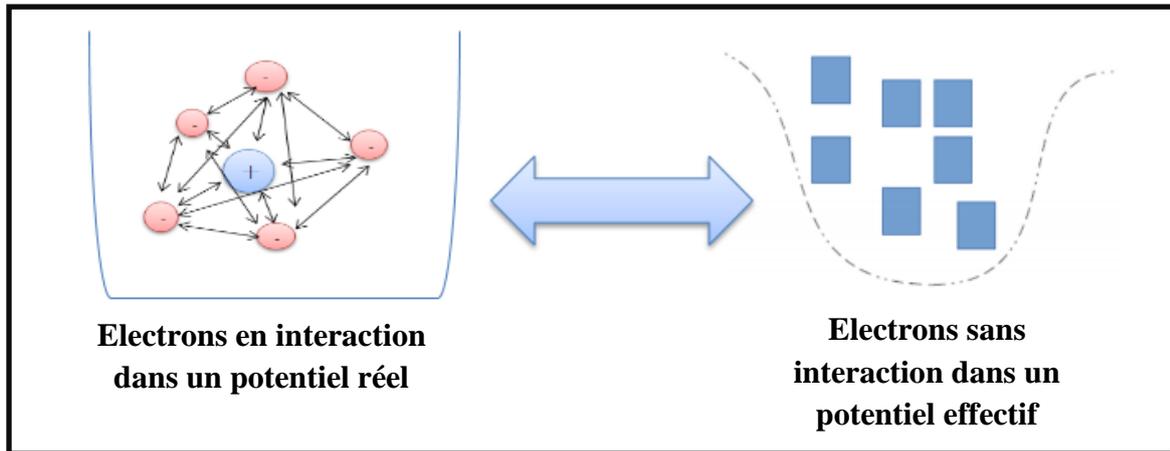


Figure II-1 : Electrons en interaction dans un potentiel réel et Electrons sans interaction dans un potentiel effectif.

La fonctionnelle $E(\rho)$ a la forme :

$$\mathbf{E}(\rho) = \mathbf{T}_s(\rho) + \mathbf{E}_H(\rho) + \mathbf{E}_{xc}(\rho) + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad \text{II.14}$$

Avec : $\mathbf{T}_s(\rho)$: L'énergie cinétique du système d'électrons non-interagissant.

$\mathbf{E}_H(\rho)$: Terme de Hartree, l'interaction Coulombienne classique.

$\mathbf{E}_{xc}(\rho)$: L'énergie d'échange et de corrélation, donnée par :

$$\mathbf{E}_{xc}(\rho) = [\mathbf{T}(\rho) + \mathbf{T}_s(\rho)] + [\mathbf{E}_{\text{éé}}(\rho) - \mathbf{E}_H(\rho)] \quad \text{II.15}$$

A ce stade, Kohn et Sham fournissent trois équations :

La première est l'équation effective d'une particule :

$$\left\{ -\frac{1}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad \text{II.16}$$

Avec :

Les orbitales ϕ_i sont appelées les orbitales KS

ε_i : Sont les énergies des orbitales KS

La seconde équation représente le potentiel effectif :

$$\mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{H}}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad \text{II.17}$$

Où:

$V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$: Potentiel d'échange-corrélation.

La troisième équation représente la densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^1 |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{II.18}$$

Maintenant, il ne reste que la connaissance de l'énergie $E_{\text{xc}}[\rho]$ et le potentiel $V_{\text{xc}}[\rho]$ d'échange et de corrélation car si ces deux termes sont connus, la résolution des équations de Kohn et Sham devient possible, elle se fait d'une manière itérative, commençant par une densité électronique initiale notée (ρ_i^{in}) , nous pouvons obtenir le potentiel ($V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$), On résoud l'équation de Kohn-Sham II. 18, puis on calcule une nouvelle densité notée (ρ_i^{out}) , si cette dernière se diffère de (ρ_i^{in}) les deux densités $\rho_i^{\text{in}} \rho_i^{\text{out}}$ sont mixées et une nouvelle densité (ρ_{i+1}^{in}) est obtenue comme suit :[2]

$$(\rho_{i+1}^{\text{in}}) = \alpha \rho_i^{\text{out}} + (1 - \alpha) (\rho_i^{\text{in}}) \quad \text{II.19}$$

Dont, (i) représente l'ⁱème itération, tandis que (α) est un paramètre de mixage. Ceci est répété jusqu'à la convergence.

II. 4. 3. LA FONCTIONNELLE D'ÉCHANGE-CORRÉLATION :

II. 4. 3. 1. APPROXIMATION DE LA DENSITÉ LOCALE (LDA) :

L'approximation de la densité locale consiste à considérer que les termes d'échange - corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$. C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad \text{II.20}$$

Où $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\mathbf{r})$.

$$\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x^{hom}[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{hom}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.21}$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{II.22}$$

Pour traiter des systèmes magnétiques la densité sera donc exprimée en fonction de spin up et down, la formule de l'énergie d'échange-corrélation devient :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad \text{II.23}$$

L'LDA peut être formulée de manière plus générale prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation **LSDA** (Local Spin Density Approximation) donne une sous-estimation systématique des paramètres de maille et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs.

II. 4. 3. 2. APPROXIMATION DU GRADIENT GENERALISE (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé exprime l'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité d'électron $\rho(\mathbf{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad \text{II.24}$$

Avec :

$\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$: La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$.

II. 4. 3. 3. APPROCHE TB-MBJ : [2]

Comme il est connu, les approximations LDA et GGA sous-estiment beaucoup l'énergie du Gap surtout pour le cas des semi-conducteurs ; bien évidemment il existe d'autres méthodes qui fournissent des résultats plus proches de ceux détenus expérimentalement comme les fonctionnelles hybrides et la méthode GW ; mais malheureusement ces dernières, sont plus coûteuses.

Pour améliorer les résultats prédits, en 2006 Becke et Johnson ont combiné leur propre potentiel d'échange, noté BJ, au potentiel de corrélation de la LDA. Donnant naissance à une nouvelle approche nommée BJ-LDA.

En 2007 Tran et Blaha ont étudié une série de matériaux avec l'approche nommée BJ-LDA, mais les résultats trouvés n'étaient pas convaincants, l'énergie du gap est toujours sous-estimée.

Tran et Blaha, en se basant sur la BJ-LDA, ont amélioré les résultats prédits d'une façon appréciable en introduisant une modification au potentiel d'échange BJ qui devient mBJ (modified Becke Johnson) et qui est souvent désigné par TB, c'est-à-dire Tran et Blaha. Une grande amélioration des énergies du gap a été observée suite à l'utilisation de la mBJ-LDA.

Le potentiel mBJ-LDA est de la forme [3] :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad \text{II.25}$$

Le terme $V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$ représente le potentiel de Becker-Roussel (BR) [3] modélisant le potentiel coulombien créé par les trous d'échange, $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ est la densité électronique dépendante du spin, $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ représente la densité d'énergie cinétique et enfin, nous avons le paramètre c .

$$c = \alpha + \left(\beta \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} \right)^{1/2} \quad \text{II.26}$$

α et β sont des paramètres réglables (par défaut, leurs valeurs sont: $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023$ Bohr^{1/2}), tandis que V_{cell} est le volume de la cellule unitaire.

Finalement, nous proposons de décrire la méthode des ondes planes augmentées linéarisées et les différentes améliorations de cette méthode. Nous présenterons enfin une brève description du code WIEN2k.

II. 5. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES APW :

Cette méthode est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin, pour cela la cellule unitaire est divisée en deux types de régions comme le montre la figure II-2 :

Région 1 : Des sphères appelées « Muffin-Tin » de rayon R_α qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome, à l'intérieur desquelles le potentiel est à symétrie sphérique.

Région 2 : Une région interstitielle, représentant l'espace vide entre les sphères MT (Muffin-Tin), le potentiel est supposé constant, égal à sa valeur moyenne v_0 .

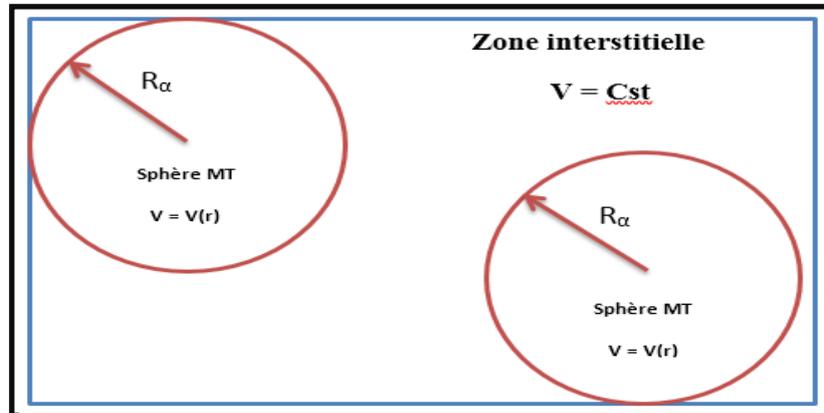


Figure II-2 : Division de la cellule unitaire en deux régions : région des sphères MT et région interstitielle.

Le potentiel Muffin-Tin est défini comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} v(r) & r > R_\alpha \\ \text{constant} & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.27}$$

En conséquence, les fonctions d'onde sont développées dans des bases différentes selon la région considérée :

- Solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT
- Ondes planes dans la région interstitielle

Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.28}$$

Où :

Ω : Le volume de la cellule.

C_G, A_{lm} : Les coefficients du développement harmonique sphériques

$Y_{lm}(\mathbf{r})$: Les harmoniques sphériques.

\mathbf{G} : Le vecteur de réseau réciproque dans la première zone du Brillouin.

\mathbf{K} : Le vecteur d'onde.

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II.29}$$

Où :

E_l : L'énergie de linéarisation.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère MT.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

$$A_{lm} = \frac{1}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad \text{II.30}$$

II. 6. METHODE LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(\mathbf{r}, E_l)$ $Y_{lm}(\mathbf{r})$ et leurs dérivés $U_l^*(\mathbf{r}, E_l) Y_{lm}(\mathbf{r})$ par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l^*(\mathbf{r}, E_l) = r U_l(\mathbf{r}, E_l) \quad \text{II.31}$$

Avec :

$$U_l^*(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial U_l(\mathbf{r}, E_l)}{\partial E} \right|_{E_l} \quad \text{II.32}$$

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

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+\mathbf{K})} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^*(r)) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.33}$$

Où :

A_{lm} : Sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : Sont des coefficients correspondants à la fonction U_l^* .

Les coefficients B_{lm} sont de même nature que A_{lm} .

*Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [4] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l^*(E, r) + \mathbf{O}((E - E_l)^2) \quad \text{II.34}$$

Où : $\mathbf{O}((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Alors les erreurs commises sur les fonctions d'onde et l'énergie de bande sont respectivement $(E - E_l)^2$, $(E - E_l)^4$

*Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l .

II. 7. AMELIORATION DE LA METHODE (FP-LAPW) :

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisqu'au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

II. 8. CODE WIEN2K :

II. 8. 1. LA STRUCTURE DU CODE WIEN2K :

Les méthodes ab initio permettent aujourd'hui de connaître les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et... de la matière étudiée, parmi ces méthodes ab initio on a la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), cette méthode est introduite dans le code Wien2k qui est développé par Blaha et ces collaborations [5].

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par C. Shell Script.

Le calcul se fait en trois étapes :

II. 8. 1. 1. L'INITIALISATION :

La création d'un nouveau fichier qui contient le paramètre de réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline, dite le fichier struct.

***NN :** Calcul les distances entre les plus proches voisins, pour vérifier le non chevauchement des sphères.

***LSTART :** Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

***SYMMETRY :** Génération et vérification des opérations de symétrie spatiale, détermination le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génération l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

***KGEN :** génère une maille K dans la zone de Brillouin.

***DSTART :** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II. 8. 1. 2. LE CYCLE AUTO COHERENT (SCF) :

Un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié les étapes de ce cycle sont :

***LAPW0** : Calcule le potentiel à partir de la densité calculée par LSTART.

***LAPW1** : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.

*** LAPW2** : Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

***LCORE** : Calcul les états du cœur et les densités.

***MIXER** : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

II. 8. 1. 3 LE CALCUL DES PROPRIETES :

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

***OPTIMISE** : Ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le Paramètre de réseau et le module de compressibilité.

*** LAPW5** : Ce programme génère la densité de charge.

***TETRA** : Ce programme détermine la densité d'état totale et partielle.

*** SPAGHETTI** : Ce programme calcul la structure de bandes.

***OPTIC** : Calcule les propriétés optiques.

Références

- [1] H. Zaari (2015), Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux : Cas de ZnTe, CdFe₂O₄ et MgB₂, Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
- [2] Mohammed Hadi GOUS(2018), Calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de MgS et des alliages demi-heuslerdemi-métalliques CoVTe et RuVTe. , Thèse de doctorat, Université 8 mai 1945 , Guelma.
- [3] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2014). WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2k 14.2.
- [4] L. F. Mattheiss, D. R. Hamann, Phys. Rev. B 33(1986)823.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, P. I Sorantin, S. B. Trickey, Compt. Phy. Commun, (WIEN).

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

INTRODUCTION

La simulation avec ses nombreuses méthodes joue un rôle très important dans la détermination des propriétés physiques des matériaux, dans notre étude nous avons choisi, la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k. L'objectif de cette étude est de prédire les propriétés structurales, électroniques et élastiques des nouveaux halides pérovskites cubiques $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$ et $\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$ ($y = 0, 1, 2$ et 3), pour $y = 0$ nous avons CsCaF_3 et CsCaCl_3 mais pour $y = 3$ nous avons CsCaBr_3 .

III. 1. DETAIL DE CALCUL

Afin de calculer les propriétés structurales, électroniques et élastiques des matériaux de l'étude $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$, $\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$ dont ($y = 0, 1, 2, 3$), nous avons utilisé le code Wien2k basé sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW). Les pérovskites CsCaF_3 , CsCaCl_3 et CsCaBr_3 ont une structure cubique de groupe spatial Pm3m (N° 221) où Cs est dans la position (0, 0, 0), Ca est dans la position (1/2,1/2,1/2) et X est dans la position (0,1/2,1/2). Pour les propriétés structurales et élastiques nous avons utilisé l'approximation WC-GGA, tandis que pour les propriétés électroniques nous avons utilisé TB-mBJ. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 9$ et en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à un moment angulaire $l_{\text{max}} = 12$ à l'intérieur des sphères. L'intégration de la zone de Brillouin est effectuée avec 2000 k points. Le procédé des itérations est répété jusqu'à ce que la différence d'énergie entre l'itération (i+1) et l'itération (i) est moins de 10^{-4} Ry.

III. 2. LES PROPRIETES STRUCTURALES

Pour calculer n'importe quelle propriété, structurale, électronique, élastique ou autre avec le code Wien2k on commence par la création du fichier (.struct), qui contient les éléments chimiques qui constituent notre matériau, les positions atomiques, le groupe spatial, les rayons muffin-tin et le paramètre du réseau.

Après la définition de la structure (les structures cristallines de nos matériaux sont représentées dans la figure III-1), on passe à l'étape d'initialisation du calcul qui consiste à : vérifier le chevauchement entre les atomes, déterminer la symétrie, fixer l'énergie de séparation

entre les états du cœur et les états de valence, ainsi que $R_{MT} K_{max}$, le nombre de points k et choisir l'approximation pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. [1]

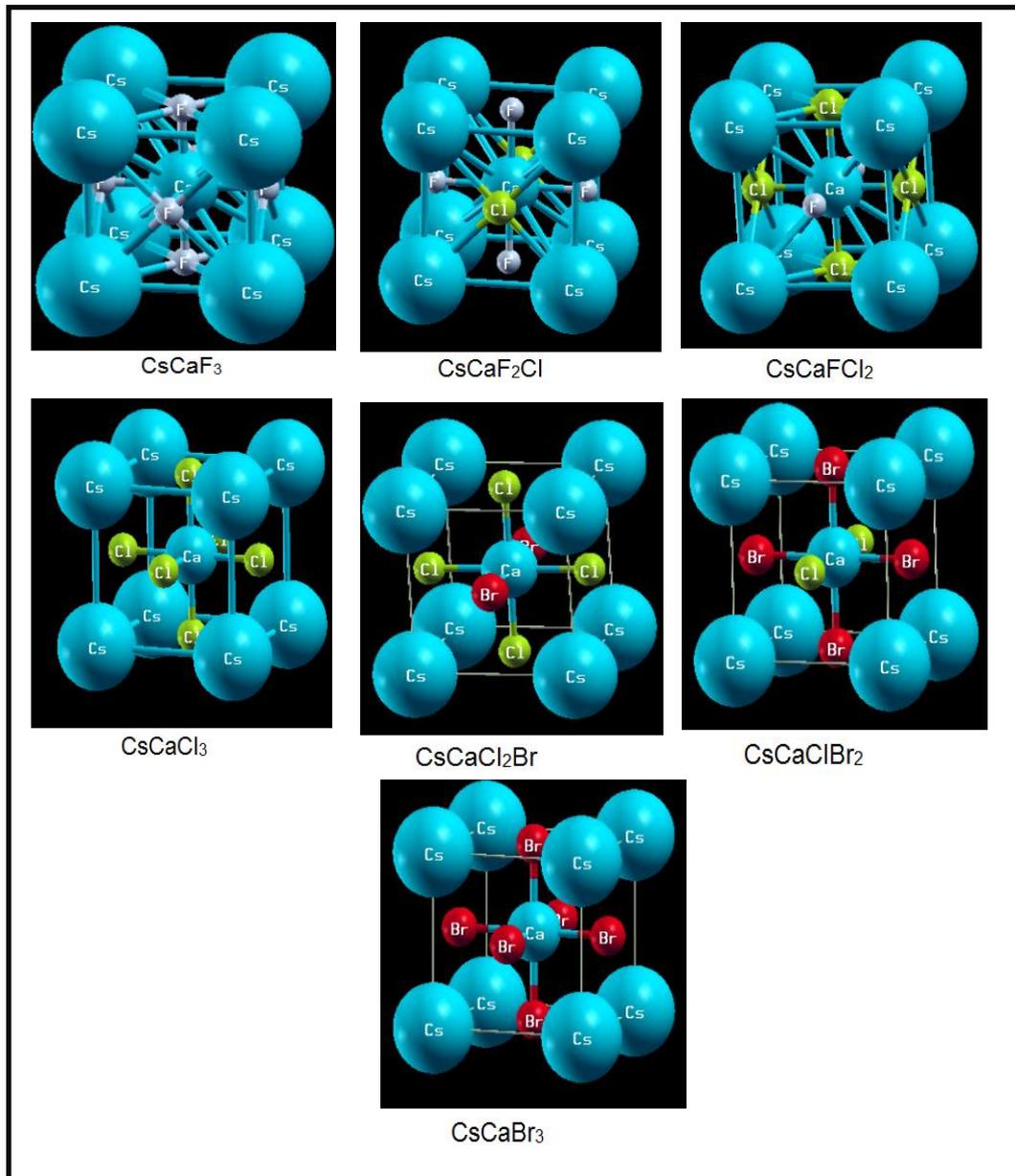


Figure III-1 : Structures cristallines d'halides pérovskites $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$, CsCaCl_{3-y}

($y = 0, 1, 2, 3$).

Après l'initialisation, on passe à l'optimisation structurale qui s'effectue en calculant l'énergie totale pour différents volumes, puis on détermine les propriétés structurales à savoir, le paramètre du réseau a et le module de compressibilité B à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan (3.1) :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad \text{III.1}$$

Où : E_0 : L'énergie de l'état fondamental

V_0 : Le volume à l'état fondamental

Le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad \text{III.2}$$

Les Figures III-2 et III-3 représentent les courbes de la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les pérovskites CsCaF₃, CsCaF₂Cl, CsCaFCl₂, CsCaCl₃, CsCaCl₂Br, CsCaClBr₂, CsCaBr₃.

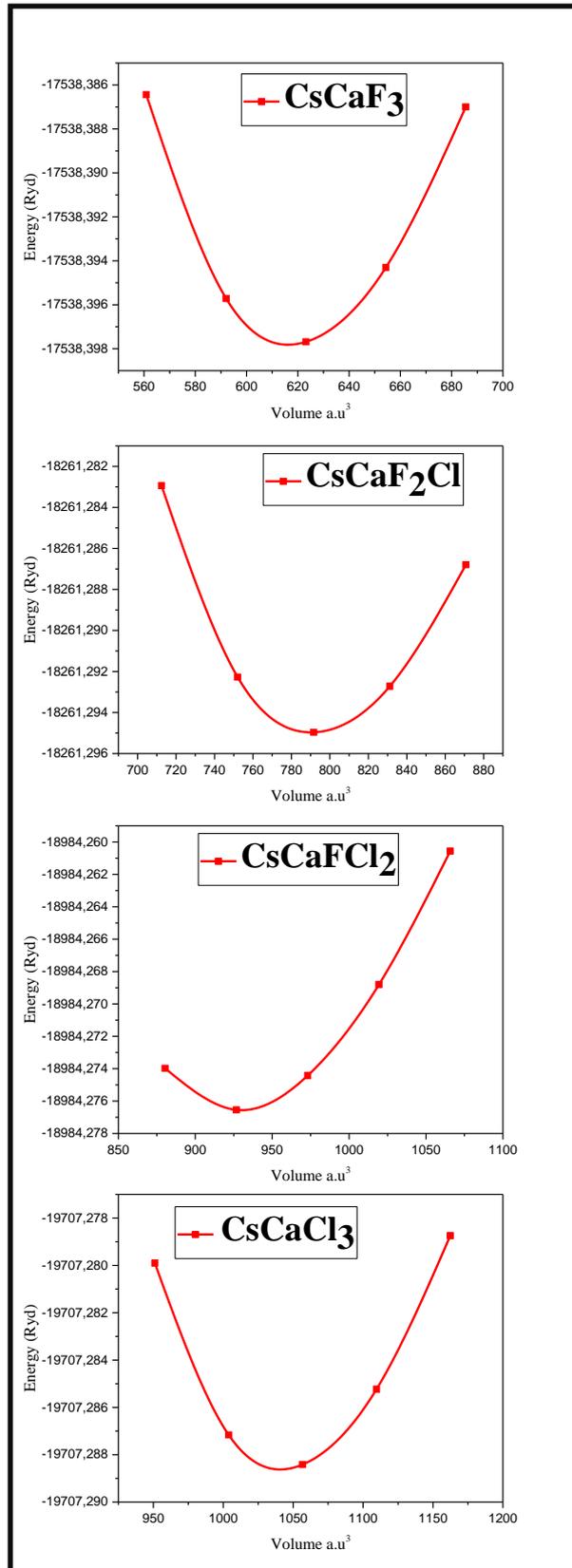


Figure III-2 : Variation d'énergie totale en fonction du volume pour CsCaF₃, CsCaF₂Cl, CsCaFCl₂ et CsCaCl₃.

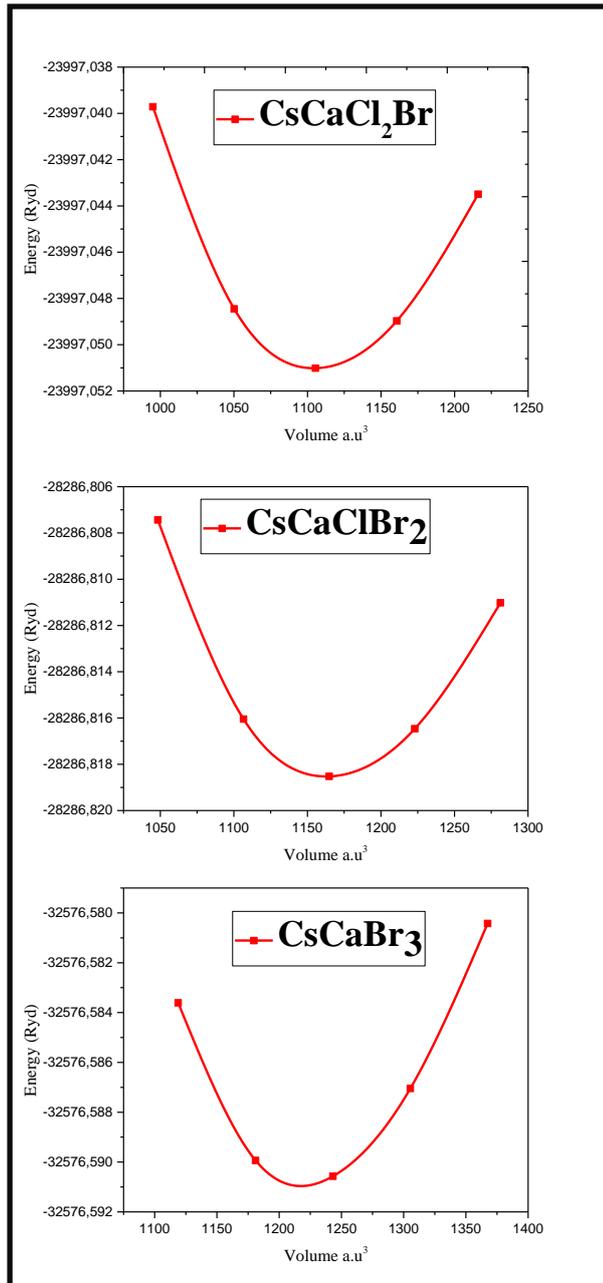


FIGURE III-3 : Variation d'énergie totale en fonction du volume pour CsCaCl₂Br, CsCaClBr₂ et CsCaBr₃.

Dans le tableau III-1, nous avons reporté les résultats du paramètre de réseau a et du module de compressibilité B ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature relatives aux pérovskites CsCaF₃, CsCaCl₃ et CsCaBr₃.

Tableau III-1 : Valeurs calculées du paramètre de réseau a et du module de compressibilité B , comparées aux résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Matériaux	a (\AA)		B (GPa)	
	Nos résultats	Autres résultats	Nos résultats	Autres résultats
CsCaF ₃	4.506	4.403 ^[b]	52.237	67.008 ^[b]
		4.579 ^[b]		50.929 ^[b]
		4.588 ^[c]		45.770 ^[c]
		4.52 ^[a] (Exp)		
CsCaF ₂ Cl	4.894	-	36.276	-
CsCaFCl ₂	5.159	-	29.573	-
CsCaCl ₃	5.366	5.37 ^[d]		32.897 ^[d]
		5.25 ^[d]	26.066	25.692 ^[d]
		5.474 ^[f]		23.640 ^[f]
		5.39 ^[e] (Exp)		
CsCaCl ₂ Br	5.472	-	24.142	-
CsCaClBr ₂	5.567	-	22.689	-
CsCaBr ₃	5.654	5.69 ^[i] (Exp)	21.508	

a : référence [2].

b : référence [3].

c : référence [4].

d : référence [5].

e : référence [6].

f : référence [7].

i : référence [8].

Les valeurs calculées des paramètres de réseau des pérovskites CsCaF_3 , CsCaCl_3 et CsCaBr_3 sont inférieures par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement de 0.3 %, 0.43 % et 0.6 %, respectivement. En général, nos valeurs sont en bon accord avec les valeurs mesurées expérimentalement ainsi que les autres calculées théoriquement disponibles dans la littérature.

D'après notre recherche bibliographique, il n'y a pas des mesures expérimentales des modules de compressibilités des pérovskites CsCaF_3 , CsCaCl_3 et CsCaBr_3 pour les comparer avec nos valeurs calculées théoriquement.

Nos valeurs calculées des paramètres de réseau et des modules de compressibilités des nouveaux pérovskites CsCaF_2Cl , CsCaFCl_2 , CsCaCl_2Br et CsCaClBr_2 peuvent être des références pour les prochaines études sur ces pérovskites, puisque aucune étude expérimentale ou théorique n'a été faite sur ces pérovskites.

D'après les figures III-4 et III-5 qui représentent la variation des paramètres de réseau et des modules de compressibilités en fonction de y pour les pérovskites $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$ et $\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$, on observe également que les paramètres du réseau augmentent et les modules de compressibilités diminuent, lorsque l'atome de F (Cl) est remplacé par l'atome de Cl (Br) dans CsCaF_3 (CsCaCl_3) pour obtenir $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$ ($\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$). Ce comportement est attribué au plus grand rayon ionique du Cl (Br) par rapport au rayon ionique du F (Cl).

Finalement, on note que la variation des paramètres du réseau et des modules de compressibilités en fonction de y pour les pérovskites $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$ et $\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$ est comparable à celles rapportée par d'autres chercheurs qui ont étudié $\text{CsPbCl}_{3-y}\text{I}_y$ ($y = 0, 1, 2, 3$) [9].

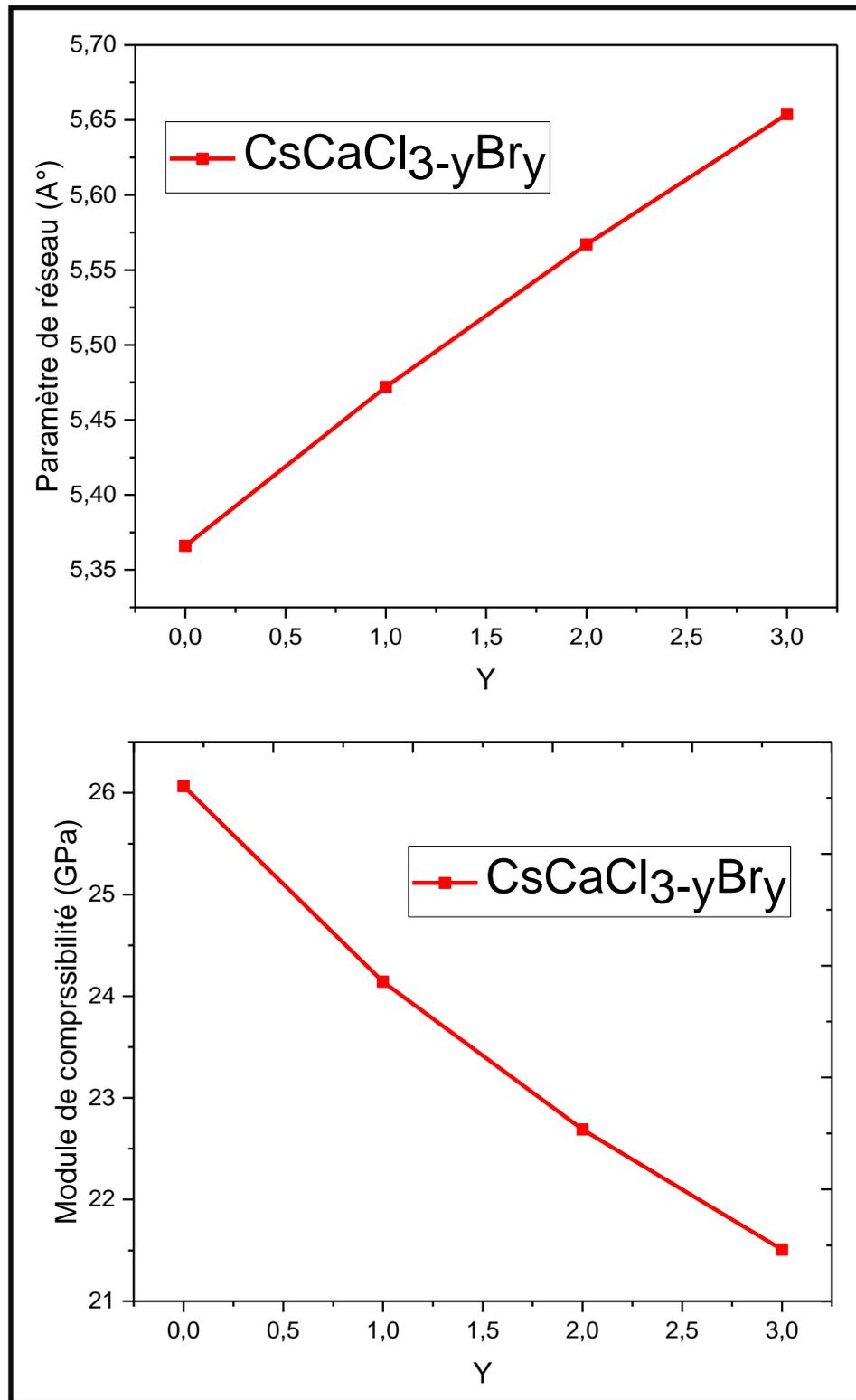


Figure III-4 : Variation du paramètre de réseau et du module de compressibilité en fonction de y pour $\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$.

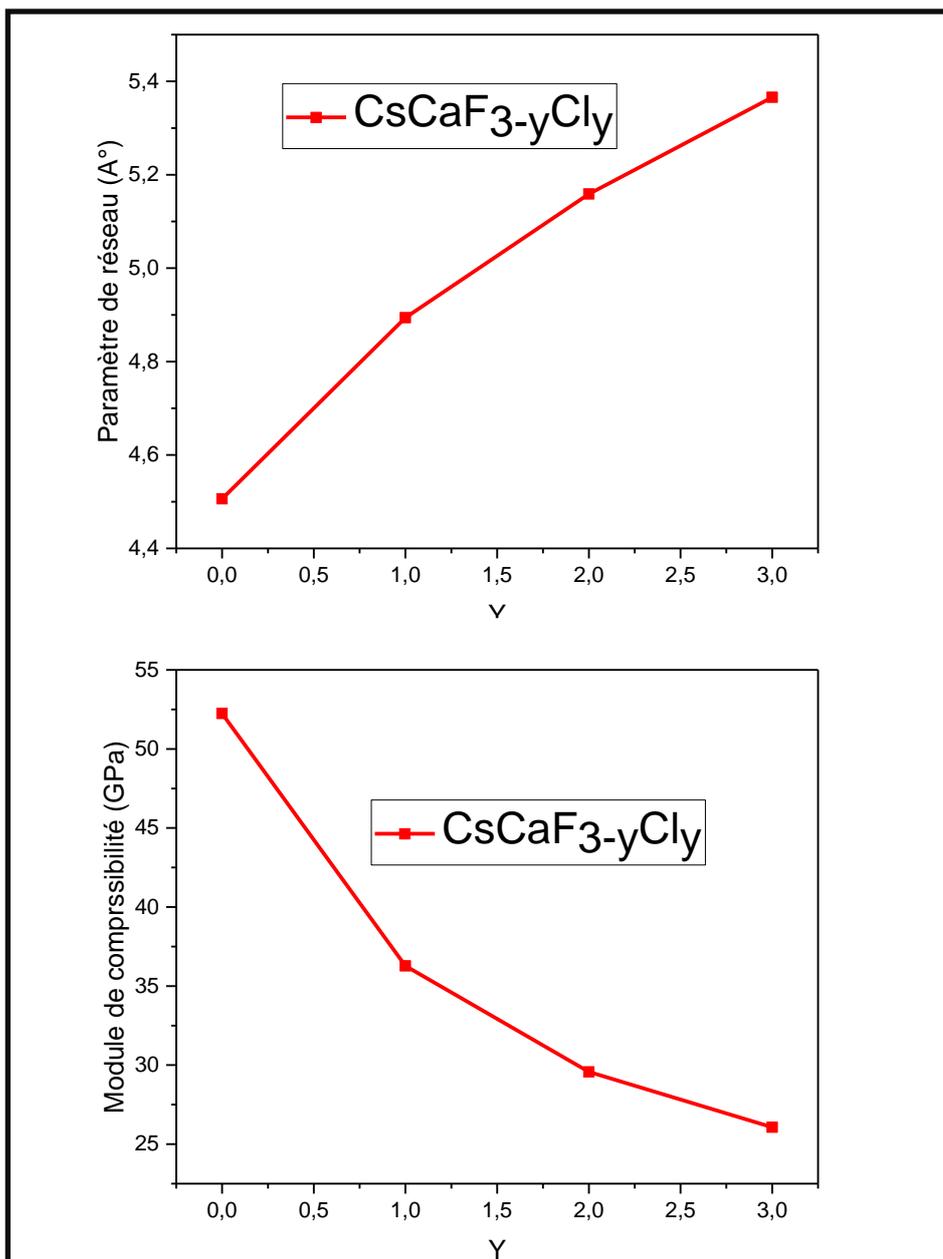


Figure III-5 : Variation du paramètre de réseau et du module de compressibilité en fonction de y pour $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$.

III. 3. PROPRIETES ELECTRONIQUES :

Afin de vérifier l'acceptabilité du $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$ et $\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$ ($y = 0, 1, 2, 3$) dans la fabrication des appareils microélectroniques et optoélectroniques, nous avons étudié leur comportement électronique à savoir, les structures de bandes, la valeur et la nature du gap et les densités d'états électroniques en utilisant WC-GGA et TB-mBJ.

III. 3. 1. STRUCTURES DE BANDES ELECTRONIQUE :

Selon leurs comportements électroniques, les matériaux peuvent être classés en trois catégories : conducteurs, isolants ou semi-conducteurs. La différence entre les trois catégories est due à la bande interdite (gap), ce qui est définie par la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence.

Dans les semi-conducteurs, on peut distinguer deux types de gap, si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même vecteur k dans la zone de Brillouin le gap est direct, dans le cas contraire le gap est indirect.

Les structures de bandes des $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$ et $\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$ ($y = 0, 1, 2, 3$) calculée avec WC-GGA et TB-mBJ susmentionnées sont représentées dans les figures III-6, III-7 et III-8, à partir desquelles on note que :

- Toutes les pérovskites étudiées ici présentent des gaps indirects, où les gaps de CsCaF_3 , CsCaF_2Cl , CsCaFCl_2 , CsCaCl_2Br , CsCaClBr_2 et CsCaBr_3 sont entre (R- Γ), mais, le gap de CsCaCl_3 est entre (M- Γ). Selon la littérature, les matériaux qui ont des gaps indirects restants conviendraient comme matériaux absorbants dans les cellules solaires. [10]
- Bien que les structures de bandes calculées avec TB-mBJ ont une topologie similaire à celles calculées avec WC-GGA, les bandes de conduction et de valence dans les structures de bandes calculer avec TB-mBJ se sont déplacées vers le haut et le bas respectivement, par rapport à ceux dans les structures de bandes calculer avec WC-GGA, il en résulte que TB-mBJ donne une bande interdite élargie.

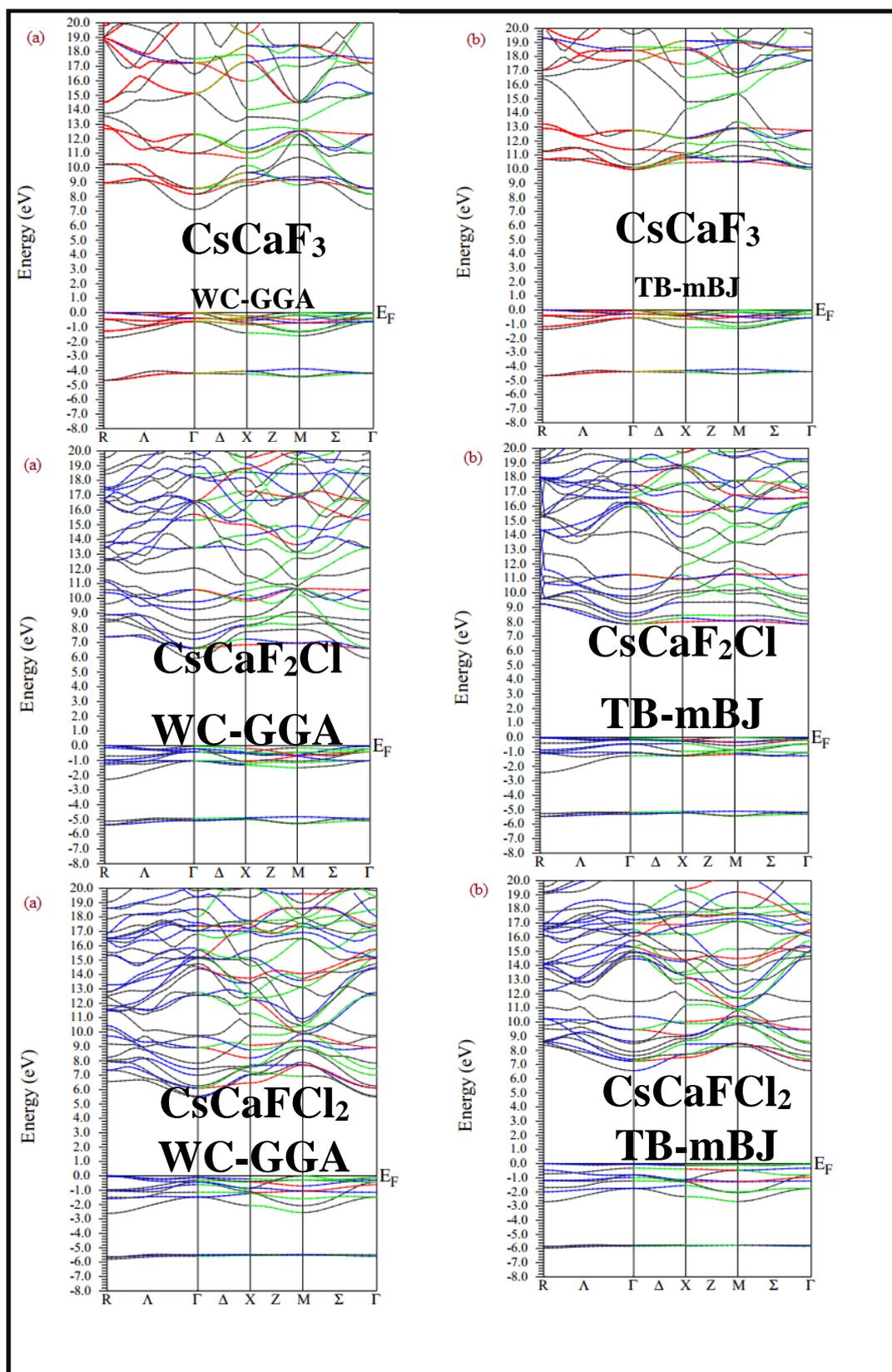


FIGURE III-6 : Structures de bandes d'énergies de CsCaF₃, CsCaF₂Cl et CsCaFCl₂ obtenus par WC-GGA (a) et TB-mBJ (b).

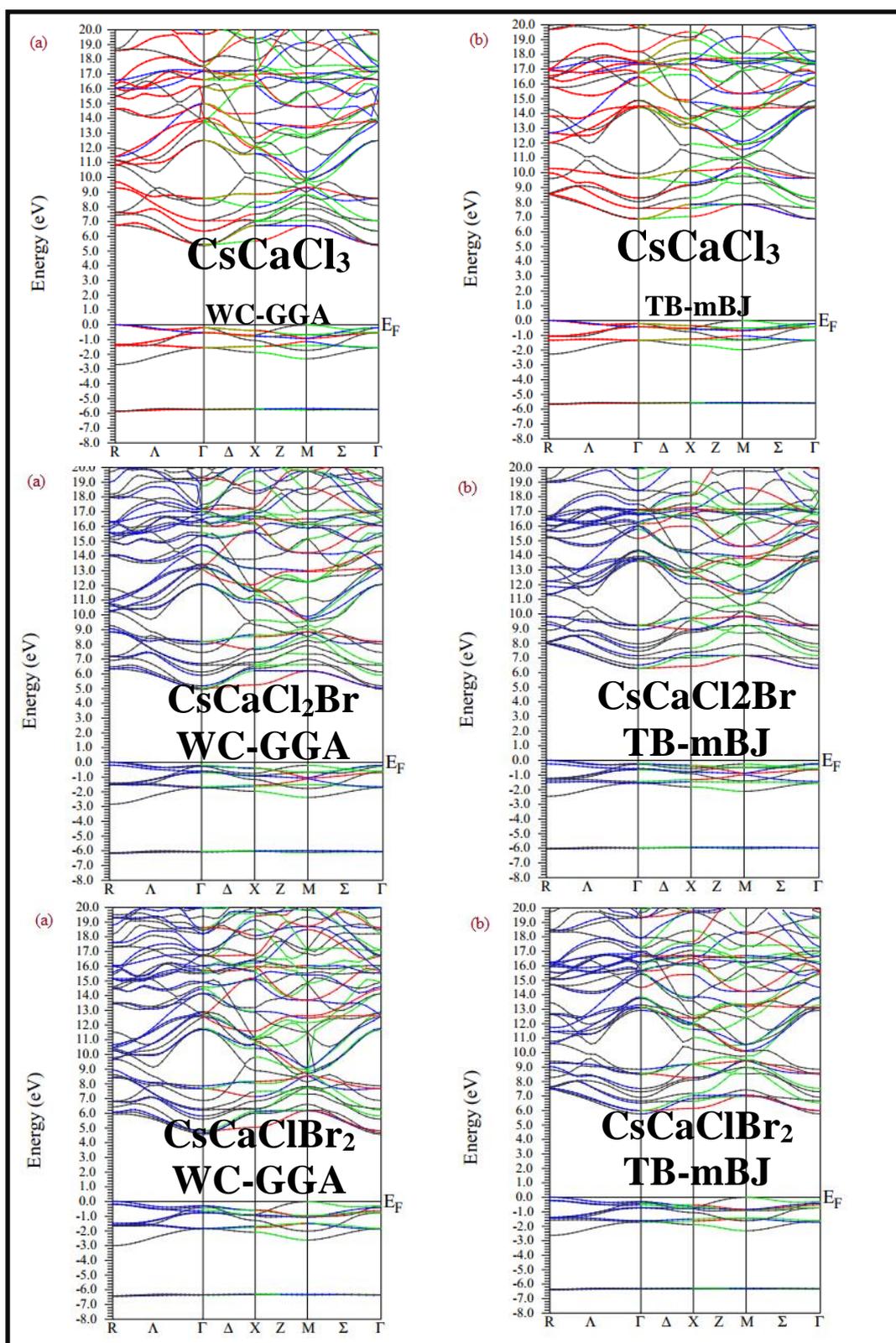


FIGURE III-7 : Structures de bandes d'énergies de CsCaCl_3 , CsCaCl_2Br et CsCaClBr_2 obtenues par WC-GGA (a) et TB-mBJ (b).

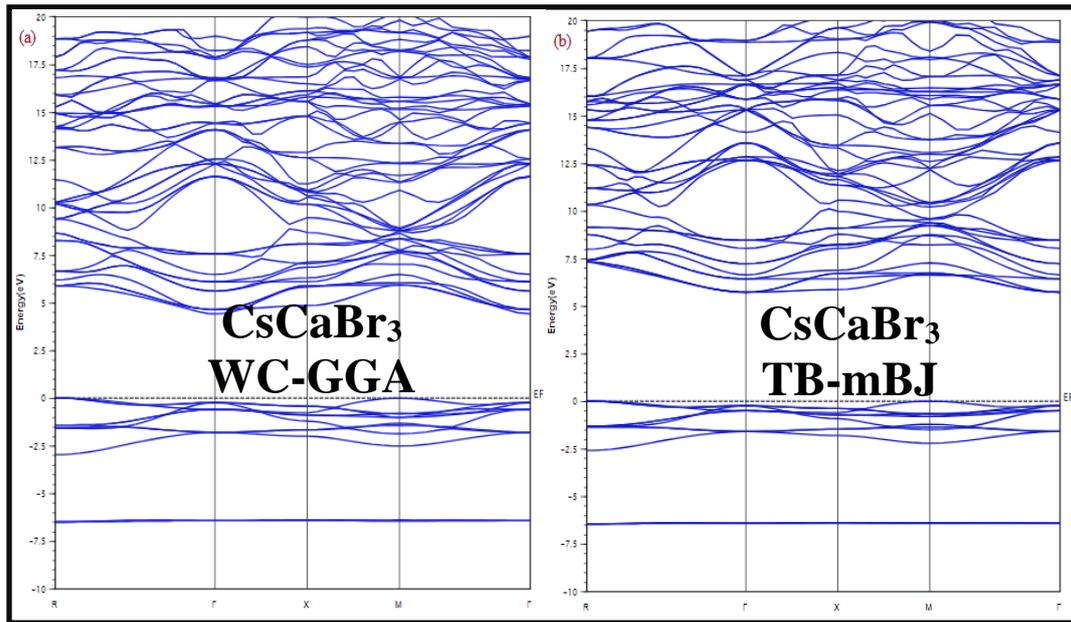


FIGURE III-8 : Structures de bandes d'énergies de CsCaBr₃ obtenus par WC-GGA (a) et TB-mBJ (b).

Les valeurs des gaps d'énergie des pérovskites qui font l'objet de notre étude obtenues avec WC- GGA et TB-mBJ sont regroupées dans le tableau III-2 avec d'autres valeurs disponibles dans la littérature. D'après ce tableau, on remarque que :

- Pour toutes les pérovskites étudiées ici, les valeurs obtenues par TB-mBJ sont supérieures aux celles obtenus par WC- GGA.
- Pour les pérovskites CsCaF₃, CsCaCl₃ et CsCaBr₃, les résultats auxquels nous avons abouti sont en bon accord avec d'autres résultats calculés théoriquement disponibles dans la littérature.
- Pour les nouveaux pérovskites CsCaF₂Cl, CsCaFCl₂, CsCaCl₂Br et CsCaClBr₂ nos résultats peuvent être références pour les prochaines études.

TABLEAU III-2 : Valeurs calculées des gaps par WC-GGA et TB-mBJ, comparées aux résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Matériaux	Gaps (eV)		
	Nos Résultats	Nos Résultats	Autres
	(WC-GGA)	TB-mBJ	Résultats
CsCaF ₃	7.11	9.97	7.274 ^[b] LDA ; 6.907 ^[b] GGA
CsCaF ₂ Cl	5.92	7.85	-
CsCaFCl ₂	5.57	6.56	-
CsCaCl ₃	5.36	6.86	5.30 ^[d] LDA ; 5.39 ^[d] GGA ; 6.89 ^[d] TB-mBJ
CsCaCl ₂ Br	4.93	6.28	-
CsCaClBr ₂	4.56	5.76	7.274 ^[b] LDA ; 6.907 ^[b] GGA
CsCaBr ₃	4.41	5.72	-

Nous avons aussi tracé la variation des gaps calculés avec WC-GGA en fonction de y des pérovskites CsCaF_{3-y}Cl_y et CsCaCl_{3-y}Br_y ($y = 0, 1, 2, 3$) dans la figure III-9, selon cette figure, il est bien clair que les valeurs des gaps diminuent au fur et à mesure que la valeur de y augmente, c'est-à-dire, lorsque l'atome de F (Cl) est remplacé par l'atome de Cl (Br) dans CsCaF₃ (CsCaCl₃) pour obtenir CsCaF_{3-y}Cl_y (CsCaCl_{3-y}Br_y). Donc cette opération de substitution nous permet d'ajuster la valeur du gap selon l'application désignée.

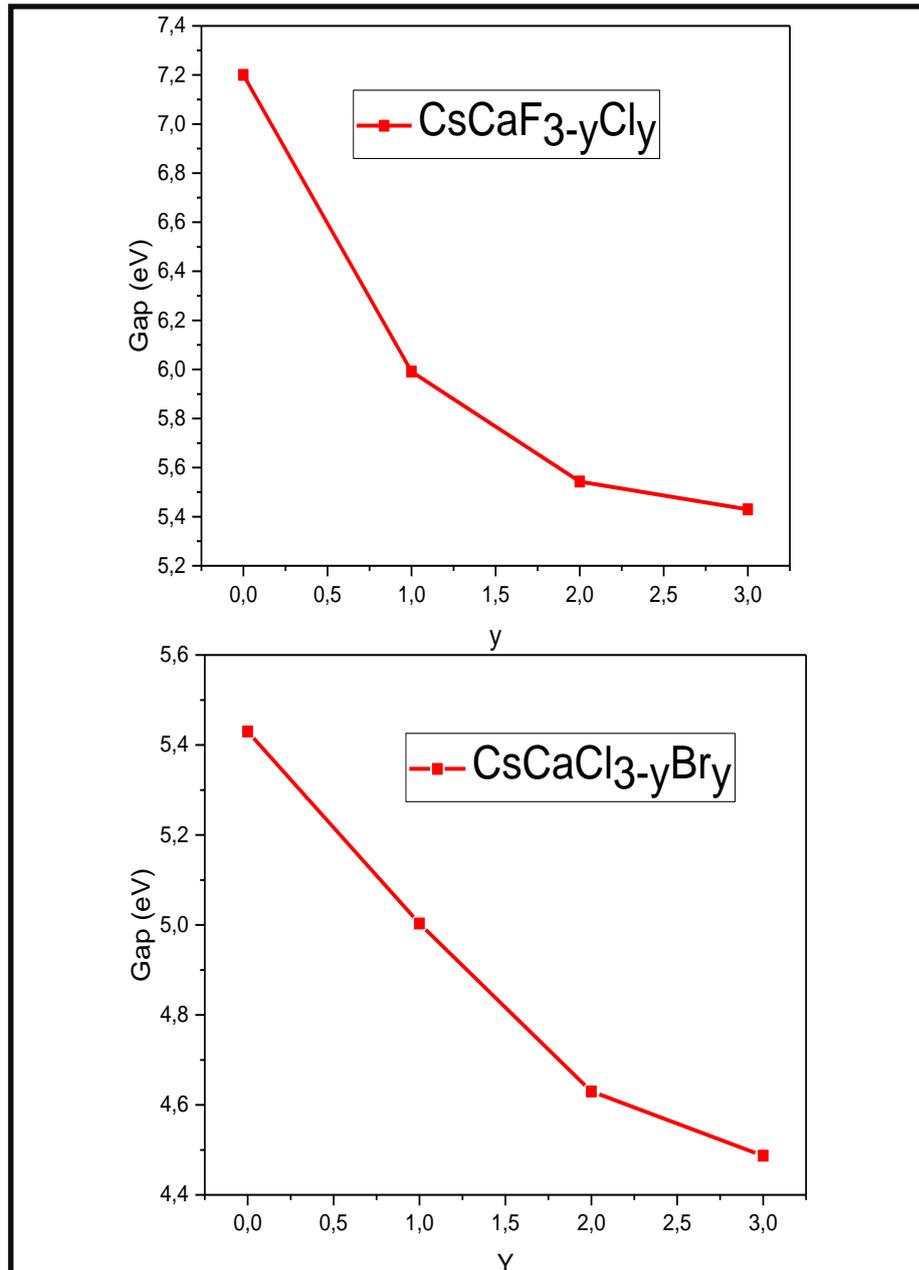


Figure III-9 : Variation des gaps calculés avec WC-GGA en fonction de y des pérovskites CsCaF_{3-y}Cl_y et CsCaCl_{3-y}Br_y (y = 0, 1, 2, 3).

III. 3. 2. DENSITES DES ETATS ELECTRONIQUES :

La densité d'états électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes, elle permet de mieux comprendre la structure de bande.

Les densités d'états totales (T-DOS) et partielles (P-DOS) obtenues par l'approximation WC- GGA sont représentées sur les Figures III-10, III-11, III-12 et III-13, le niveau de fermi est pris comme origine des énergies.

Dans les figures III-10, III-11, III-12 et III-13 des pérovskites CsCaF_3 , CsCaF_2Cl , CsCaFCl_2 , CsCaCl_3 , CsCaCl_2Br , CsCaClBr_2 et CsCaBr_3 respectivement, on remarque qu'il existe trois régions BV1, BV2, BC dont :

- La première région BV1 est centrée en (- 4.3 eV), (- 5.1 eV), (- 5.5 eV), [-5.8 eV et 0 eV], (-6 eV), (-6.8 eV) et (-6.8eV) pour CsCaF_3 , CsCaF_2Cl , CsCaFCl_2 , CsCaCl_3 , CsCaCl_2Br , CsCaClBr_2 et CsCaBr_3 respectivement, est dominée par les états Cs-p.
- La seconde région BV2 comprise entre [-1.8 eV et 0 eV], [-2.3 eV et 0 eV], [-2.6 eV et 0 eV], [-2.75 eV et 0 eV], [-2.8 eV et 0 eV], [-3eV et 0 eV] et [-3.0 eV et 0 eV] pour CsCaF_3 , CsCaF_2Cl , CsCaFCl_2 , CsCaCl_3 , CsCaCl_2Br , CsCaClBr_2 et CsCaBr_3 respectivement, est dominée par (les états F-p avec une moyenne contribution des états Cs-p, Ca-p et Ca-d), (les états F-p avec une moyenne contribution des états Ca-d et Cl-p), (les états F-p avec une moyenne contribution des états Cl-p), (les états Cl-p avec une moyenne contribution des états Ca-d), (les états Cl-p et Br-p avec une moyenne contribution des états Ca-d), (les états Br-p et Cl-p avec une faible contribution des états Ca-d) et (les états Br-p avec une faible contribution des états Ca-d) pour CsCaF_3 , CsCaF_2Cl , CsCaFCl_2 , CsCaCl_3 , CsCaCl_2Br , CsCaClBr_2 et CsCaBr_3 respectivement.
- La troisième région BC comprise [8 eV et 18 eV], [6.6 eV et 18.5 eV], [6.6 eV et 18.5 eV], [5.80 eV et 18 eV], [5.2eV, 19eV], [4.65 eV et 19 eV] et [5.2 eV et 19 eV] pour CsCaF_3 , CsCaF_2Cl , CsCaFCl_2 , CsCaCl_3 , CsCaCl_2Br , CsCaClBr_2 et CsCaBr_3 respectivement, est dominée par (les états Ca- d avec une moyenne contribution des états Cs-d et Cs-f), (les états Ca-d avec une moyenne contribution des états Cl-d et Cs-f), (les états Ca- d avec une moyenne contribution des états Cs-f), (les états Ca- d avec une faible contribution des états Cs-d et Cl-p), (les états Ca- d avec une faible contribution dans les états Cs-d, Cs-f, Cl-d et Br-d), (les états Ca- d avec une faible contribution des états Cl-d et Br-d) et (les états Ca- d avec une faible contribution des états Br-d et Cs-f) pour CsCaF_3 , CsCaF_2Cl , CsCaFCl_2 , CsCaCl_3 , CsCaCl_2Br , CsCaClBr_2 et CsCaBr_3 respectivement.

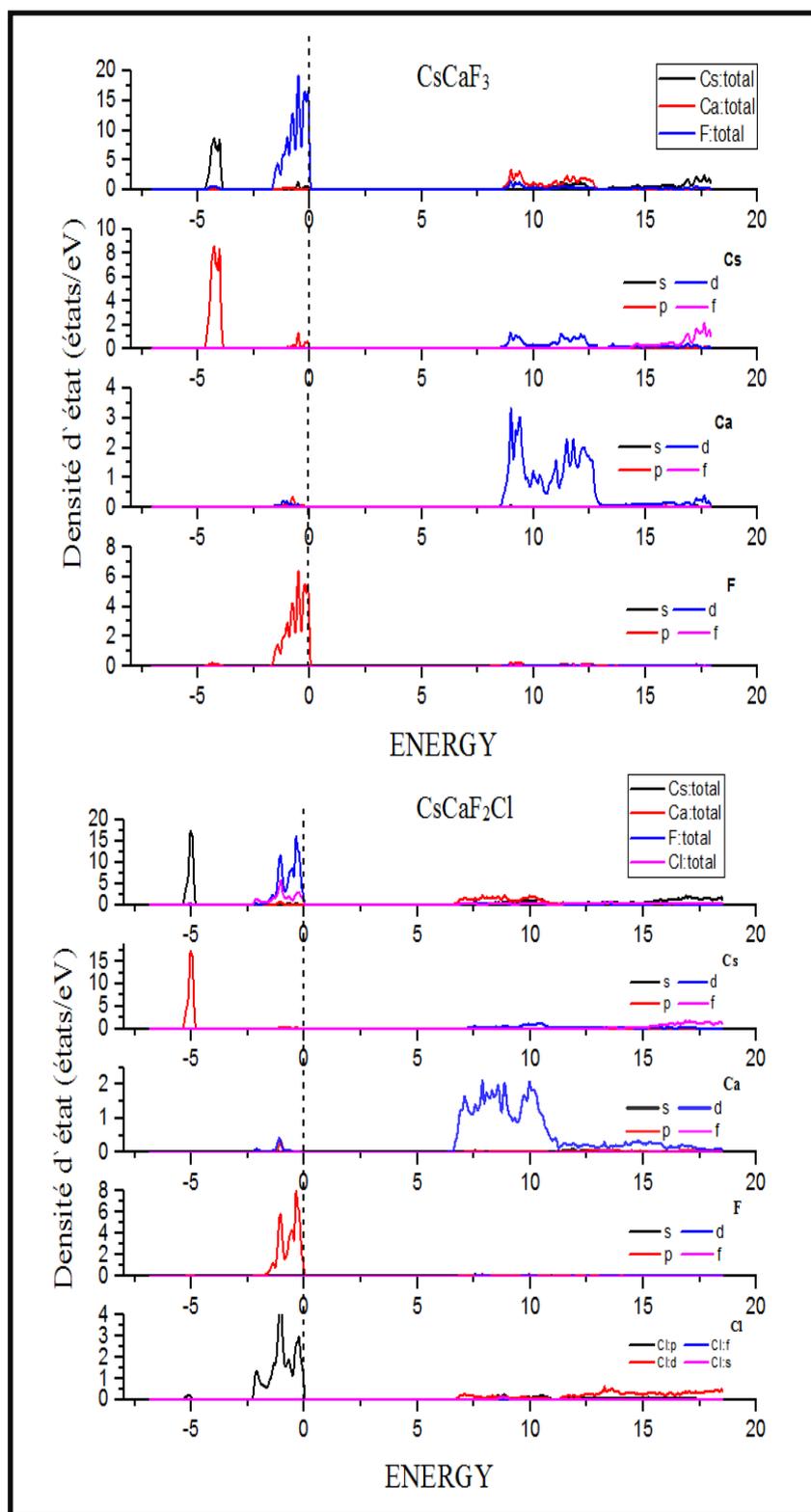


Figure III-10 : Densité d'états totale (T-DOS) et partielle (P-DOS) du composé CsCaF_3 et CsCaF_2Cl .

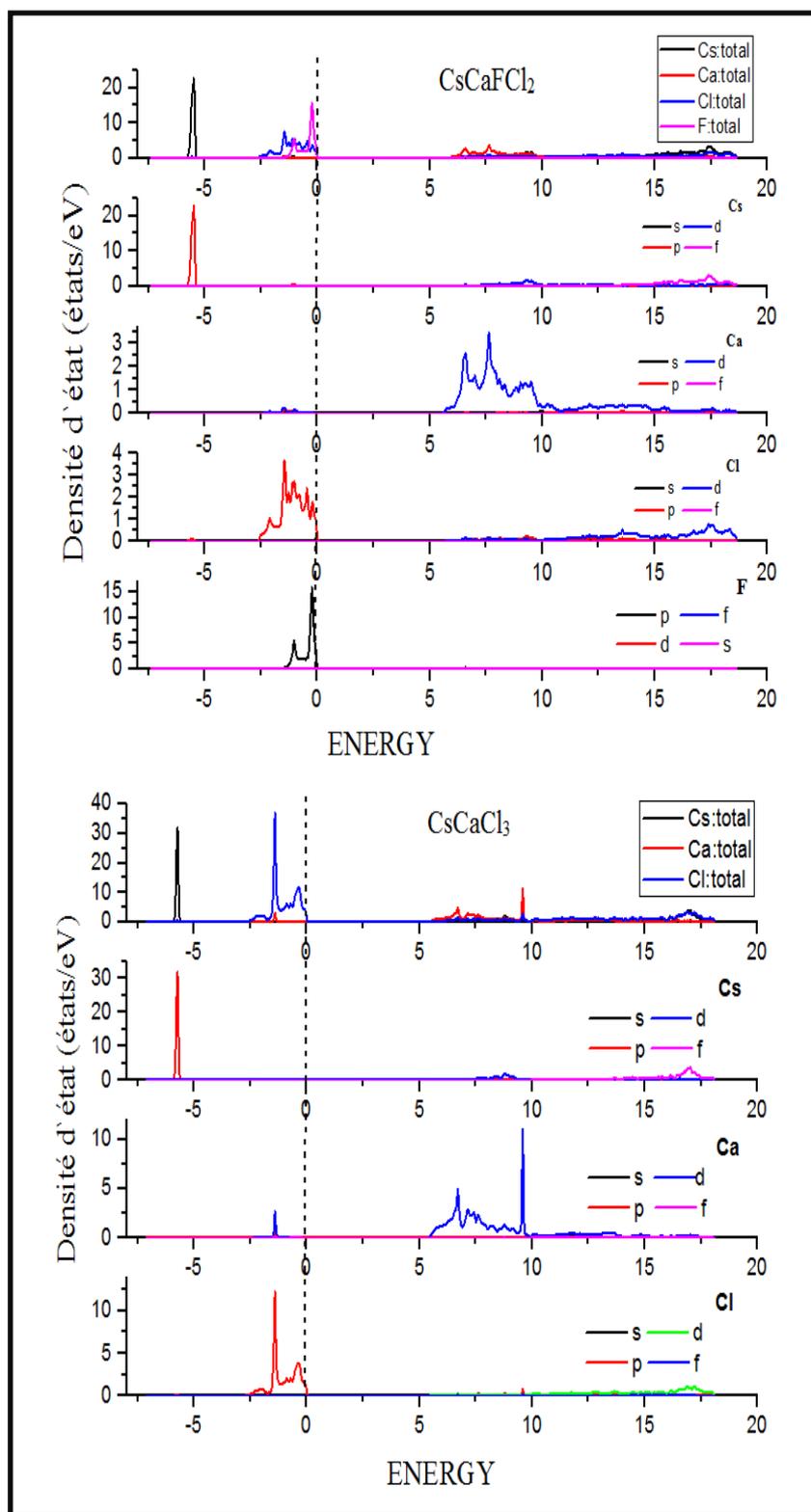


Figure III-11 : Densité d'états totale (T-DOS) et partielle (P-DOS) du composé CsCaFCl_2 et CsCaCl_3 .

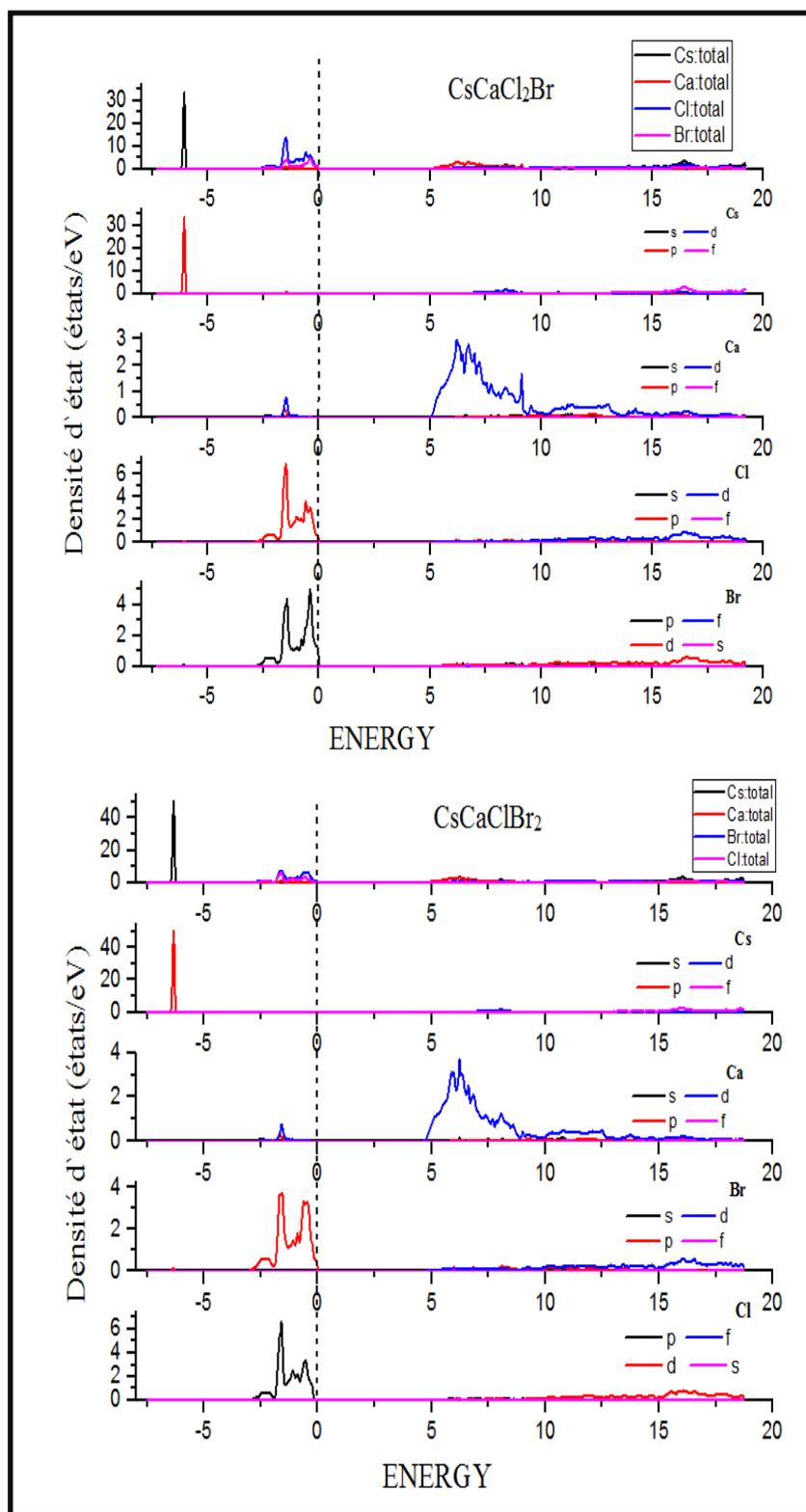


Figure III-12 : Densité d'états totale (T-DOS) et partielle (P-DOS) du composé CsCaCl_2Br et CsCaClBr_2 .

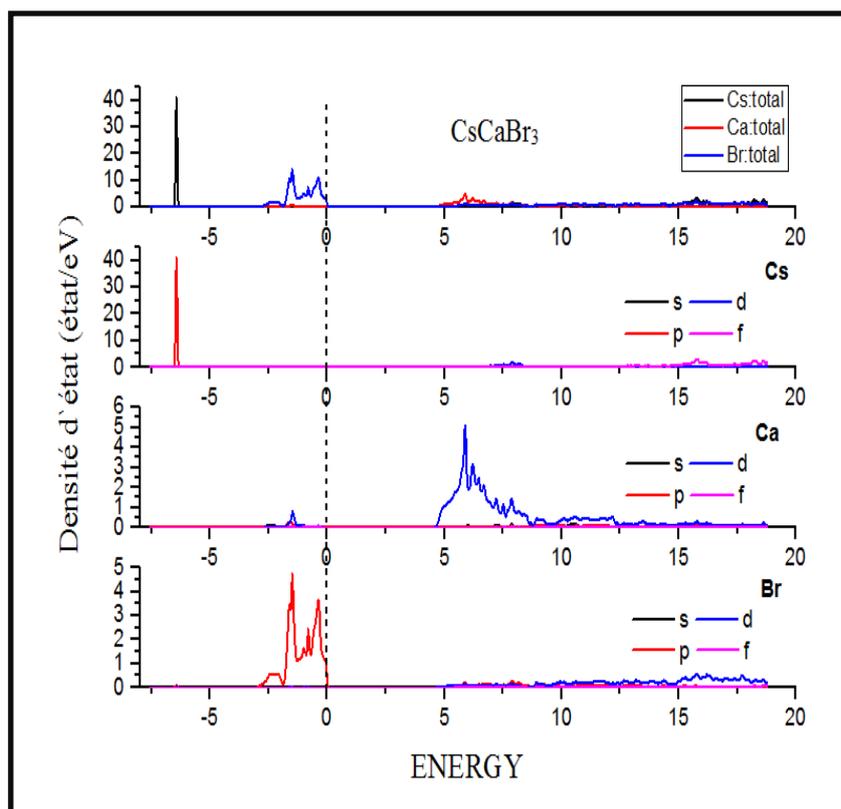


Figure III-13 : Densités d'états totale (T-DOS) et partielle (P-DOS) du composé CsCaBr₃.

III. 4. PROPRIETES ELASTIQUES :

L'étude systématique des propriétés élastiques d'un solide est d'une grande importance, car elle peut fournir des informations précieuses sur sa stabilité structurale et ses comportements mécaniques, dynamiques et thermodynamiques. Les constantes élastiques notées (C_{ij}) décrivent la réponse d'un cristal aux contraintes externes, puisque la structure de nos pérovskites est cubique nous avons calculé uniquement trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} à l'aide de la méthode de Charpin intégrée dans le code WIEN2K.

Dans le tableau III-3, nous avons reporté nos valeurs calculées ainsi que d'autres valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) obtenus par l'approximation WC-GGA des pérovskites $CsCaF_3$, $CsCaF_2Cl$, $CsCaF_2Cl$, $CsCaCl_3$, $CsCaCl_2Br$, $CsCaClBr_2$ et $CsCaBr_3$.

Il est bien clair que nos valeurs calculées des constantes élastiques pour $CsCaF_3$, $CsCaBr_3$ et $CsCaCl_3$ sont en bon accord avec celles disponibles dans la littérature, ainsi selon ces valeurs et les critères de stabilité mécanique pour un cristal cubique donné par les équations III.3, III.4 et III.5, on peut dire que les pérovskites de l'étude sont mécaniquement stables.

$$(C_{11} + 2 C_{12}) > 0 \quad \text{III.3}$$

$$(C_{11} - C_{12}) > 0 \quad \text{III.4}$$

$$C_{44} > 0 \quad \text{III.5}$$

La valeur du C_{11} est grande par rapport à celle de C_{12} et C_{44} , $C_{11} > C_{44}$ signifie que ces composés sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation de cisaillement.

TABLEAU III-3 : Valeurs calculées des constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), comparées aux résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Matériaux	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
CsCaF ₃	110.67	23.613	23.839
	144.418 ^[b] LDA	29.677 ^[b] LDA	32.072 ^[b] LDA
	99.875 ^[b] GGA	23.560 ^[b] GGA	25.040 ^[b] GGA
	102 ± 1 ^{rexp}	25.3±0.5 ^{rexp}	25.5±0.5 ^{rexp}
CsCaF ₂ Cl	60.912	4.256	10.349
CsCaFCl ₂	45.717	21.127	10.682
CsCaCl ₃	63.107	7.895	11.363
	76.879 ^[f] DA	10.990 ^[f] LDA	11.525 ^[f] LDA
	56.905 ^[f] GGA	9.692 ^[f] GGA	10.233 ^[f] GGA
CsCaCl ₂ Br	35.736	5.362	4.333
CsCaClBr ₂	25.003	9.176	2.721
CsCaBr ₃	46.097	9.036	5.259
	67.9 ^[t] LDA	12.89 ^[t] LDA	9.60 ^[t] LDA
	43.97 ^[t] GGA	10.37 ^[t] GGA	8.01 ^[t] GGA

r : référence [11]. t : référence [12].

On a calculé aussi le modules de cisaillement de Hill (G), le modules de Young (E) et le coefficient de Poisson (σ) dont :

- Le module de cisaillement de Hill (G) est donné par la relation suivante :

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}$$

III. 6

Où, G_V et G_R sont les modules de cisaillement de Voigt et de Reuss respectivement, ces deux modules peuvent être calculé par les relations suivantes :

$$G_V = \frac{5C_{44} (C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad \text{III. 7}$$

$$G_R = \frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{5} \quad \text{III. 8}$$

- Le module de Young E et le coefficient de Poisson σ sont donnés par les relations suivantes :

$$E = \frac{9GB}{(3B+G)} \quad \text{III. 9}$$

$$\sigma = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad \text{III. 10}$$

Dont B est le module de compressibilité, il est donné par :

$$B = (1/3) (C_{11} + 2 C_{12}) \quad \text{III. 11}$$

Le coefficient de Poisson σ , nous permet de classer les matériaux comme ductile (si σ est supérieur à 0.26) ou fragile (si σ est inférieur à 0.26). D'après les valeurs du coefficient de Poisson σ calculées et groupées dans le tableau 3-2, on peut classer les pérovskites de l'étude parmi les matériaux ductiles sauf CsCaF_2Cl qui est fragile. Le rapport de Pugh (B/G) aussi confirme cette remarque, puisque $B/G = 2.052, 1.618, 3.199, 1.867, 2.287, 3.751$ et 2.701 pour $\text{CsCaF}_3, \text{CsCaF}_2\text{Cl}, \text{CsCaF}_2\text{Cl}, \text{CsCaCl}_3, \text{CsCaCl}_2\text{Br}, \text{CsCaClBr}_2$ et CsCaBr_3 respectivement, donc, uniquement CsCaF_2Cl présente un rapport de Pugh inférieur à la valeur critique (1.75).

Selon les valeurs du module de Young E regroupées dans le tableau, la pérovskite CsCaF_3 est très rigide puisqu'elle présente un module de Young très élevé par rapport aux autres pérovskites étudiées.

Le facteur d'anisotropie élastique (A) est aussi l'un des paramètres les plus intéressants, car il nous renseigne sur la possibilité de formation des défauts structuraux lors du processus de croissance du cristal.

Le facteur d'anisotropie élastique (A) est donné par la relation suivante :

$$A = \frac{2c_{44}}{(c_{11} - c_{12})}$$

Si, $A = 1$ le cristal est isotrope, si $A \neq 1$ le cristal est anisotrope, selon les valeurs du facteur d'anisotropie élastique (A) mentionnées dans le tableau III-4, toutes les pérovskites étudiées ici sont anisotropes.

TABLEAU III-4 : Valeurs calculées du facteur d'anisotropie A, du module de cisaillement G_H , du module de young E, du coefficient de poisson σ , et du module de compressibilité B, comparées aux résultats de la littérature.

Matériaux	A	G_H	E	σ	B(GPa)
CsCaF ₃	0.547	25.642	66.179	0.290	52.635
	0.559 ^[b] LDA				67.924 ^[b] LDA
	0.657 ^[b] GGA				48.999 ^[b] GGA
CsCaF ₂ Cl	0.365	13.733	34.162	0.243	22.224
CsCaFCl ₂	0.868	9.164	24.898	0.376	29.324
CsCaCl ₃	0.411	14.087	35.859	0.272	26.303
	0.349 ^[f] LDA				32.953 ^[f] LDA
	0.433 ^[f] GGA				25.430 ^[f] GGA
CsCaCl ₂ Br	0.285	6.505	17.033	0.309	14.880
CsCaClBr ₂	0.348	3.699	10.194	0.378	13.880
CsCaBr ₃	0.283	7.9175	21.144	0.335	21.393
					31.23 ^[t] LDA
					21.57 ^[t] GGA

Dans les figure III-14, III-15 et III-16 nous avons la représentation 3D du module de Young E des halides pérovskites cubiques : CsCaF_3 , CsCaF_2Cl , CsCaFCl_2 , CsCaCl_3 , CsCaCl_2Br , CsCaClBr_2 , CsCaBr_3 .

Le degré d'anisotropie est reflété par le degré de la déviation de la forme sphérique. D'après ces figures, On observe que la déviation est forte pour les pérovskites CsCaF_3 , CsCaF_2Cl et CsCaCl_3 .

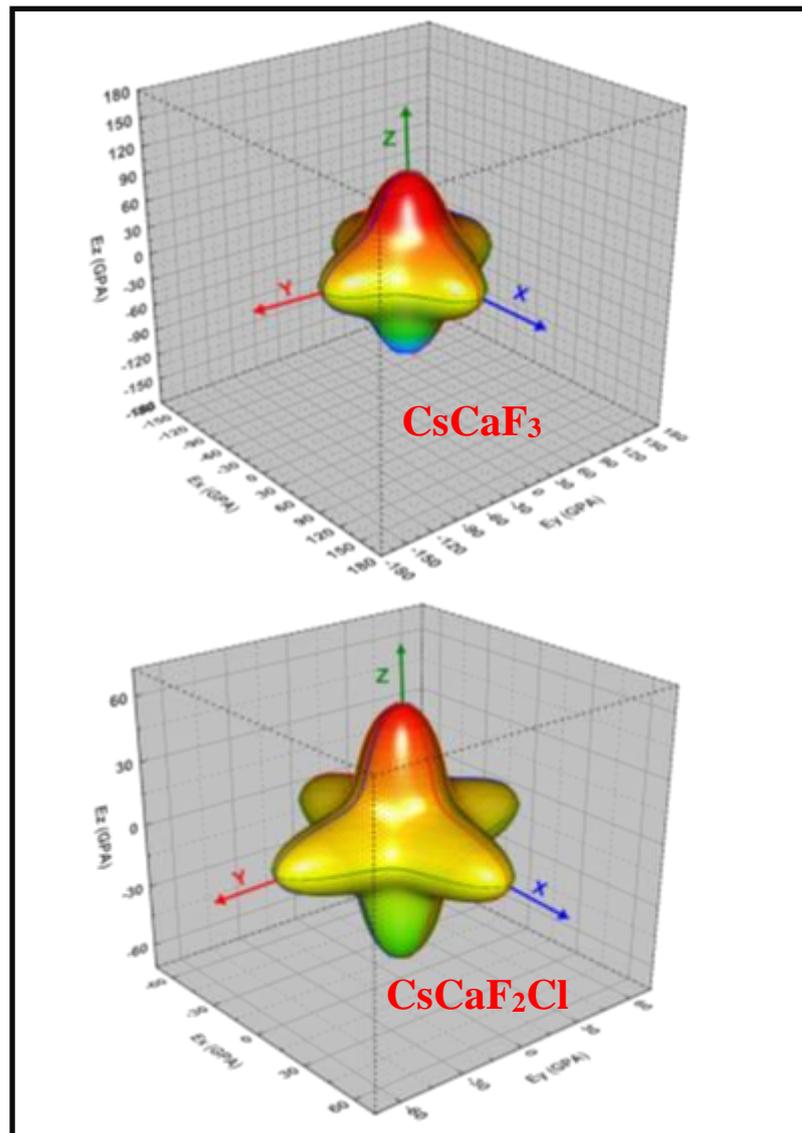


Figure III-14 : Représentation 3D du module de Young E des pérovskites CsCaF_3 et CsCaF_2Cl .

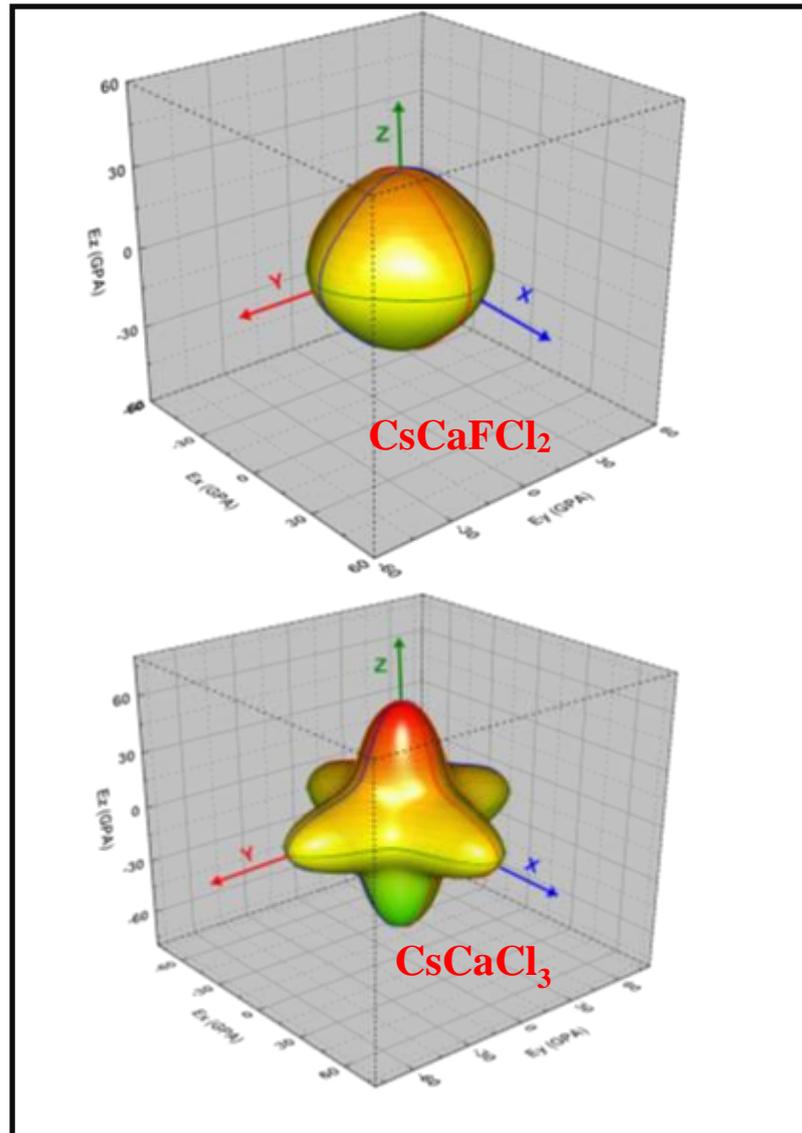


Figure III-15 : Représentation 3D du module de Young E des pérovskites CsCaFCl_2 et CsCaCl_3 .

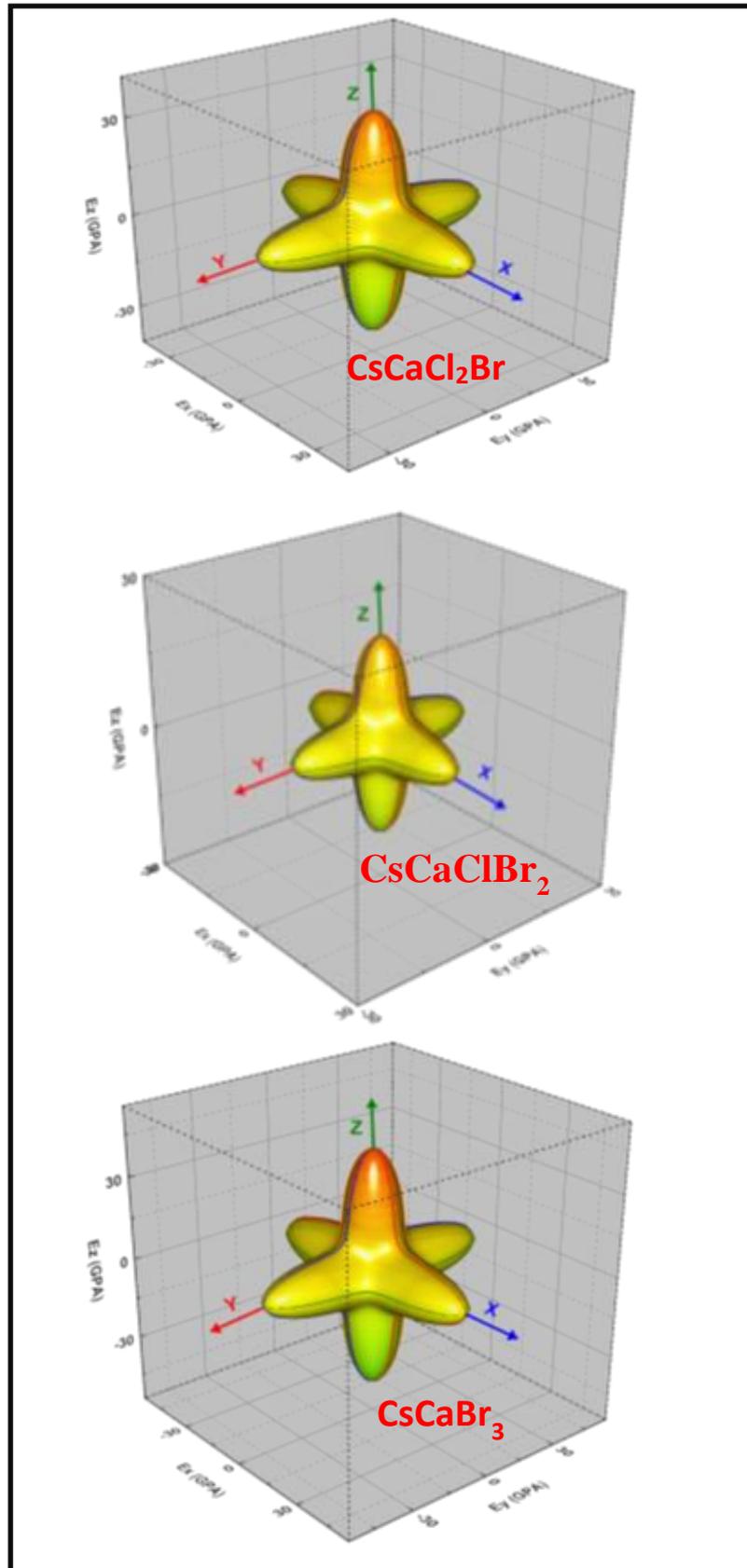


Figure III-16 : Représentation 3D du module de Young E des pérovskites CsCaCl_2Br , CsCaClBr_2 et CsCaBr_3 .

REFERENCES

- [1] ABOUB Zahia (2012), Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des systèmes (Sr, La) (Ti, Ni) O₃, mémoire de Magister, université Kasdi Merbah, Ouargla.
- [2] Jiang L Q et al 2006 J. Phys. Chem. Solids 67 1531.
- [3] A. Meziani H. Belkhir(2012), First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of CsCaF₃ compound,article, Université de Annaba, Algeria
- [4] K. Ephraim Babu, A. Veeraiah, D. Tirupati Swamy, V. Veeraiah (2012), First-Principles Study of Electronic Structure and Optical Properties of Cubic Perovskite CsCaF₃, article, Andhra University, Visakhapatnam, Andhra Pradesh, 530003, India
- [5] Madan Lal and Shikha Kapila (2017), Structural, electronic, optical and mechanical properties of CsCaCl₃ and KCdF₃ cubic perovskites, article, India
- [6] A. S. Verma and A. Kumar, J. Alloys and Compounds, 541 (2012) 210
- [7] K. Ephraim Babu, N. Murali, K. Vijaya Babu, Paulos Taddesse Shibeshi and V. Veeraiah(2014) ,Structural, Elastic, Electronic, and Optical Properties of Cubic Perovskite CsCaCl₃ Compound: An ab initio Study,article , Andhra University , Visakhapatnam, Andhra Pradesh, 530003, India
- [8] G. Schilling, G. Meyer, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie622 (1996) 759.
- [9] R. Padmavathy, A. Amudhavalli, R. Rajeswarapalanichamy* and K. Iyakutti. Z. Naturforsch. 2019; 74(10)a: 905–913.
- [10] A. Goetzberger, J. Knobloch, and B. Voss, Crystalline Silicon Solar Cells (New York: Wiley, 1998).
- [11] Ridou C, Rousseau M and Gervais F 1986 J. Phys. C: Solid State Phys. 19 5757
- [12] M.G.Brik (2011), Comparative first-principles calculations of electronic, optical and elastic anisotropy properties of CsXBr₃ (X = Ca, Ge, Sn) crystals , University of Tartu, Riia 142, Tartu 51014, Estoni.

CONCLUSION GENERALE

Afin de calculer les propriétés structurales, électroniques et élastiques des nouveaux pérovskite $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$, $\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$ dont ($y = 0, 1, 2, 3$), nous avons utilisé le code Wien2k basé sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW). Pour les propriétés structurales et élastiques nous avons utilisé l'approximation WC-GGA, tandis que pour les propriétés électroniques nous avons utilisé l'approche TB-mBJ en plus de WC-GGA.

Pour $y = 0$ et 3 ; nous avons les pérovskites étudiées précédemment CsCaF_3 , CsCaCl_3 et CsCaBr_3 , les résultats des propriétés structurales, électroniques et élastiques relatives à ces derniers sont en bon accord avec les valeurs mesurées expérimentalement et celles calculées théoriquement disponibles dans la littérature. Mais, concernant les nouvelles pérovskites CsCaF_2Cl , CsCaFCl_2 , CsCaCl_2Br et CsCaClBr_2 , nos valeurs calculées pour les différentes propriétés peuvent être références pour les prochaines études sur ces pérovskites, puisque aucune étude expérimental ou théorique n'a été faite sur ces pérovskites.

La substitution de l'atome de F (Cl) par l'atome de Cl (Br) dans CsCaF_3 (CsCaCl_3) pour obtenir $\text{CsCaF}_{3-y}\text{Cl}_y$ ($\text{CsCaCl}_{3-y}\text{Br}_y$) augmente le paramètre de réseau et la compressibilité mais elle fait diminuer le gap de ces pérovskites. Toutes les pérovskites de l'étude présentent des gaps indirects, où les gaps de CsCaF_3 , CsCaF_2Cl , CsCaFCl_2 , CsCaCl_2Br , CsCaClBr_2 et CsCaBr_3 sont entre (R- Γ), mais, le gap de CsCaCl_3 est entre (M- Γ).