

N° d'ordre :

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences**

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ème Cycle

Spécialité : Physique des Matériaux

Filière : Physique

Par :

HAMADA Khelifa

Thème :

Etude de l'effet des éléments SP sur les propriétés physiques des composés Pérovskites



Thèse soutenue le 13/10/2022 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	ELKEURTI Mohamed	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	DJAAFRI Tayeb	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	DJAAFRI Abdelkader	MCB	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	MEBREK Moued	MCA	C.U.Elbayedh	Examineur
05	BELFEDAL Abdelkader	Prof.	Université de Mascara	Examineur
06	SAADAOUI Fatiha	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

Nous tenons à remercier mon encadreur Mr : DJAAFRI Tayeb son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.

Je tiens également à remercier Mr : DJAAFRI Abdelkader pour l'aide qu'il m'a apportée durant la réalisation de ce travail.

Je remercie les professeurs : EL-keurti Mohamed, MEBREK Moued, BELFEDAL Abdelkader et SAADAOUI Fatíha d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DÉDICACE

GRÂCE À MON DIEU « EL KADIR »

JE DÉDIE CE TRAVAIL À :

MES PARENTS.

TOUTE MA FAMILLE.

TOUS MES AMIS.

HAMADA

الملخص:

تم إجراء دراسة تأثيرات الضغط على الخصائص الهيكلية والمرونية والإلكترونية والضوئية لفلوريد بيبورفسكايت NaBeF_3 لأول مرة باستخدام الموجات المستوية المعززة الخطية بالكمون الكامل بالإضافة إلى المدارات المحلية (FP-LAPW + lo) المنفذة في كود Wien2K. تم اعتماد تقريب الكثافة المحلية وتقريب التدرج المعمم (GGA) و EV-GGA و Becke-Johnson المعدلة (mBJ) لدمج إمكانات التبادل والارتباط. تتوافق الخصائص الهيكلية المحسوبة جيداً مع النتائج السابقة. فجوة النطاق غير المباشرة المتوقعة (R - Γ) هي 11.87 eV لـ NaBeF_3 مما يشير إلى سلوك العزل لفلوريد البيروفسكايت. تؤكد طاقات التكوين والتماسك المحسوبة أنه يمكن تحقيق هذا المركب تجريبياً. تشير الخصائص المرنة إلى أن سبيكة NaBeF_3 مستقرة ميكانيكياً ومتباينة الخواص ذات طبيعة ترابط مختلطة. تتوافق الخصائص الضوئية المحسوبة مع نموذج Penn وتكشف عن شفافيتها لفاصل كبير من الطاقات. يكشف التحقيق في تأثيرات الضغط على بعض الخصائص الفيزيائية للسبيكة المدروسة أن وحدة الانضغاط وفجوات الطاقة تزداد مع زيادة الضغط بينما يتناقص ثابت الشبكة مع زيادة الضغط. يمكن استخدام السبيكة التي تم فحصها للأجهزة الضوئية عالية التردد والأجهزة الكهروضوئية. دراسة الثواب المرونية للمركبات NaBeX_3 (X=F, Cl, Br, I) بينت انهم يظلون متمتعين بتباين الخواص حسب الاتجاه ومرنين بشدة وأن الصلابة تتناسب عكسياً مع عدد الإلكترونات.

كلمات مفتاحية: التمغظ، المرونة ، تأثير الاجهاد.

Résumé :

Les études des effets de la pression sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de la fluorure-perovskite NaBeF_3 sont réalisées pour la première fois en utilisant l'approche des ondes planes augmentées et linéarisées à plein potentiel plus les orbitales locales (FP-LAPW + l_0) implémentées dans le code Wien2K. L'approximation du gradient généralisé (GGA), l'EV-GGA et les approches Becke-Johnson modifiées (mBJ) sont adoptées pour incorporer le potentiel d'échange et de corrélation. Les propriétés structurales calculées sont en bon accord avec les résultats précédents. La bande interdite indirecte prédite ($R - \Gamma$) est de 11,87 eV pour NaBeF_3 indiquant le comportement isolant de la pérovskite fluorée. Les énergies de formation et de cohésion calculées affirment que ce composé peut être réalisé expérimentalement. Les propriétés élastiques indiquent que l'alliage NaBeF_3 est mécaniquement stable, ductile et anisotrope avec une nature de liaison mixte. Les propriétés optiques calculées sont conformes au modèle de Penn et révèlent sa transparence pour un large intervalle d'énergies. L'étude des effets de la pression sur certaines propriétés physiques de l'alliage étudié révèle que le module de compressibilité et les écarts d'énergie augmentent avec l'augmentation de la pression alors que la constante de réseau diminue avec l'augmentation de la pression. L'alliage étudié peut être utilisé pour des dispositifs optiques et optoélectroniques à haute fréquence. L'investigation des constantes élastiques de NaBeX_3 ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) révèle qu'ils restent fortement anisotrope et ductile et que la rigidité est inversement proportionnelle au nombre d'électrons.

Mots clés : Magnétisme, Elasticité, Effet des contraintes.

Abstract :

The investigations of the pressure effects on structural, elastic, electronic and optical properties of fluoride perovskite NaBeF₃ are carried out for the first time using the full-potential linearised augmented plane wave plus local orbitals (FP-LAPW + lo) implemented in the Wien2K code. Local density approximation, generalised gradient approximation (GGA), EV-GGA and modified Becke– Johnson (mBJ) approaches are adopted to incorporate the exchange and correlation potential. The calculated structural properties are in good agreement with the previous results. The predicted indirect band gap (R– Γ) is 11.87 eV for NaBeF₃ indicating the insulating behaviour of the fluoride perovskite. The calculated formation and cohesion energies assert that this compound can be experimentally realised. The elastic properties indicate that NaBeF₃ alloy is mechanically stable, ductile and anisotropic with a mixed bonding nature. The computed optical properties are in line with the Penn model and reveal its transparency for a large interval of energies. The investigation of the pressure effects on some physical properties of the studied alloy reveals that the compressibility module and the energy gaps increase with increasing pressure whereas the lattice constant decreases with increasing pressure. The studied alloy can be used for high-frequency optical and optoelectronic devices. Investigation of the elastic constants of NaBeX₃ (X=F, Cl, Br, I) reveals that they remain strongly anisotropic and ductile and that the stiffness is inversely proportional to the number of electrons.

Key words: Perovskite, Magnetism, elastecity, strain effect.

Tableau des matières

Introduction général	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites et leurs Applications

I-1.Introduction.....	4
I-2. Histoire de pérovskite	5
I-3. Description de la structure.....	7
I-3-1. Fluoride- Pérovskite	9
I-4. Condition de stabilité	10
I-4-1. Facteur de tolérance de Goldschmidt	10
I-5. Propriétés des pérovskites	11
I-6. Applications	15
Références bibliographiques	19

Chapitre II : Aperçu sur le cadre théorique

II.1.Introduction.....	25
II-2. Les bases de la théorie	26
II-3. Présentation d'un hamiltonien d'un cristal	26
II-3-1. L'expression de l'hamiltonien	26
II-3-2. Le problème à N corps	29
II-3-3. Approximation de Born Oppenheimer (adiabatique).....	29
II-3-4. Approximation de Hartee	31
II-3-5. Approximation de Hartee-Fock	32
II-4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	34
II-5. La Densité électronique	35
II-6. Théorèmes de Hohenberg et Kohen.....	36
II-7. Equations de Kohn et Sham	38
II-8. Différents types de fonctionnelles.....	39
II-8-1. Approximation de la densité locale (LDA).....	40
II-8-2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	42
II-9. Résolution des équations de Kohn et Sham	43
II-10. Conclusion	46
Références bibliographiques	47

Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

III.1.Introduction.....	50
III-2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	50
III-3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	52
III-3-1. Principe de la méthode LAPW.....	53
III-4. Amélioration de la méthode FP-LAPW	54
III-4-1. La méthode APW+lo.....	55
III-4-2. La méthode LAPW+lo.....	56
III-4-3. FP- (L)APW+lo	57
III-4-4. Concept de la méthode FP-LAPW.....	57
III-5. Le code WIEN2K.....	58
Références bibliographiques	61

Chapitre IV : Etude du composé NaBeF₃

IV-1.Introduction.....	64
IV-2. Les détails numériques	66
IV-3. Résultats et discussions	68
IV-3-1. Propriétés structurales	68
IV-3-2. Propriétés élastiques.....	71
IV-3-3. Propriétés électroniques	73
IV-3-3-1. Structures de bandes	73
IV-3-3-2. Densité d'état (DOS).....	74
IV-3-3-3. Densité de charge électronique.....	74
IV-3-4. Propriétés optiques.....	75
IV-3-5. Effets de pression	79
IV-3-6. Effets de l'élément sp (X) sur les propriétés élastiques.....	80
Références bibliographiques	82
Conclusion générale.....	86

Liste des tableaux

Chapitre I		
Tableau I-1	le nombre de noms pouvant être dérivés d'une seule structure	8
Tableau I-2	les éléments possibles pour les cations et les anions qui forment la pérovskite.	8
Chapitre II		
Chapitre III		
Chapitre IV		
Tableau IV-1	Calcul de la constante de réseau d'équilibre (a_0), du module de compressibilité (B_0), de sa dérivée de pression (B'), de l'énergie de l'état fondamental (E_{min}), de l'énergie de formation (E_F) et de l'énergie de cohésion (E_C) de l'alliage $NaBeF_3$, par rapport aux données théoriques disponibles	69
Tableau IV-2	Les Constantes élastiques calculées C_{ij} au volume d'équilibre pour l'alliage $NaBeF_3$	72
Tableau IV-3	Module de compressibilité B_0 , module de cisaillement G , module de Young E , facteur d'anisotropie A et rapport de Pugh B/G de l'alliage $NaBeF_3$	72
Tableau IV-4	Valeurs calculées des différents écarts de l'alliage $NaBeF_3$ en utilisant les approches LDA, GGA, EV-GGA et mBJ	75
Tableau IV-5	Différentes propriétés optiques statiques	76
Tableau IV-6	Variations des paramètres C_{ij} en fonction de la pression	80
Tableau IV-7	Paramètre de maille, le coefficient de compressibilité, et les paramètres élastiques indépendants C_{ij} des composés $NaBeX_3$ ($X= F, Cl, Br, I$)	80
Tableau IV-8	constantes élastiques de $NaBeX_3$ ($X=F, Cl, Br, I$)	81

Liste des figures

Chapitre I		
Figure I-1	Histoire de pérovskite	6
Figure I-2	La structure cubique de la pérovskite ABX_3	7
Figure I-3	les différentes propriétés des pérovskites et leurs applications.	14
Figure I-4	les applications les plus importantes de la pérovskite	16
Chapitre II		
Figure II-1	Schéma récapitulatif de la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. La densité électronique constitue la quantité fondamentale pour déterminer l'énergie du système étudié.	45
Chapitre III		
Figure III-1	Division de la cellule unitaire en région muffin-tin et région interstitielle	52
Chapitre IV		
Figure IV-1	Structures cristallines de l'alliage ABF_3	65
Figure IV-2	Variation de l'énergie totale en fonction de $R \times K_{max}$ pour l'alliage $NaBeF_3$	67
Figure IV-3	Variation de l'énergie totale en fonction des points k pour l'alliage $NaBeF_3$	67
Figure IV-4	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage $NaBeF_3$ en utilisant les approches GGA et LDA	69
Figure IV-5	Structures de bandes électroniques de l'alliage $NaBeF_3$ calculées à l'aide des approches LDA, GGA, EV.GGA et mBJ	73
Figure IV-6	Diagrammes DOS projetés de l'alliage $NaBeF_3$ calculés à l'aide des approches EV-GGA et mBJ	75
Figure IV-7	Les parcelles de densité de charge de valence mBJ (2D et 3D) pour l'alliage $NaBeF_3$ dans le plan (110).	76
Figure IV-8	Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, de l'absorption, de la réflectivité et de l'indice de réfraction de l'alliage $NaBeF_3$ en utilisant l'approche mBJ	77
Figure IV-9	Énergies de bande interdite directe et indirecte en fonction de la pression pour l'alliage $NaBeF_3$	79
Figure IV-10	Paramètre de maille et module de compressibilité en fonction de la pression de l'alliage $NaBeF_3$	80



*Introduction
générale*

Introduction générale

Les dix dernières années ont vu une explosion de l'intérêt pour la grande famille des matériaux à base de pérovskites aux halogénures métalliques [1], bien qu'ils soient connus depuis le XIXe siècle et aient été activement recherchés en ce qui concerne les propriétés magnétiques et optiques, électroniques et applications depuis la fin du XXe siècle [2]. Un certain nombre de propriétés semi-conductrices souhaitables, notamment : (1) des structures électroniques qui offrent des bandes interdites accordables directes, une forte absorption de la lumière, des masses effectives électron/trou relativement petites et équilibrées et une résistance aux défauts (c'est-à-dire des défauts dominants qui ne provoquent pas de recombinaison non radiative significative) sont ce qui attirent les chercheurs vers ces systèmes [3].

Les matériaux de structure pérovskite [4] ont été et font toujours l'objet de nombreuses études (les condensateurs diélectriques, dispositifs piézo-électriques, les cellules photovoltaïques). Les différentes études effectuées sur les matériaux de type pérovskite démontrent la richesse de cette famille. Peu de composées pérovskites présentent la structure idéale cubique, la maille est en fait plus ou moins déformée [5].

Les Fluoride-pérovskites [6] ont connu un engouement considérable depuis une dizaine d'années et sont devenues des matériaux clés pour l'optoélectronique [7]. A gap direct, de propriétés aisément ajustables selon la composition, et autorisant de procédés d'élaboration bas coût, elles permettent d'envisager de nouvelles générations d'émetteurs de lumière tels que des LEDs [8], des Lasers [9], voire des dispositifs polar toniques, pour des applications clé comme la communication optique en espace libre (Visible Light Communication) [10], ou les écrans (tels les micro-displays pour la réalité virtuelle) [11]. Ces applications nécessitent le développement de LEDs blanches, à faible consommation énergétique et au diagramme de rayonnement finement contrôlé. Par rapport aux technologies actuelles, particulièrement pour les écrans, cette technologie émissive élimine les pertes de filtrage ou de conversion de couleur, et est donc potentiellement économe en énergie, moyennant notamment une bonne efficacité d'extraction lumineuse [12].

Notre travail est motivé par le manque de travaux concernant les fluorure-pérovskites, ainsi que leurs applications dans les nouvelles technologies. La recherche de la phase fondamentale et les propriétés physiques appropriées représentent en fait l'objectif global de la thèse.

Ce travail comporte quatre parties :

Le chapitre 1 récapitule des généralités sur les pérovskites et leurs Applications ainsi que l'historique des travaux théorique et expérimentaux réalisés sur ce type de composés.

Le chapitre 2 est une présentation détaillée du cadre théorique ainsi que de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT).

Le chapitre 3 expose le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Le chapitre 4 résume les résultats théoriques de l'investigation des propriétés physiques du composé NaBeF_3 , notamment les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques, Ainsi que l'effet de la pression sur le comportement de ce matériau. L'étude de l'influence des éléments sp (X) sur quelques propriétés physique des composés NaBeX_3 (X= F, Cl, Br, I) est aussi reporté dans ce même chapitre.

La dernière partie de cette thèse est une conclusion générale.

Références

- [1] Gautier, R., Paris, M., & Massuyeau, F. (2020). Pérovskites hybrides halogénées: terminologie et propriétés. *L'Actualité Chimique*.
- [2] Brivio, F., Walker, A. B., & Walsh, A. (2013). Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles. *Apl Materials*, 1(4), 042111.
- [3] Yapi, C. M. H., Mèlèdje, C. D., Oyédélé, O. S., & Mègnassan, E. E. (2020). Propriétés électroniques et optiques des pérovskites inorganiques halogénées de type $ASiI_3$ (A= Li, Na, K, Rb et Cs) par la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). *Sciences des Structures et de la matière*, 2.
- [4] Marchand, R., Pors, F., Laurent, Y., Regreny, O., Lostec, J., & Haussonne, J. M. (1986). Perovskites oxy-nitruées utilisées en tant que matériaux diélectriques. *Le Journal de Physique Colloques*, 47(C1), C1-901.
- [5] LARBI, A. H. *Contribution à l'étude des propriétés physiques des pérovskites dans différentes phases structurales* (Doctoral dissertation, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf d'Oran).
- [6] Van Roekeghem, A., Carrete, J., Oses, C., Curtarolo, S., & Mingo, N. (2016). High-throughput computation of thermal conductivity of high-temperature solid phases: the case of oxide and fluoride perovskites. *Physical Review X*, 6(4), 041061.
- [7] Deleporte, E. (2017). Les pérovskites hybrides: des excitons sur mesure pour l'optoélectronique. *Photoniques*, (87), 40-43.
- [8] Tsai, H., Nie, W., Blancon, J. C., Stoumpos, C. C., Soe, C. M. M., Yoo, J., ... & Mohite, A. D. (2018). Stable light-emitting diodes using phase-pure Ruddlesden–Popper layered perovskites. *Advanced Materials*, 30(6), 1704217.
- [9] Zhang, H., Chen, T., & Fu, H. (2020). Concrete perovskites for fabricating high-quality micro-laser arrays. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(45), 16042-16047.
- [10] Lopez-Fraguas, E., Arredondo, B., Vega-Colado, C., del Pozo, G., Najafi, M., Martin-Martin & Romero, B. (2019). Visible light communication system using an organic emitter and a perovskite photodetector. *Organic Electronics*, 73, 292-298.
- [11] Han, T. H., Jang, K. Y., Dong, Y., Friend, R. H., Sargent, E. H., & Lee, T. W. (2022). A roadmap for the commercialization of perovskite light emitters. *Nature Reviews Materials*, 1-21.
- [12] Zhang, Q., Tavakoli, M. M., Gu, L., Zhang, D., Tang, L., Gao, & Fan, Z. (2019). Efficient metal halide perovskite light-emitting diodes with significantly improved light extraction on nanophotonic substrates. *Nature communications*, 10(1), 1-9.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the top and bottom edges, framing the text.

Chapitre I

Généralités sur les pérovskites et leurs Applications

Chapitre I

Généralités sur les pérovskites et leurs Applications

I-1 Introduction

Après avoir épuisé toutes les idées que nous apportent les nouvelles technologies, les chercheurs se sont orientés ces dernières années vers une nouvelle façon de développer les technologies existantes en découvrant de nouveaux matériaux afin que ces matériaux puissent prendre la place des matériaux anciens. Par exemple, la technologie des panneaux solaires.

La technologie des cellules solaires est très ancien, remontant au début du XIXe siècle, et la première à être inventée par le physicien français *Alexandre Becquerel* en 1839 [1], il recherchait alors l'effet de la lumière photovoltaïque et la considérait comme la base de la cellule solaire en découvrant l'émission d'énergie lorsque la lumière du soleil tombe sur une électrode.

En 1873, *Smith Willoughby* [2] a découvert que la conductivité des tiges de sélénium augmentait considérablement lorsqu'elles étaient exposées à une forte lumière. Cet article a été invoqué par les deux scientifiques, *Richard Evans Day* et *Williams Grylls Adams* [3], pour publier leurs recherches en 1877, où ils ont conclu que le sélénium peut produire un courant électrique lorsqu'il est exposé au soleil.

En 1888, la première cellule solaire a été créée en utilisant des composés de sélénium sur une fine couche d'or par le scientifique *Charles Frits* [4], mais ces cellules étaient inefficaces pour générer de l'énergie jusqu'à ce que *Russell Ole* [5] invente une cellule solaire au silicium en 1941.

Malgré les avantages techniques avancés des cellules solaires, elles souffrent de quelques problèmes techniques, dont le plus important est (le rendement 27% pour les cellules au silicium conventionnelles) [6], ce qui empêche son utilisation à l'échelle commerciale. C'est pour ça les scientifiques ont essayé de développer cette technologie grâce à des recherches lancées il y a des années. Ces recherches ont abouti à l'invention des cellules solaires à pérovskite (le rendement de 29%) [7].

La pérovskite est un type de matériau qui présente des capacités exceptionnellement prometteuses en termes de transport et de qualités physiques par rapport aux matériaux

céramiques ou composites typiques. Dans les domaines de la science des matériaux, de la physique, de la chimie, de la géologie et de l'ingénierie, ils ont récemment suscité beaucoup d'intérêt. Ils ont déjà été largement utilisées dans les LED, le photovoltaïque, les photos détecteurs, et les applications laser [8].

Ce chapitre donne un aperçu des pérovskites, y compris leur création, leur histoire et leur catégorisation et leurs Applications dans les dispositifs optiques et optoélectroniques.

I-2 Histoire de pérovskite

L'histoire des cellules solaires à pérovskite remonte à 1839, lorsqu'un scientifique allemand du nom de **Gustav Rose** [9] a découvert un nouveau minéral à base de titanate de calcium dans les montagnes de l'Oural et l'a surnommé « pérovskite » d'après le minéralogiste russe **Lev von Perovski** [10].

D. Weber [11] de l'Université de Stuttgart en Allemagne a produit la première pérovskite halogénure organique-inorganique en 1978, remplaçant les cations de césium dans le composé halogénure original synthétisé par **Wells et al** (en 1892) [12].

Avant la Première Guerre mondiale à l'école scientifique de Sheffield **HL Wells et al** dans une unité de l'Université de Yale a préparé la première pérovskite aux halogénures synthétiques à base de césium et de plomb. Environ un demi-siècle plus tard, bien que sa structure pérovskite et La photoconductivité a également été rapportée dans ce matériau n'ait été déterminée que dans les années 1950 par **C.K. Møller** [13] au Collège Royal Vétérinaire et Agricole de Copenhague, au Danemark.

Pendant ce temps, des scientifiques de Philips (Eindhoven, Pays-Bas) et de Western Electric (New York, New York) ont développé des pérovskites d'oxyde à utiliser dans les condensateurs et les transducteurs électromécaniques [14]. À partir des années 1950, la recherche et le développement sur les pérovskites oxydées ont explosé, entraînant leur utilisation dans une large gamme de produits, notamment les piles à combustible, les articles en vitrocéramique, les catalyseurs, les capteurs de gaz, les éléments chauffants, les lasers et les dispositifs supraconducteurs, ainsi que les condensateurs multicouches de plus en plus populaires [15].

Les capacités optoélectroniques des pérovskites aux halogénures ne seraient pas utilisées pour des applications commerciales avant 16 ans. Des dispositifs électroluminescents basés sur des

pérovskites halogénures organiques-inorganiques luminescents ont été développés en 1994 par **T.J. Watson** [16] de le centre de recherche IBM (Yorktown Heights, New York), et des cristaux optiques non linéaires à base de sels d'halogénure de césium-germanium ont été développés en 1996 par **Boeing** [17] Amérique du Nord (Seal Beach, Californie).

En 1999, l'institut national des sciences et technologies industrielles avancées (Tokyo, Japon) a annoncé la fabrication d'une couche d'absorption optique pour une cellule solaire constituée d'un composé de pérovskite à base de terres rares [18].

Le nouveau millénaire a vu une augmentation de la recherche sur les cellules solaires à pérovskite, entraînant le développement de nouvelles formulations de matériaux et de nouvelles méthodes de fabrication, ainsi que les premières étapes vers la commercialisation.

La figure suivante présente Histoire de pérovskite

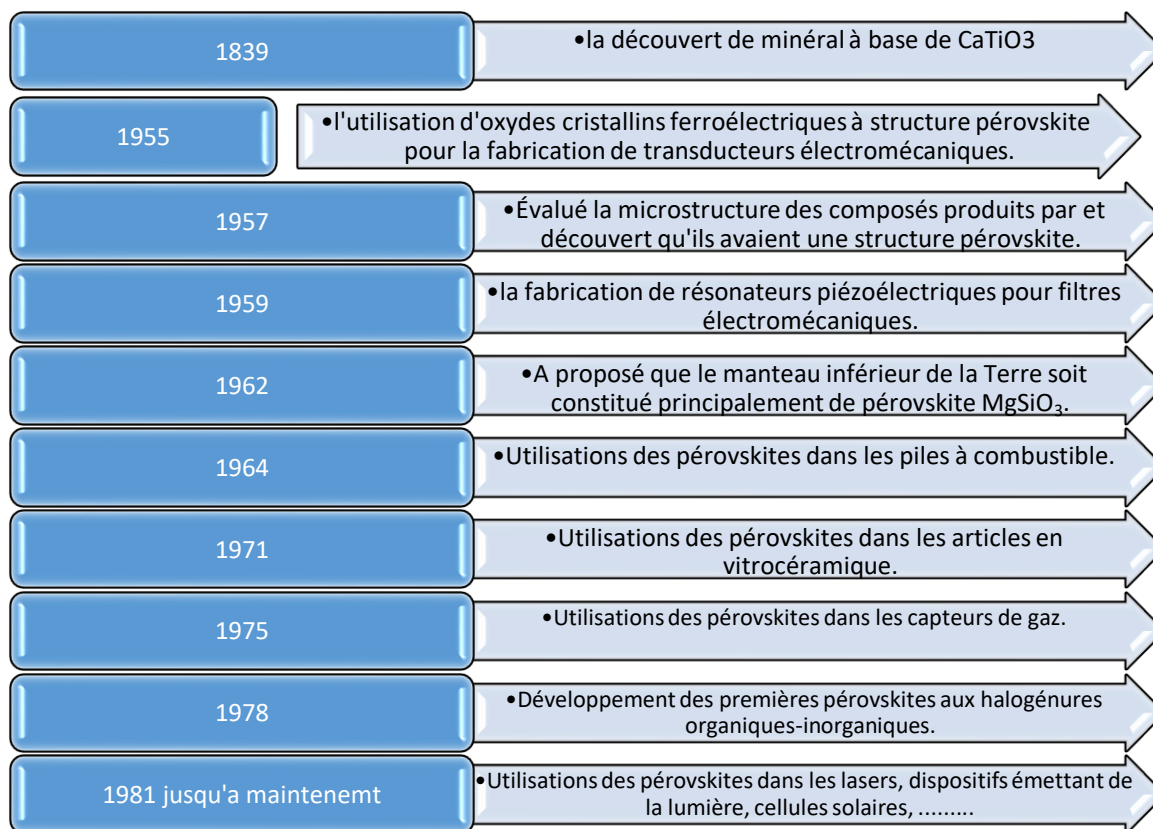


Figure I-1: Histoire de pérovskite.

I-3 Description de la structure

La minérale pérovskite (CaTiO_3), du nom du minéralogiste russe *M. Lev Alekseyevich von Perovski* (1792-1856), a donné naissance au terme pérovskite. Les pérovskites sont une large classe de minéraux avec une structure cristalline similaire ou dérivée de CaTiO_3 , avec la formule générale ABX_3 . A et B sont des cations dans les pérovskites, tandis que X est l'anion, et les cations A sont plus grands que les cations B. Un octaèdre de six anions X entoure le plus petit cation. En conséquence, ce réseau de pérovskite est constitué d'octaèdres connectés au sommet reliés par des cations A [19].

La figure suivante présente La structure cubique de la pérovskite ABX_3 .

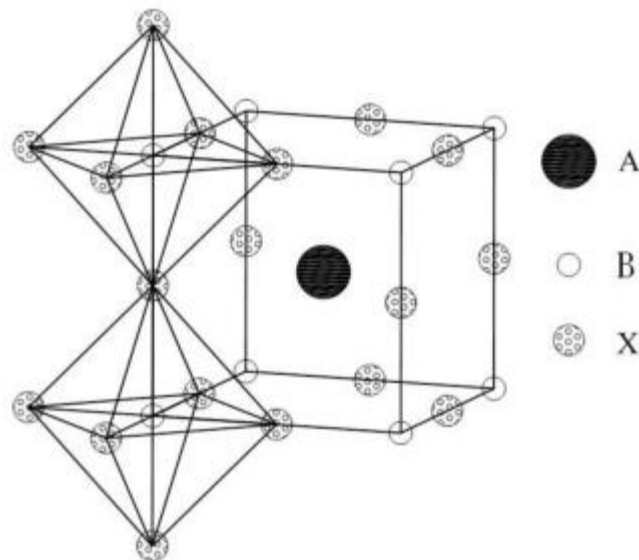


Figure I-2: La structure cubique de la pérovskite ABX_3 .

L'intégrité structurale de la structure pérovskite est souvent fournie par l'ion-site, tandis que les caractéristiques sont déterminées par l'ion-site. La structure de pérovskite idéale appartient cependant au groupe d'espace cubique Pm-3m (n°221), avec A, B occupant $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$ respectivement, pour les trois atomes X occupant $(1/2, 1/2, 0)$ et $(1/2, 0, 1/2)$ et $(0, 1/2, 1/2)$ [20].

Outre CaTiO_3 , plusieurs minéraux naturels, tels que l'ilménite FeTiO_3 [21], SrTiO_3 [22] et d'autres, ont une structure pérovskite.

Ces dispositifs à base de pérovskite peuvent recevoir une variété de noms, qui peuvent se rapporter à une classe plus large de matériaux ou à une combinaison spécifique, selon leur structure plutôt générique. Nous avons préparé le tableau ci-dessous pour illustrer le nombre de noms pouvant être dérivés d'une seule structure fondamentale [23].

A	B	X
Cation organique	Métal	Trihalogénure (ou trihalogénure)
Méthylammonium	Plomb	Iodure (ou triiodure)
Formamidinium	Plomber	Chlorure (ou trichlorure)

Tableau I-1: le nombre de noms pouvant être dérivés d'une seule structure.

Le tableau suivant résume les éléments possibles pour les cations et les anions qui forment la pérovskite [24].

A	B	X	ABX ₃ (exemple)
Li, Na, K Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Al, In, Ti, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Te, I, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Pu, Eu, Am, Gd, Tb, Dy Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Ti, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As Sb, Bi, S, Se, Te, Cl, Br, I, Ce Th, Pa, U, Np, Sm, Pu, Eu, Am, Dy, Ho, Er Tm, Yb, Lu	H O F Cl Br I	KSrH ₃ CaTiO ₃ NaBeF ₃ CsZnCl ₃ RbSnBr ₃ CsSnI ₃

Tableau I-2: les éléments possibles pour les cations et les anions qui forment la pérovskite.

D'après le tableau la formule générale des pérovskites est ABX₃ (X=H, O, F, Cl, Br, I). Dans le paragraphe suivant, nous allons concentrer l'explication sur les pérovskites de la formule générale ABF₃.

I-3-1 Fluoride- Pérovskite

Dans les composés considérés avec la formule chimique ABF_3 , F est supposé être un anion fluor, et A, B sont les cations. La structure de ces matériaux peut être définie comme un empilement de couches AX_3 ordonnées et compactes, les cations B couvrant toutes les positions octaédriques d'anions entre les deux. L'empilement de couches cubiques et hexagonales est les deux variétés d'empilement de couches AX_3 parfait. Les octaèdres BX_6 partagent des coins dans l'emballage cubique idéal [25].

La structure pérovskite cubique est formée en trois dimensions. Tous les composés ayant des structures qui peuvent être obtenues à partir du type de pérovskite idéal par de légères distorsions du réseau ou la suppression de certains atomes sont inclus dans la famille des pérovskites.

A est un élément monovalent, divalent ou trivalent, tandis que B est pentavalent, tétravalent ou trivalent dans ces composés de type pérovskite.

Les propriétés physiques des composés de type pérovskite ont fait l'objet de recherches approfondies [26, 27,28].

Le cation B a une taille plus petite que le cation A, ce qui distingue les composés. Dans chaque direction [100], les chaînes linéaires d'octaèdres Bx_6 sont étirées.

La forme de symétrie la plus élevée de ces pérovskites appartient alors à la structure cubique idéale dans le groupe d'espace holoédrique centrosymétrique $Pm\bar{3}m$.

En d'autres termes, le cadre des octaèdres BX_6 détermine les dimensions et la stabilité de ces structures de type pérovskite. Cette stabilité est caractérisée par le "facteur de tolérance".

I-4 Condition de la stabilité

D'après **Tableau I-2**, on trouve $A_{49}^1 \cdot A_{68}^1 \cdot A_6^1 = 19992$ structures des pérovskites possibles peuvent être formées, mais la plupart d'entre elles sont instables.

L'interaction réactionnelle entre la pérovskite limite sa stabilité dans les roches ignées. Elle est rarement rencontré combiné dans les roches volcaniques, à l'exception d'une étendue camerounaise [29].

La formule générique ABO_3 décrit la structure des pérovskites, qui est approximativement cubique. L'ion du site A dans cette structure est généralement un élément alcalino-terreux ou de terre rare près du centre du réseau. Les éléments de métal de transition 3d, 4d et 5d constituent les ions du site B dans les coins du réseau. Si le facteur de tolérance de Goldschmidt est compris entre 0,75 et 1, un nombre considérable d'éléments métalliques sont stables dans la structure pérovskite [30].

I-4-1 Le facteur de tolérance de Goldschmidt

Victor Moritz Goldschmidt [31] a décrit le facteur de tolérance pour la pérovskite pour la première fois en 1926, Il l'a présenté comme un critère de stabilité et de distorsion de la structure cristalline [32]. Les facteurs de tolérance étaient auparavant uniquement utilisés pour caractériser la structure pérovskite ABO_3 , mais ils sont maintenant utilisés pour décrire les autres structures comme ABF_3 [33]. Le facteur de tolérance peut également être utilisé pour déterminer la compatibilité d'un ion avec une structure cristalline.

Le facteur de tolérance de Goldschmidt t est le rapport géométrique le plus largement utilisé et le plus efficace pour la structure pérovskite [34] :

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

Où r_A et r_B sont respectivement le rayon ionique des cations des sites A et B.

r_X est le rayon ionique de l'anion.

Le facteur de tolérance détermine si le cation du site A peut s'insérer dans les cavités du cadre BX_3 . Un facteur de tolérance de 1 implique une correspondance parfaite ; les pérovskites se forment généralement dans la gamme entre 0,8 et 1, bien qu'elles puissent être déformées dans la

moitié inférieure de cette gamme en raison de l'inclinaison des octaèdres BX₆ et de l'abaissement de la symétrie.

Si $t > 1$, le cation du site A est trop gros, ce qui empêche la production d'une pérovskite, et si $t < 0,8$, le cation A est trop petit, ce qui conduit à d'autres structures. Le facteur de tolérance s'est avéré extrêmement utile pour définir et prévoir la stabilité des pérovskites oxydées et fluorées [35].

L'électronégativité élevée des anions dans ces composés se traduit par un degré élevé d'ionicté dans la liaison, ce qui rend les hypothèses du modèle de sphère dure plus précises. *Li et al* [36] ont trouvé 192 composés ABO₃ dans leur étude de 2004, dont 121 produisaient des pérovskites à température et pression ambiantes. En utilisant les critères du facteur de tolérance pour la stabilité des pérovskites entre 0,8 et 1, 163 (85 %) des 192 substances ont été classées avec précision comme pérovskites ou non pérovskites. En utilisant un critère de stabilité de la pérovskite de $t > 0,85$, les mêmes scientifiques ont découvert que 62 (95 %) des 65 composés ABF₃ étaient classés de manière appropriée [37].

I-5 Propriétés des pérovskites

Ce paragraphe résume les caractéristiques des pérovskites. Les applications de ces matériaux sont basées sur leurs capacités diélectriques, ferroélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques, qui sont importantes dans des applications électroniques comparables telles que les dispositifs électromécaniques.

I-5-1 Diélectrique

Un matériau diélectrique est une substance qui conduit mal l'électricité mais supporte efficacement les champs électrostatiques. Un champ électrostatique peut stocker de l'énergie si le flux de courant entre les pôles de charge électrique opposés est réduit au minimum et si les lignes de flux électrostatiques ne sont pas obstruées ou interrompues. Cette fonctionnalité est très utile dans les condensateurs aux fréquences radio. Les lignes de transmission radiofréquence sont également construites avec des matériaux diélectriques [38].

Lorsqu'aucun champ électrique n'est donné à un milieu contenant des molécules polaires, elles seront généralement dans des orientations aléatoires. En orientant les moments dipolaires des molécules polaires, un champ électrique appliqué polarise la substance [39].

Cela réduit le champ électrique effectif entre les plaques, augmentant la capacité de la structure de plaques parallèles. Pour réduire tout courant continu de fuite via un condensateur, le diélectrique doit être un bon isolant électrique [40].

I-5-2 Ferroélectrique

Les transitions de phase ferroélectriques sont fréquemment classées comme displacives (comme BaTiO_3) [41] ou comme ordre-désordre (comme NaNO_2) [42], mais de nombreuses transitions de phase présentent des caractéristiques des deux. La transition dans le titanate de baryum [43], un ferroélectrique à déplacement typique, peut être comprise en termes de catastrophe de polarisation, dans laquelle si un ion est légèrement déplacé de l'équilibre, la force des champs électriques locaux due aux ions dans le cristal augmente plus rapidement que la forces de rappel élastique [44]. En conséquence, les emplacements des ions d'équilibre se déplacent de manière asymétrique, ce qui entraîne un moment dipolaire persistant. Dans le titanate de baryum, le déplacement ionique fait référence à la position relative de l'ion titane dans la cage octaédrique d'oxygène [45]. Une autre substance ferroélectrique importante est le titanate de plomb [46], Bien que la structure soit similaire à celle du titanate de baryum, le mécanisme d'entraînement de la ferroélectricité est plus complexe, les interactions entre les ions plomb et oxygène jouant également un rôle. Chaque cellule unitaire dans un ferroélectrique ordre-désordre a un moment dipolaire, mais à des températures élevées, elles pointent dans des directions aléatoires. Lorsque la température est réduite et que la transition de phase se produit, les dipôles d'un ordre de domaine pointent tous dans la même direction [47].

I-5-3 Piézoélectrique

De nombreux matériaux, à la fois naturels et artificiels, présentent une variété de phénomènes piézoélectriques. La berlinite [48] (qui est physiquement identique au quartz), le sucre de canne, le quartz, le sel de Rochelle, la topaze, la tourmaline et l'os sont des exemples de matériaux piézoélectriques naturels [49] (l'os sec présente certaines propriétés piézoélectriques en raison des cristaux d'apatite, et l'effet piézoélectrique est généralement censé agir comme un capteur de force biologique). Le titanate de baryum et le titanate de zirconate de plomb sont deux exemples de matériaux piézoélectriques artificiels [50].

L'effet piézoélectrique est réversible, ce qui signifie que les matériaux qui présentent l'effet piézoélectrique direct (la création d'électricité lorsqu'une contrainte est appliquée) présentent

également l'effet piézoélectrique inverse (la génération de contrainte lorsqu'un champ électrique est appliqué) [51].

Lorsqu'un matériau piézoélectrique est soumis à une contrainte mécanique, les centres de charge positifs et négatifs du matériau changent, ce qui crée un champ électrique externe. Lorsque le champ électrique externe est inversé, il étire ou comprime le matériau piézoélectrique [52].

L'effet piézoélectrique est particulièrement bénéfique dans diverses applications telles que la génération et la détection de son, la génération de haute tension, la génération de fréquence électronique, les microbalances et la focalisation ultra fine d'ensembles optiques [53].

I-5-4 Pyroélectrique

La pyroélectricité est un phénomène bien connu qui a été signalé pour la première fois en 314 avant JC par le philosophe *grec Théophraste* [54] dans sa thèse "On Stones". Il a remarqué que lorsqu'il était chauffé, le lyngourion de pierre (très probablement la tourmaline minérale) se chargeait, attirant des fragments de sciure de bois ou de paille [55]. *J. G. Schmidt* a documenté l'expérience des tailleurs de pierres précieuses hollandais au début du 18ème siècle selon lesquelles la tourmaline a la vertu non seulement d'extraire les cendres des charbons chauds ou ardents, comme un aimant fait le fer, mais aussi de les repousser plus tard. Ces deux découvertes caractérisent déjà le comportement fondamental des matériaux pyroélectriques en réponse à la formation d'une charge de flux de chaleur lors d'un changement de température, suivie d'une élimination progressive de la charge, si la température ne fluctue pas [56].

La pyroélectricité apparaît dans certains matériaux (semi)cristallins qui répondent à trois exigences : la structure moléculaire doit avoir un moment dipolaire non nul, pas de centre de symétrie et aucun ou un seul axe de symétrie de rotation qui n'est pas inclus dans un axe d'inversion. Vingt et une des 32 classes de cristaux ne sont pas centrosymétriques et dix d'entre elles ont des caractéristiques pyroélectriques. Outre les qualités pyroélectriques, tous ces matériaux ont des propriétés piézoélectriques : ils génèrent une charge électrique en réponse à une contrainte mécanique [57]. Certains matériaux pyroélectriques sont ferroélectriques, ce qui signifie qu'un champ électrique externe suffisamment fort peut inverser la polarisation électrique spontanée et que le matériau est défini par la température de Curie T_c . Au-dessus de ce point, il est paramagnétique [58].

Ces matériaux comprennent des céramiques inorganiques telles que le $BaTiO_3$ ou des cristaux

tels que le sulfate de triglycérine et le LiNbO_3 [59], des polymères semi-cristallins tels que le PVDF (fluorure de polyvinylidène) et son copolymère avec le TrFE (trifluoroéthylène), et des matériaux biologiques tels que le collagène, les peptides et l'hydroxyapatite [60], un constituant majeur de l'os. Les matériaux ferroélectriques ont des coefficients pyroélectriques plus élevés que les non ferroélectriques, ce qui les rend plus attrayants pour les applications [61].

La figure suivante présente les différentes propriétés des pérovskites et leurs applications.

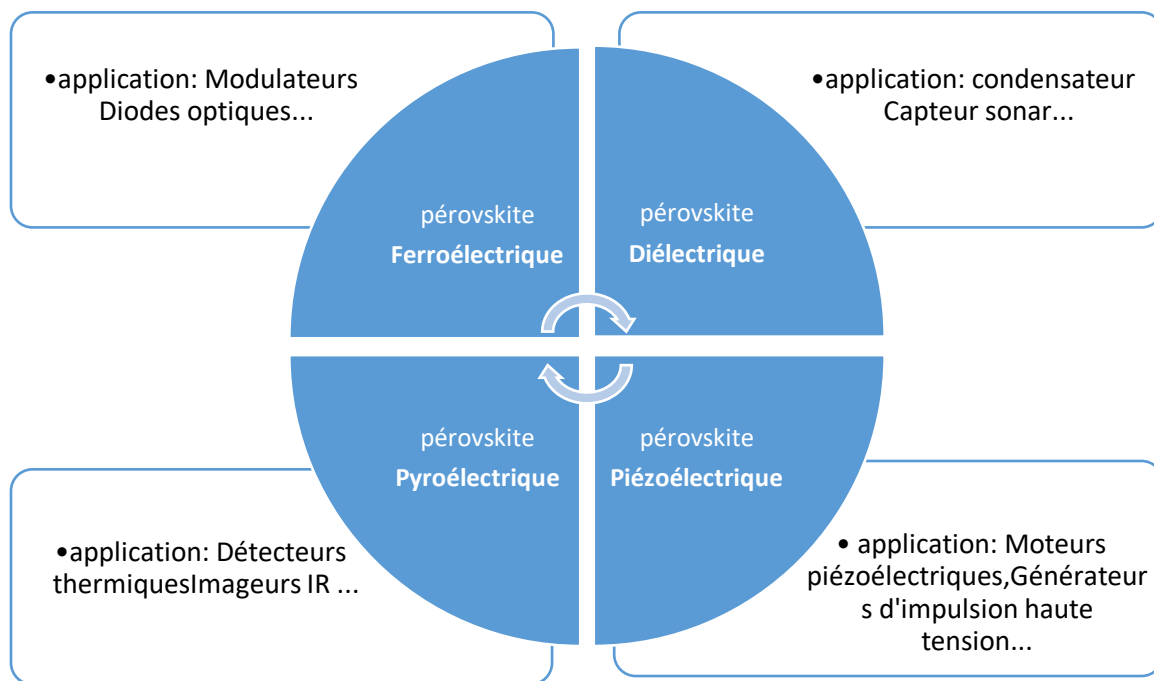


Figure I-3: les différentes propriétés des pérovskites et leurs applications.

Ces propriétés se prêtent à de nombreuses applications technologiques comme : (Les guides d'ondes optiques, les capteurs d'oxygène à haute température, les dispositifs à ondes acoustiques de surface, la mémoire dynamique à accès aléatoire, les doubleurs de fréquence, les condensateurs multicouches, les thermistances et les transducteurs, condensateur intégré dans les circuits CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) [62] compacité dans les téléphones mobiles, les microsystèmes résonnants pour les scanners optiques, capteur infrarouge pour caméras de nuit, ou encore mémoires de stockage. dans la paragraphe suivante, nous allons expliquer les applications des pérovskites.

I-6 Application de pérovskite

Les pérovskites ABX_3 forment une classe importante de structures cristallines pour lesquelles présentent une multitude de phénomènes, tels que la ferroélectricité, le magnétisme, la multiferroïcité, la piézoélectricité, la magnétoélectricité, les ordres de charge et d'orbite, la supraconductivité, etc... De ce fait, elles constituent un riche terrain de recherche et sont importantes pour diverses technologies, qui expliquent la multitude d'activités qui leur ont été consacrées. De façon intéressante, dans cette partie Nous nous concentrerons sur les utilisations de la pérovskite dans ces technologies.

I-6-1 Application de pérovskite dans les dispositifs optiques et optoélectroniques

L'optoélectronique est la recherche, la conception et la construction d'un dispositif matériel qui transforme l'énergie électrique en lumière et la lumière en énergie en utilisant des semi-conducteurs pour communiquer entre l'optique et l'électronique. Des minéraux cristallins solides, plus légers que les métaux mais plus lourds que les isolants, constituent ce dispositif. Un dispositif optoélectronique est essentiellement un dispositif électrique basé sur la lumière. De nombreuses applications optoélectroniques, telles que les services militaires, les télécommunications, les systèmes de contrôle d'accès automatique et les équipements médicaux, utilisent cette technologie [63].

Les pérovskites ont ouvert la voie aux dispositifs optoélectroniques de nouvelle génération hautes performances. La stabilité de ces matériaux dans des conditions humides, les transitions de phase, l'hystérésis, la toxicité intrinsèque et les prix élevés des matériaux ont tous été abordés avec un succès scientifique significatif. L'énorme adaptabilité des structures et des compositions de pérovskite est prometteuse pour de futures améliorations technologiques, même si ces préoccupations sont pour la plupart inexplorées [64].

Les diodes électroluminescentes (LED), les diodes laser, les photodiodes, la fibre optique et les cellules solaires constituent la majorité des dispositifs optoélectroniques.

La figure suivante présente les applications les plus importantes de la pérovskite.

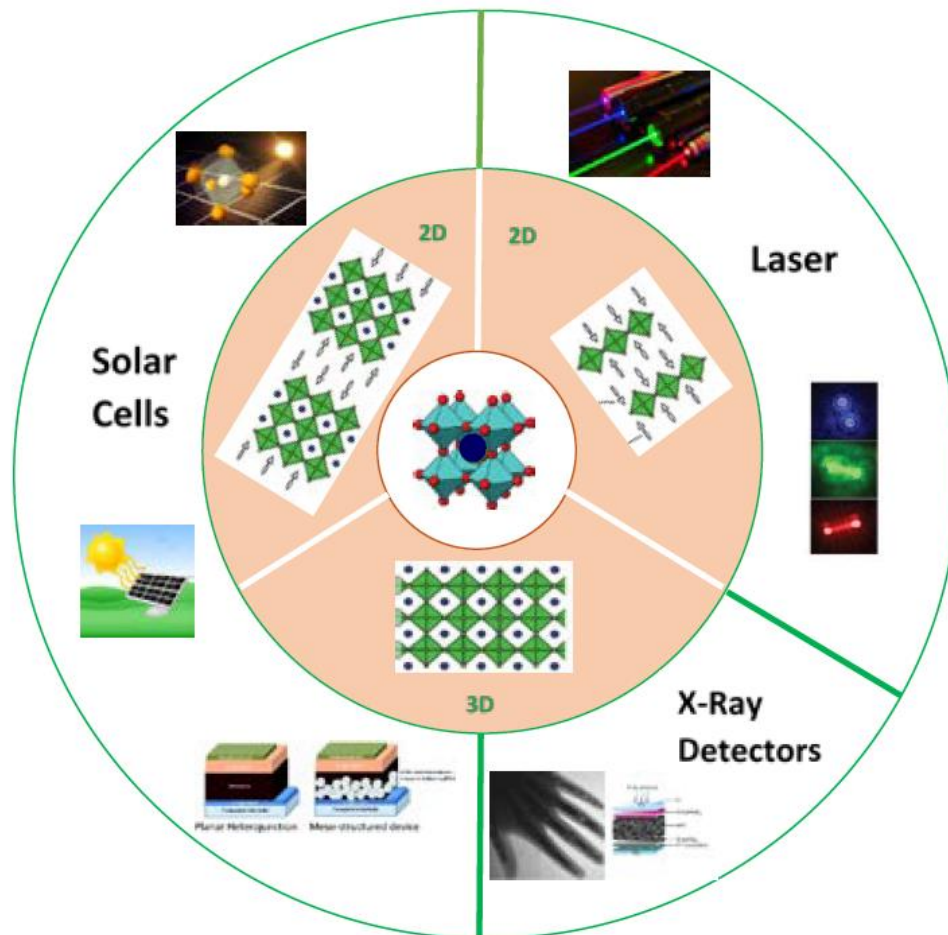


Figure I-4: les applications les plus importantes de la pérovskite.

I-6-1-1 Les diodes électroluminescentes à pérovskite

Un composant électrique connu sous le nom de diode électroluminescente (LED) est simplement une source lumineuse à semi-conducteur à deux fils. Il s'agit d'une diode à jonction p-n qui émet de la lumière lorsqu'une tension est appliquée aux fils, provoquant la recombinaison des électrons à l'intérieur de l'appareil avec des trous d'électrons, libérant de l'énergie sous forme de photons. La couleur de la lumière est régie par la bande interdite d'énergie du semi-conducteur sélectionné dans un processus connu sous le nom d'électroluminescence [65].

Les semi-conducteurs à bande interdite directe sont utilisés dans les LED de haute qualité d'aujourd'hui, mais la production de ces dispositifs est difficile car ils doivent être traités à des températures élevées et sous vide, ce qui les rend coûteux à créer en grandes quantités. Les

pérovskites, qui sont des semi-conducteurs à bande interdite directe, pourraient être une alternative viable à d'autres types de matériaux à bande interdite directe pour des applications telles que les écrans couleur, car ils sont peu coûteux et simples à fabriquer, et peuvent être facilement modifiés pour émettre une large gamme de couleurs [66].

En raison de son rendement élevé, de son coût de fabrication bon marché, de son émission de lumière extrêmement pure et largement contrôlable et d'autres avantages, les diodes électroluminescentes à pérovskite (PeLED) ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années. L'efficacité quantique externe des PeLED a été considérablement augmentée à plus de 20%, bien comparable aux technologies d'émission de lumière commercialisées existantes, grâce à des efforts importants dans l'ingénierie des compositions de pérovskite et des architectures de dispositifs. Cependant, une stabilité opérationnelle médiocre, telle que l'instabilité du spectre dans les PeLED bleu pur (longueur d'onde d'émission, 450–470 nm) et rouge pur (longueur d'onde d'émission, 620–650 nm), ainsi qu'une durée de vie opérationnelle limitée sous polarisation électrique, continuent à limiter leurs utilisations potentielles [67].

I-6-1-2 Les diodes laser

Les lasers sont des appareils qui amplifient et excitent des atomes ou des molécules pour produire de la lumière à certaines longueurs d'onde, ce qui produit un faisceau de rayonnement très étroit. Typiquement, l'émission est confinée à une petite gamme de longueurs d'onde visibles, infrarouges ou ultraviolettes. Les lecteurs de disques optiques, les imprimantes laser, les lecteurs de codes-barres, la fibre optique, la chirurgie au laser et d'autres utilisations médicales, les équipements militaires et d'application de la loi, et bien d'autres secteurs et applications utilisent des lasers [68].

Pour créer les couleurs primaires rouge, vert et bleu à partir d'une source ponctuelle, les systèmes de projection laser actuels utilisent un laser bleu focalisé pour pomper un matériau luminescent. L'efficacité optique de cette méthode est limitée. Les nanocristaux de pérovskite pourraient être utilisés comme matériau à gain vert ou rouge, réduisant la complexité et les dépenses des projecteurs laser haut de gamme (une réduction des coûts de 30 à 40 % pour la source lumineuse du projecteur est prévue). Dans ce contexte, la bande interdite ajustable des pérovskites et l'excellent gain optique sont essentiels [69].

Les lasers plasmoniques ont suscité l'intérêt en raison de leur potentiel à créer une lumière

cohérente dans des volumes de mode inférieurs à la limite de diffraction des lasers photoniques. Alors que des dispositifs à l'échelle nanométrique dans une ou deux dimensions ont été développés, le laser plasmonique avec des cavités submicrométriques dans les trois dimensions s'est avéré problématique. Nous développons des lasers plasmoniques de taille submicrométrique sur des substrats d'or revêtus de polymère à température ambiante en utilisant des cristaux de pérovskite de césium-plomb-bromure (CsPbBr_3) [70].

I-6-1-3 La cellule solaire pérovskite

Une cellule solaire pérovskite est une cellule qui utilise un composé structuré en pérovskite comme couche active de collecte de lumière, le plus souvent un matériau hybride organique-inorganique à base de plomb ou d'halogénure d'étain [71].

Les matériaux pérovskites sont généralement peu coûteux et faciles à fabriquer. Ils ont des qualités inhérentes telles qu'un large spectre d'absorbance, une séparation de charge rapide, de longues distances de transport d'électrons et de trous, une durée de vie prolongée de séparation des porteurs et d'autres qui en font des matériaux appropriés pour les cellules solaires à semi-conducteurs [72].

En 2012, les professeurs *Henry Snaith* [73] de l'Université d'Oxford et *Michael Graetzel* de l'École polytechnique fédérale de Lausanne [74] ont découvert que les cellules solaires contenant de la pérovskite comme composant actif pouvaient être fabriquées avec des rendements de conversion de puissance supérieurs à 10% pour transformer les rayons du soleil en énergie électrique, s'appuyant sur le travail de *Tsutomu Mayasaka* de Tokyo [75]. *Snaith* a augmenté ce chiffre à 17% deux ans plus tard. Il a fallu 20 ans d'études pour que les cellules solaires à base de silicium en arrivent là.

Depuis lors, l'efficacité des cellules solaires à pérovskite pour convertir la lumière du soleil en électricité a augmenté, le record du laboratoire s'établissant à 25,6 % (en avril 2021) [76].

Les cellules solaires en pérovskite sont également combinées avec des cellules solaires en silicium ordinaires par des chercheurs. Les conceptions nanotexturées ont la capacité d'atteindre une efficacité de conversion de puissance de plus de 29 % [77], ce qui, selon les simulations, pourrait être encore amélioré avec de meilleures procédures de fabrication et plus de texturation.

Références

- [1] Becquerel, A. E. (1839). Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire au moyen des courants électriques. *CR Acad. Sci*, 9(145), 1.
- [2] Smith, W. (1873). Effect of Light on Selenium. *Nature*, 7, 303.
- [3] Adams, W. G., & Day, R. E. (1877). V. The action of light on selenium. *Proceedings of the Royal Society of London*, 25(171-178), 113-117.
- [4] Sa'atlu, B. (2014). Innovative Solar Panels with 60% Efficiency. *Horizon Research Publishing, Energy and Environmental Engineering*, 2(4), 98-102.
- [5] Karlekar, G. S., Sheikh, A., Wasekar, A., & Rakhunde, S. A REVIEW PAPER ON SOLAR POWER TREE.
- [6] Slaoui, A., & Guillemoles, J. F. (2009). Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque. *l'actualité chimique*, (331), 1.
- [7] Ahanogbe, K., Connolly, J., Léon, C., Le Gall, S., Gueunier-Farret, M. E., Saponi, D., ... & Kleider, J. P. (2019, December). Optimisation de cellules solaires tandem à trois terminaux à base de pérovskites. In *JNPV 2019*.
- [8] Zhu, T. (2020). *Pérovskites hybrides et ingénierie d'interface pour l'amélioration des dispositifs optoélectroniques* (Doctoral dissertation, Université Paris sciences et lettres).
- [9] Rose, G. (1839). *De novis quibusdam fossilibus quae in montibus Uraliis inveniuntur*. typis AG Schadii.
- [10] von Perovski, L. A., & Bridgman, P. W. Different perovskite.
- [11] Weber, D. (1978). CH₃NH₃PbX₃, ein Pb (II)-system mit kubischer perowskitstruktur/CH₃NH₃PbX₃, a Pb (II)-system with cubic perovskite structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 33(12), 1443-1445.
- [12] Wells, H. L., & Penfield, S. L. (1892). ART. IV.--On a Series of Caesium Trihalides. *American Journal of Science (1880-1910)*, 43(253), 17.
- [13] MØller, C. H. R. (1958). Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides. *Nature*, 182(4647), 1436-1436.
- [14] Jaffe, H. (1950). Titanate ceramics for electromechanical purposes. *Industrial & Engineering Chemistry*, 42(2), 264-268.
- [15] Wainer, E., & Wentworth, C. (1952). Niobate and Tantalate Dielectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 35(8), 207-214.

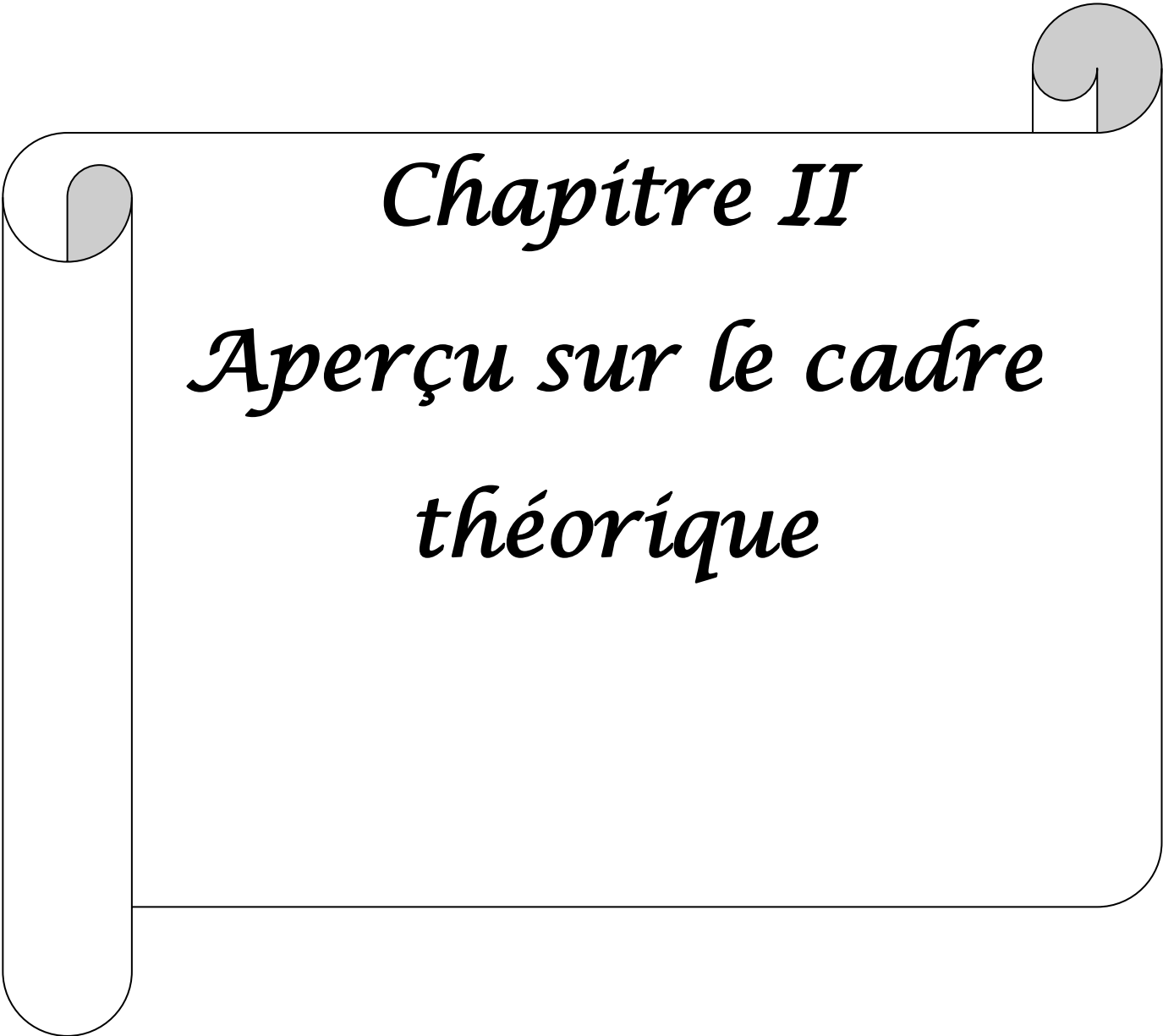
- [16] Watson, T. J. (1994). Managing, crafting and researching: words, skill and imagination in shaping management research. *British Journal of Management*, 5, S77-S87
- [17] Bebeau, J. M. (2020). *Analysis of Computational Modeling Methods as Applied to Single-Crystal Organohalide Perovskites* (Doctoral dissertation, University of South Florida).
- [18] Huang, H., & Zhu, J. J. (2019). The electrochemical applications of rare earth-based nanomaterials. *Analyst*, 144(23), 6789-6811.
- [19] Geguzina, G. A., & Sakhnenko, V. P. (2004). Correlation between the lattice parameters of crystals with perovskite structure. *Crystallography Reports*, 49(1), 15-19.
- [20] Darracq, S. (1993). *Contribution à l'étude des corrélations entre stœchiométrie, structure, liaison chimique et propriétés physico-chimiques de pérovskites oxygénées renfermant un élément 3d à un degré d'oxydation inusuel (Cu (III), Cu (IV), Fe (IV))* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [21] Leinenweber, K., Utsumi, W., Tsuchida, Y., Yagi, T., & Kurita, K. (1991). Unquenchable high-pressure perovskite polymorphs of MnSnO₃ and FeTiO₃. *Physics and Chemistry of Minerals*, 18(4), 244-250.
- [22] Kotomin, E. A., Eglitis, R. I., Maier, J., & Heifets, E. (2001). Calculations of the atomic and electronic structure for SrTiO₃ perovskite thin films. *Thin Solid Films*, 400(1-2), 76-80.
- [23] Nickel, E. H. (1964). Latrappite; a proposed new name for the perovskite-type calcium niobate mineral from the Oka area of Quebec. *The Canadian Mineralogist*, 8(1), 121-122.
- [24] Varma, P. R. (2018). Low-dimensional perovskites. In *Perovskite Photovoltaics* (pp. 197-229). Academic Press.
- [25] Wilson, A. (1958). Ferroelectricity in Crystals by H. D. Megaw. *Acta Crystallographica*, 11(4), 314
- [26] BENMHIDI, H. (2018). *Étude du premier Principe sur les propriétés électroniques, mécaniques et de transport des fluors pérovskites LiXF₃ (X= Be, Ba, Ca, Mg, Sr)* (Doctoral dissertation).
- [27] Rabie, A. R. A. R. (2018). *Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium NaXF₃ (X= Mg, Zn) par la méthode FP-LAPW* (Doctoral dissertation).
- [28] K. Hamada, T. Djaafri, A. Bendjedid, A. Djaafri, F. Saadaoui & D. Khodja (2022) Structural, elastic, electronic and optical investigations of fluoride-perovskite NaBeF₃: first-principles calculations, *Philosophical Magazine*, 102:7, 634-64.

- [29] Veksler, I. V., & Teptev, M. P. (1990). Conditions for crystallization and concentration of perovskite-type minerals in alkaline magmas. *Lithos*, 26(1-2), 177-189.
- [30] Pena, M. A., & Fierro, J. L. G. (2001). Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical reviews*, 101(7), 1981-2018.
- [31] Goldschmidt, V. M. (1926). *Die Gesetze der Krystallochemie. Die Naturwissenschaften*, 14(21), 477-485.
- [32] Demazeau, G., Pouchard, M., & Hagenmuller, P. (1974). Sur de nouveaux composés oxygénés du cobalt+ III dérivés de la perovskite. *Journal of Solid State Chemistry*, 9(3), 202-209.
- [33] Travis, W., Glover, E. N. K., Bronstein, H., Scanlon, D. O., & Palgrave, R. G. (2016). On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. *Chemical Science*, 7(7), 4548-4556.
- [34] Bhalla, A. S., Guo, R., & Roy, R. (2000). The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Materials research innovations*, 4(1), 3-26.
- [35] Goldschmidt, V. M. (1926). Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21), 477-485.
- [36] Li, C., Soh, K. C. K., & Wu, P. (2004). Formability of ABO₃ perovskites. *Journal of alloys and compounds*, 372(1-2), 40-48.
- [37] Li, C., Lu, X., Ding, W., Feng, L., Gao, Y., & Guo, Z. (2008). Formability of abx₃ (x= f, cl, br, i) halide perovskites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 64(6), 702-707.
- [38] Fenske, K., & Misra, D. (2000). Dielectric materials at microwave frequencies. *Blood*, 58, 0-27.
- [39] Psarras, G. C. (2018). Fundamentals of dielectric theories. In *Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage* (pp. 11-57). William Andrew Publishing.
- [40] Yang, L., Kong, X., Li, F., Hao, H., Cheng, Z., Liu, H., ... & Zhang, S. (2019). Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications. *Progress in Materials Science*, 102, 72-108.
- [41] Xiong, C., Pernice, W. H., Ngai, J. H., Reiner, J. W., Kumah, D., Walker, F. J., ... & Tang, H. X. (2014). Active silicon integrated nanophotonics: ferroelectric BaTiO₃ devices. *Nano letters*, 14(3), 1419-1425.

- [42] Ishibashi, Y., & Shiba, H. (1978). Successive phase transitions in ferroelectric NaNbO_3 and $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 45(2), 409-413.
- [43] Meyerhofer, D. (1958). Transition to the ferroelectric state in barium titanate. *Physical Review*, 112(2), 413.
- [44] Reznikov, Y., Glushchenko, A., & Garbovskiy, Y. (2017). Ferromagnetic and ferroelectric nanoparticles in liquid crystals. In *Liquid crystals with nano and microparticles* (pp. 657-693).
- [45] Kwei, G. H., Lawson, A. C., Billinge, S. J. L., & Cheong, S. W. (1993). Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(10), 2368-2377.
- [46] Shirane, G., Axe, J. D., Harada, J., & Remeika, J. P. (1970). Soft ferroelectric modes in lead titanate. *Physical Review B*, 2(1), 155.
- [47] Von Hippel, A. (1950). Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate. *Reviews of Modern Physics*, 22(3), 221.
- [48] Hong, W., Bin, X., Xiling, L., Jianru, H., Shuxia, S., & Hu, L. (1986). The piezoelectric and elastic properties of berlinite and the effect of defects on the physical properties. *Journal of Crystal Growth*, 79(1-3), 227-231.
- [49] Manbachi, A., & Cobbold, R. S. (2011). Development and application of piezoelectric materials for ultrasound generation and detection. *Ultrasound*, 19(4), 187-196.
- [50] Damjanovic, D., & Demartin, M. (1997). Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(23), 4943.
- [51] Katzir, S. (2006). The discovery of the piezoelectric effect. In *The Beginnings of Piezoelectricity* (pp. 15-64). Springer, Dordrecht.
- [52] Pak, Y. E. (1990). Crack extension force in a piezoelectric material.
- [53] Mason, W. P. (1981). Piezoelectricity, its history and applications. *The journal of the Acoustical Society of America*, 70(6), 1561-1566.
- [54] Lang, S. B. (1974). Pyroelectricity: A 2300-year history. *Ferroelectrics*, 7(1), 231-234.
- [55] Smits, J. G. (1978). Eigenstates of coupling factor and loss factor of piezoelectric ceramics.
- [56] Lang, S. B. (1999). The history of pyroelectricity: From ancient Greece to space missions. *Ferroelectrics*, 230(1), 99-108.

- [57] Ok, K. M., Chi, E. O., & Halasyamani, P. S. (2006). Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials: second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity. *Chemical Society Reviews*, 35(8), 710-717.
- [58] Keve, E. T., Abrahams, S. C., & Bernstein, J. L. (1969). Crystal structure of pyroelectric paramagnetic barium manganese fluoride, BaMnF₄. *The Journal of Chemical Physics*, 51(11), 4928-4936.
- [59] Safioui, J. (2010). *Nouvelle technique de photo-inscription dans LiNbO₃: autofocalisation contrôlée par effet pyroélectrique* (Doctoral dissertation, Université de Franche-Comté).
- [60] Navid, A., Lynch, C. S., & Pilon, L. (2010). Purified and porous poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) thin films for pyroelectric infrared sensing and energy harvesting. *Smart Materials and Structures*, 19(5), 055006.
- [61] Bowen, C. R., Taylor, J., LeBoulbar, E., Zabek, D., Chauhan, A., & Vaish, R. (2014). Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications. *Energy & Environmental Science*, 7(12), 3836-3856.
- [62] Rossel, C., Sousa, M., Marchiori, C., Fompeyrine, J., Webb, D., Caimi, D., ... & Babich, K. (2007). SrHfO₃ as gate dielectric for future CMOS technology. *Microelectronic engineering*, 84(9-10), 1869-1873.
- [63] Seo, J. H., Swinnich, E., Zhang, Y. Y., & Kim, M. (2020). Low dimensional freestanding semiconductors for flexible optoelectronics: materials, synthesis, process, and applications. *Materials Research Letters*, 8(4), 123-144.
- [64] Xin, B., Pak, Y., Mitra, S., Almalawi, D., Alwadai, N., Zhang, Y., & Roqan, I. S. (2019). Self-patterned CsPbBr₃ nanocrystals for high-performance optoelectronics. *ACS applied materials & interfaces*, 11(5), 5223-5231.
- [65] Veldhuis, S. A., Boix, P. P., Yantara, N., Li, M., Sum, T. C., Mathews, N., & Mhaisalkar, S. G. (2016). Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers. *Advanced materials*, 28(32), 6804-6834.
- [66] Bala, A., & Kumar, V. (2021). Direct band gap halide-double-perovskite absorbers for solar cells and light emitting diodes: Ab initio study of bulk and layers. *Physical Review Materials*, 5(9), 095401.
- [67] Zhao, C., Zhang, D., & Qin, C. (2020). Perovskite light-emitting diodes. *CCS Chemistry*, 2(4), 859-869.

- [68] Dong, H., Zhang, C., Liu, X., Yao, J., & Zhao, Y. S. (2020). Materials chemistry and engineering in metal halide perovskite lasers. *Chemical Society Reviews*, 49(3), 951-982.
- [69] Wang, L., King, I., Chen, P., Bates, M., & Lunt, R. R. (2020). Epitaxial and quasiepitaxial growth of halide perovskites: New routes to high end optoelectronics. *APL Materials*, 8(10), 100904.
- [70] Wu, Z., Chen, J., Mi, Y., Sui, X., Zhang, S., Du, W., ... & Liu, X. (2018). All-Inorganic CsPbBr₃ Nanowire Based Plasmonic Lasers. *Advanced Optical Materials*, 6(22), 1800674.
- [71] Green, M. A., Ho-Baillie, A., & Snaith, H. J. (2014). The emergence of perovskite solar cells. *Nature photonics*, 8(7), 506-514.
- [72] Lee, S. W., Bae, S., Kim, D., & Lee, H. S. (2020). Historical Analysis of High-Efficiency, Large-Area Solar Cells: Toward Upscaling of Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials*, 32(51), 2002202.
- [73] Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N., & Snaith, H. J. (2012). Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338(6107), 643-647.
- [74] Kim, H. S., Lee, C. R., Im, J. H., Lee, K. B., Moehl, T., Marchioro, A., ... & Park, N. G. (2012). Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Scientific reports*, 2(1), 1-7.
- [75] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the american chemical society*, 131(17), 6050-6051.
- [76] Kim, G. H., & Kim, D. S. (2021). Development of perovskite solar cells with > 25% conversion efficiency. *Joule*, 5(5), 1033-1035.
- [77] AMRAN AL-ASHOURI, & al (2020). Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction. *Science*, 370(6522), 1300-1309.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the rolled-up ends. The text is centered within the scroll.

Chapitre II

Aperçu sur le cadre

théorique

Chapitre II

Aperçu sur le cadre théorique

II-1. Introduction.

Ces dernières années, tous les scientifiques se sont dirigés vers la recherche de nouveaux matériaux à utiliser dans des technologies permettant d'obtenir de bons rendements et à moindre coût par rapport aux matériaux actuellement utilisés. L'objectif est donc d'obtenir de nouveaux matériaux aux propriétés adaptées à ces technologies.

La connaissance des propriétés électroniques, structurales, élastiques et magnétiques de tous les matériaux pouvant se substituer à tout appareil électronique ou magnétique utilisé dans l'industrie moderne et technologique. Par conséquent, la caractérisation des matériaux est la base de tout développement technologique (spintronique, optoélectronique, biophotonique ...).

Pour cette caractérisation nous avons besoin de moyens théoriques bien définis et de méthodes physiques et informatiques adaptées aux objectifs poursuivis, allant de la mécanique classique à la mécanique quantique et les différentes méthodes et améliorations apportées à cette théorie pour résoudre l'équation de Schrödinger. Car la résolution de cette équation nous permettra d'arriver à connaître toutes les propriétés physiques de tous les matériaux et ainsi connaître la possibilité de leur utilisation dans les technologies.

Parmi ces méthodes : DFT (Density Functional Theory en anglais), qui est la plus efficace pour l'étude et le calcul sur les matériaux pour obtenir des résultats très précis et fiables afin de déterminer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques de nos matériaux à l'aide du logiciel WIEN2K sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II-2. Les bases de la théorie

En 1929 *Paul Dirac* dit « Les lois physiques fondamentales nécessaires à la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi complètement connues, et la difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mène à des équations beaucoup trop complexes pour être résolues » [1]

Cet énoncé prouve que tout phénomène physique peut être écrit sous la forme d'une équation établie par *Erwin Schrödinger* (1887-1961) en 1925 [2], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit [3] :

$$H \psi_e = E \psi_e \quad (\text{II.1})$$

Où H : est l'hamiltonien moléculaire

ψ_e : est la fonction d'onde

E : Son propre énergie

La résolution de cette équation nous permettra d'arriver à calculer toutes les propriétés physiques des matériaux. Mais ce n'est pas aussi simple qu'il y paraît, car l'équation a de nombreuses complications, que nous aborderons dans les prochains paragraphes.

II-3. Présentation d'un hamiltonien d'un cristal

II-3-1. L'expression de l'hamiltonien

L'équation de Schrödinger est l'équation de base du théoricien physico-chimiste. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Cette équation s'écrit sous la forme:

$$H \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = E \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (\text{II.2})$$

Avec :

r_i : les positions des électrons N_e de masse m .

R_n : les positions des noyaux N_n de charge Z_n et masse M .

Tout phénomène physique qui peut être simplifié ou traduit sous la forme d'une expression mathématique, nous l'appelons : L' Hamiltonien.

H est l'opérateur Hamiltonien du système sa forme est :

$$H = T + V \quad (\text{II.3})$$

Où

T : l'opérateur de l'énergie cinétique.

Telque :

$$T = T_e + T_n \quad (\text{II.4})$$

V : l'opérateur de l'énergie potentielle.

Telque :

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

On remplace les deux équations (II.4) et (II.5) dans (II.3), Le développement de l'hamiltonien H du système s'écrit :

$$H = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.6})$$

Dans laquelle les termes T_e , T_n , V_{e-n} , V_{e-e} et V_{n-n} correspondent respectivement [4] :

L'énergie cinétique des électrons est :

$$T_e = -\frac{\hbar}{2} \sum_i^N \frac{\hbar^2}{m} \nabla_i^2 \quad (\text{II.7})$$

L'énergie cinétique des noyaux est :

$$T_n = -\frac{\hbar}{2} \sum_I^A \frac{\hbar^2}{M} \nabla_N^2 \quad (\text{II.8})$$

L'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux) est :

$$V_{e-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (\text{II.9})$$

L'énergie potentielle de l'interaction (électrons – électrons) est :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.10})$$

L'énergie potentielle de l'interaction (noyaux – noyaux) est :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II.11})$$

Où Z_I et Z_J sont les charges des noyaux I et J.

On remplace les équations (II.7), (II.8), (II.9), (II.10) et (II.11) dans (II.6), l'hamiltonien d'un cristal pourra être présenté sous la forme :

$$H = -\frac{\hbar}{2} \left(\sum_i^N \frac{\hbar^2}{m} \nabla_i^2 + \sum_I^A \frac{\hbar^2}{M} \nabla_N^2 \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \quad (\text{II.12})$$

En suite on remplace cette expression dans (II.1), on aura :

$$\left(-\frac{\hbar}{2} \left(\sum_i^N \frac{\hbar^2}{m} \nabla_i^2 + \sum_I^A \frac{\hbar^2}{M} \nabla_N^2 \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) \right) \psi_e = E \psi_e \quad (\text{II.13})$$

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde du système il faut résoudre cette équation à plusieurs variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et c'est pratiquement impossible même pour les systèmes d'un nombre de particules peu élevé.

II-3-2. Le problème à N corps

Dans la plupart des cas, nous ne trouverons pas de problème avec un seul corps, mais plutôt un problème à N corps, C'est ce qui rend difficile la résolution de cette équation de Schrödinger .

Reiner M. Dreizler et Eberhard K. U. Gross ont prouvé dans leur livre que la résolution de cette équation est très difficile et prend beaucoup de temps, et ils ont pris l'exemple de l'atome d'oxygène qui possède $Z=8$ électrons, où ils ont trouvé que le temps nécessaire pour écrire la fonction d'onde a besoin d'environ 3 169 milliards d'années [5].

La question qui se pose est : comment allons-nous résoudre ce problème ? Autrement dit, comment obtenir l'état fondamental du système à partir de l'équation de Schrödinger ?, sachant que l'hamiltonien du système est compliqué.

La réponse de cette question est il est impossible de résoudre cette équation de cette forme, c'est-à-dire c'est difficile pour trouver l'énergie E donc il faut simplifier le terme de H .

II-3-3. Approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger est l'approximation de Born et Oppenheimer qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en s'appuyant sur l'importante différence de masse entre les deux types de particules. En effet, à cause de leur masse plus élevée ($m_n = 1836 m_e$), le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons, et les électrons s'adaptent de manière adiabatique à la position des noyaux (L'énergie cinétique des noyaux est considéré comme négligeable par rapport à l'énergie cinétique des électrons parce que Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons).

$$T_n = -\frac{\hbar}{2} \sum_I^A \frac{\hbar^2}{M} \nabla_N^2 = 0$$

Deuxième mot en prendre le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant.

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} = cst$$

Selon **Born-Oppenheimer** (**Max Born** (1882-1970) et **Robert Oppenheimer** (1904-1967)) l'hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad (\text{II.14})$$

$$H = -\frac{\hbar}{2} \sum_i^N \frac{\hbar^2}{m} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.15})$$

Notons que par la suite, nous exprimerons les équations en unités atomiques pour plus de clarté :

$m=1$

$$\frac{\hbar}{m} = 1$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

Alors H peut s'exprimer d'une façon simple :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.16})$$

On remplace l'équation (II.16) dans l'équation (II.1), on obtient:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.17})$$

La fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire selon :

$$\psi_e([r_i, R_i]) = X(R) \phi([r_i, R_i]) \quad (\text{II.18})$$

Avec $X(R)$ est la fonction d'onde nucléaire et $\phi([r_i, R_i])$ est la fonction d'onde électronique. On remplace l'équation (II.18) dans (II.1) :

$$H \{X(R) \phi([r_i, R_i])\} = E \{X(R) \phi([r_i, R_i])\} \quad (\text{II.19})$$

On a : Les positions R sont des paramètres fixés alors :

$$H \phi([r_i, R_i]) = E \phi([r_i, R_i]) \quad (\text{II.20})$$

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux:

$$E = E_e + E_n \quad (\text{II.20})$$

II-3-4. Approximation de Hartree

La méthode précédente a traité la partie électronique seulement, c'est pour ça l'équation électronique restant à résoudre demeure un problème à N corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une seule particule en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème reste beaucoup trop complexe pour être résolu dans des calculs utilisant les ressources informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, *Douglas Hartree* (1927) [6] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on considère deux électrons I et J, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées r_I dans l'orbitale I est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r_J . L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (\text{II.21})$$

Où h_i est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constitué d'un produit mono-électronique [7]. Elle est appelée produit de Hartree [8]:

$$\psi(r_1 r_2 r_3 \dots \dots r_n) = \psi(r_1) \psi(r_2) \psi(r_3) \dots \dots \psi(r_n) \quad (\text{II.22})$$

La fonction d'onde représentée par l'équation que propose par *Douglas Hartree* n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [9]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin $1/2$),

un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin (l'hypothèse d'électrons libres).

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [10]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de Hartree Fock [11] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

II-3-5. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse de Chaque électron ressent sa propre charge ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons c'est-à-dire on prend les électrons comme particules libres.

Malgré cette méthode donne une solution au problème à N corps, elle donne aussi facilement une solution à l'équation de Schrödinger mais ne donne pas des très bons résultats, plus de ca le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

L'approximation de Hartree-Fock est largement utilisée en chimie quantique pour des calculs approximatifs de structure électronique [11]. Dans le cas le plus simple l'état des électrons est décrit par un seul déterminant de Slater et on cherche à minimiser l'énergie par variation des orbitales à un électron. Ceci est fait par un algorithme de champ auto-cohérent tel que *the Roothaan* et *the level-shift algorithm* [12]. Bien qu'il y ait eu des progrès remarquables récemment dans l'analyse des propriétés de convergence de ces algorithmes [13], on comprend encore mal ce qui est réellement approximé. Ceci a été remarqué indépendamment par *Fock* [14] et *Slater* [15] en 1930.

Fock [16] a donc propose d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater:

Pour notre problème à deux électrons, nous pouvons satisfaire le principe d'antisymétrie par une fonction d'onde telle que :

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(r_1) \psi_2(r_2) - \psi_1(r_2) \psi_2(r_1)) \quad (\text{II.23})$$

Et si nous avons plus de deux électrons ? Nous pouvons généraliser la solution ci-dessus à N électrons en utilisant des déterminants. Dans le cas à deux électrons, nous pouvons réécrire la forme fonctionnelle ci-dessus sous la forme :

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) \end{vmatrix} \quad (\text{II.24})$$

Maintenant la généralisation à N électrons est alors facile à voir :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \psi_2(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.25})$$

Un déterminant des orbitales de spin est appelé déterminant de Slater d'après *John Slater*. Une conséquence intéressante de cette forme fonctionnelle est que les électrons sont tous indiscernables, ce qui correspond aux étranges résultats de la mécanique quantique. Chaque électron est associé à chaque orbitale ! Ce point s'oublie très facilement, d'autant plus qu'il est fastidieux d'écrire tout le déterminant qui rappellerait cette indiscernabilité. En parlant de cela, il est temps d'introduire une notation plus compacte.

En utilisant ce déterminant, nous trouvons l'expression de l'énergie suivante :

$$E = \int \phi^*(r_1, r_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 U_i(r_1, \dots, R_i) \right] \phi(r_1, r_2, \dots) dr - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(r_1, r_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(r_1, r_2, \dots) dr \quad (\text{II.26})$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant de l'équation de Hartree, le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(r_1, r_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(r_1, r_2, \dots) dr \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} (-1)^{l+k} \int \phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_k(r_i) \phi_l(r_j) dr_j dr_i \quad (\text{II.27})$$

Lorsque (k=l) nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree E_H , et lorsque (k≠l) nous obtenons l'énergie d'échange E_x

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\int \phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \phi_k(r_i) \phi_l(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_j dr_i \quad (\text{II.28})$$

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\int \phi_k^*(r_i) \phi_l^*(r_j) \phi_k(r_i) \phi_l(r_j)}{|r_i - r_j|} dr_j dr_i \quad (\text{II.29})$$

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

$$E = E_{cin} + E_H + E_{ext} + E_x \quad (\text{II.30})$$

Ce n'est pas du tout évident à ce point, mais il s'avère que l'hypothèse selon laquelle les électrons peuvent être décrits par un produit antisymétrisé (déterminant de Slater) équivaut à l'hypothèse que chaque électron se déplace indépendamment de tous les autres sauf qu'il ressent la répulsion de Coulomb due aux positions moyennes de tous les électrons, par conséquent, la théorie de Hartree-Fock est également appelée modèle indépendant ou théorie de champ moyen. (Beaucoup de ces descriptions s'appliquent également à la théorie fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham, qui présente une ressemblance frappante avec la théorie de Hartree-Fock)

II-4. Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

En 1998, **Walter Khon** (1923-2016) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui s'est imposée comme un moyen réputé pour calculer la structure électronique dans la plupart des branches de la chimie et de la science des matériaux [17].

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (pour Density Functional Theory) forme aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure

électronique des nouveaux matériaux autant en physique des matériaux. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par *Llewellyn Thomas* et *Enrico Fermi* à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de *Pierre Hohenberg*, *Walter Kohn* et *Lu Sham* pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

Cette méthode repose sur un principe simple, qui consiste à écrire l'énergie en termes de densité. De ce point de vue, le gros problème (calcul l'énergie et la fonction d'onde) s'est transformé en un problème simple (écrire l'énergie en fonction de la densité). Pour cette raison, dans le paragraphe suivant, nous discuterons de la densité.

II-5. La Densité électronique

Un atome (un nuage électronique qui entoure son noyau évolue continument et ne s'annule qu'à l'infini) n'est pas une sphère dure, il est donc difficile de donner une définition précise de la taille d'un atome [18].

En raison du principe d'incertitude, il est impossible d'identifier l'emplacement exact d'un électron à tout instant dans le temps c'est-à-dire l'électron est plus susceptible de se trouver dans les régions à forte densité électronique c'est pour ça on peut définir la densité électronique par une représentation de la probabilité de trouver un électron dans un emplacement spécifique autour d'un atome [19].

La densité électronique $\rho(r)$ correspondant à une fonction d'onde N-électronique $\Psi^{(N)}$ est la fonction monoélectronique donnée par l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [20] :

$$\rho(r) = \int d r_1 d r_2 \dots d x_N |\Psi^{(N)}(r_1 r_2 \dots r_N)|^2 \quad (\text{II.31})$$

Où $\Psi^{(N)}$ est un déterminant de Slater (la fonction d'onde d'un système de N électrons).

Cette expression valable en chimie quantique, et en générale mécanique quantique on peut écrire la densité électronique comme :

$$\rho(r) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |\phi_k(r)|^2 \quad (\text{II.32})$$

Où $\phi_k(r)$ est une spin orbitale (une fonction d'onde caractérisant la position et la variable de spin d'un atome).

II-6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Lorsque la densité électronique est définie dans le paragraphe précédente, dans cette partie nous utiliserons l'expression $\rho(r)$ comme fonction afin de rendre plus intéressante la résolution de l'équation de Schrödinger et ainsi décrire le solide dans son état fondamental

Pour résoudre l'équation de Schrödinger (calculer l'énergie fondamentale et la fonction d'onde) *Thomas* et *Fermi* proposent une théorie exacte difficile à appliquer, C'est pour ça *Pierre Hohenberg* et *Walter Kohn* développent L'approche que de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette approche est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés en deux théorèmes dans leur article de 1964 [21].

II-6-1. Premier théorème

Après que *Walter Kohn* (1923-2016) ait résolu le problème de la détermination des propriétés physiques des matériaux en connaissant la densité électronique (le formalisme de la DFT). À partir de là, le problème est devenu de savoir comment déterminer ou mesurer ce densité !

Le Premier théorème de Hohenberg et Kohn [22] détermine l'opérateur hamiltonien, ce opérateur est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons .Maintenant, après avoir connu la densité de charge puis l'hamiltonien, nous pouvons arriver à calculer les propriétés physiques de n'importe quelle molécule.

Pour tout système de particules en interaction on écrit :

$$\int \rho(r). dr = N \text{ (II.33)}$$

La connaissance de $\rho(r)$ nous amène à l'énergie totale $E[\rho]$. Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$E[\rho] = F_{hk}[\rho] + \int V_{ext}(r) dr \quad (\text{II.34})$$

Où $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn.

Telque :

$$F_{hk}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (\text{II.35})$$

$V_{ext}(r)$ est un potentiel externe.

Telque :

$$V_{ext}(r) = \rho V(r) \quad (\text{II.36})$$

La fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn $F_{hk}[\rho]$ est indépendante du potentiel externe, elle prenant en compte tous les interactions entre les électrons. Donc ce théorème valable quelque soit le système étudié a condition :

La connaissance de $F_{hk}[\rho]$

Cette condition est très difficile à vérifier parce que la forme exacte de la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn est à l'heure actuelle loin d'être connue, heureusement il existe plusieurs approximations nous donnent une forme proche de cette fonctionnelle.

II-6-2. Deuxième théorème

Dans l'approche Hartree-Fock, Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est un principe variationnel analogue montre [23] :

- l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité.
- valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$.
- la densité $\rho(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental.

Pour un système de N électrons en interaction le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique, elle consiste à rechercher la minimisation de $E[\rho(r)]$ pour résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\left. \frac{\partial(E[\rho(r)])}{\partial(\rho(r))} \right|_{\rho_0(r)} = 0 \quad (\text{II.37})$$

Malgré que le travail fait par **Hohenberg** et **Kohn** dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (la recherche de l'état fondamental revient a priori à minimiser la fonctionnelle de la densité), Cependant la résolution d'une équation de Schrödinger est difficile à l'heure actuelle. Par conséquent, il est nécessaire de suggérer des approximations pour résoudre ce problème.

II-7. Les équations de Kohn et Sham

En 1965, les difficultés du théorème de Hohenberg et Kohn a été résolu par **Kohn** et **Sham** où ils ont suggéré des équations nommées : Les équations de Kohn et Sham [24].

L'idée de **Walter Kohn** et **Lu Jeu Sham** propose une équation de Schrödinger de forme est associée à un système mono-électronique fictif ayant la même densité électronique qu'un système réel d'électrons en interactions[25].

L'équation de Schrödinger qui correspond à ce système est:

$$H_{KS} \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = E[\rho] \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (\text{II.38})$$

Où H_{KS} : est l'hamiltonien de Kohn – Sham .

$E[\rho]$: est l'énergie de la solution propre.

Telque :

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{II.39})$$

Où T_0 : est l'énergie cinétique des électrons non interactifs.

V_H : est le terme de Hartree d'interaction coulombienne.

V_{xc} : est le potentiel d'échange et de corrélation de ce système [26].

Telque :

$$V_{XC} = \frac{dE_{xc}[\rho(r)]}{d\rho(r)} \quad (\text{II.40})$$

Avec :

$$\rho(r) = \sum_i^N \phi_i(r) * \phi_i(r) \quad (\text{II.41})$$

Où $\rho(r)$: est la densité exacte de l'état fondamentale d'un système à N électrons.

$\phi_i(r)$: sont les fonctions d'onde à une seule particule.

Les fonctions d'onde à une seule particule sont les N solutions de la plus basse énergie de l'équation de Schrödinger. Alors la résolution de cette équation donne l'énergie de ce système que s'écrit comme suit :

$$E[\rho] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.42})$$

II-8. Différents types de fonctionnelles

Après avoir résolu la plupart des problèmes pour que la DFT devienne applicable (l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation de Hartree et l'approximation de Hartree-Fock sont simplifiées l'expression de l'hamiltonien, les théorèmes de Hohenberg et Kohn développent L'approche que de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité, les équations de Khon et Sham propose une équation de Schrödinger qui peut être résolu), mais le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) est

jusqu'à présent inconnue. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. On est obligé de passer par des approximations pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables.

II-8-1. Approximation de la densité locale (LDA)

La première approximation du potentiel d'échange et de corrélation c'est l'approximation de la densité locale que proposée par Kohn et Sham en 1965, l'idée c'est négliger les effets de variation de la densité c'est-à-dire on considère un gaz d'électrons inhomogène comme homogène localement.

Dans cette approximation le terme d'échange-corrélation s'écrit comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (\text{II.43})$$

Où $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$: est divisée respectivement en contributions d'échange et de corrélation.

Tel que :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.44})$$

L'énergie d'échange d'un électron dans un gaz uniforme est en effet connue de manière exacte grâce à la formule de l'échange de Dirac[26] :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}} \quad (\text{II.45})$$

On remarque bien que le terme $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ est :

- ne dépend que de la valeur locale de la densité.
- cette fonctionnelle n'est dépendante que de caractère local \mathbf{r} .

L'extension des fonctionnelles de densité aux systèmes polarisés en spin est simple pour l'échange, où la mise à l'échelle exacte du spin est connue, mais pour la corrélation, d'autres approximations doivent être utilisées. Un système polarisé en spin en DFT utilise deux densités

de spin, ρ_α et ρ_β avec $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$, Parmi ces approximation c'est l'approximation de la densité de spin locale (LSDA).

Dans les débuts des années 80 *Ceperley* et *Alder* [28] et en 1994 *Ortiz* et *Ballone* [29] utilisent des simulations de Monte-Carlo pour déterminer le terme de l'énergie d'échange-corrélation analytiquement pour un gaz d'électrons inhomogène c'est à dire un gaz homogène (l'approximation de la densité locale).

Mais le désavantage de cette approximation c'est que Le terme de l'énergie de corrélation est encore méconnu de façon exact, l'approximation de Vosko, Milk et Nussair (VWN) [30] est pour cela la plus couramment utilisée. Cette approche, notée généralement LSDA où S désigne le spin électronique.

D'après LSDA l'énergie d'échange-corrélation s'écrit comme la manière suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] dr^3 \quad (\text{II.46})$$

Où ϵ_{xc}^{LSDA} : est divisée respectivement en contributions d'échange et de corrélation (d'après LSDA)

Telque :

$$\epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \epsilon_x^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] + \epsilon_c^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (\text{II.47})$$

Où $\epsilon_x^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$: est la valeur exact de l'énergie d'échange

Telque :

$$\epsilon_x^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \frac{(\epsilon_x^{LSDA}[2\rho_\alpha] + \epsilon_x^{LSDA}[2\rho_\beta])}{2} \quad (\text{II.48})$$

Le terme de l'énergie d'échange donne un résultat exact parce que il est connu en termes de fonction non polarisée de spin pas seulement pour les approximations de densité locale [31].

Comme résumés : les avantages de la LDA et son amélioration LSDA sont :

- étudié les systèmes peu inhomogènes comme systèmes homogènes.
- acceptable si la variation de la densité est suffisamment douce.
- permet de d'écrire les liaisons covalentes.

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

En cas de la densité est une fonction variant très lentement, *Kohn* et *Sham* utilisent l'approximation de la densité locale (il est admis que la densité électronique peut être traitée localement comme un gaz d'électron uniforme) mais cela n'existe pas parce que les densités en a et b ne sont pas équivalente. Ils ont donc amélioré cette méthode (la méthode LDA a été remplacée par LSDA) dans laquelle les densités de spin sont prises en compte.

Dans un cas plus général, la fonctionnelle décrivant l'échange-corrélation ne dépend plus seulement de la densité électronique mais aussi des dérivées de la densité. C'est pour ca les méthodes LDA et LSDA deviennent imprécises. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA: generalized Gradient Approximations).

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)[32]; Becke (B88)[33]; Perdew (PW86)[34] ; Handy et Cohen (OPTX)[35] et la fonctionnelle de Yang Parr (BLYP)[36].

Cette approximation permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et les termes dépendant du gradient. Alors l'énergie d'échange-corrélation s'écrit comme la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II.49})$$

Où $\nabla\rho(\mathbf{r})$ est le gradient de la densité.

On remarque bien que le gradient de la densité $\nabla\rho(\mathbf{r})$ est introduit afin de rendre compte du non homogénéité de la densité électronique réelle.

Le "méta-GGA" (MGGA) [37], [38], [39] c'est essentiellement une extension du GGA dans lequel la densité d'énergie cinétique sans interaction est utilisée comme entrée pour la

fonctionnelle ainsi que la densité électronique et son gradient. La forme indépendante du spin de cette fonctionnelle est donc [40] :

$$E_{xc}^{MGGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), r_s(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II.50})$$

Où $r_s(\mathbf{r})$ est la densité d'énergie cinétique sans interaction définie.

Telque :

$$r_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{ik} |\nabla\phi_{ik}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.51})$$

Perdew et autres proposent également un « hyper-GGA » [41], [42] dans lequel la densité d'énergie d'échange exacte est également incluse comme ingrédient de la fonctionnelle. Ceci est destiné à fournir un traitement précis de la corrélation, au-delà du LDA ou du GGA.

II-9. Résolution des équations de Kohn et Sham

Théoriquement, il est possible de résoudre les équations de Kohn et Sham en supposant connues les fonctionnelles d'échange et de corrélation. Cependant la résolution d'un système constitué d'un nombre infini d'électrons qui se meuvent dans un potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, est loin d'être évident.

Grace à l'utilisation de cette théorie le problème complexe de la résolution d'un Hamiltonien à N-corps est réduit à celui d'un Hamiltonien mono-électronique plus simple. Pour cela, on introduit la fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$ sous la forme d'un simple développement sur un ensemble complet de fonctions de base:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.52})$$

Où $\phi_j(\vec{r})$: sont les fonctions de base .

C_{ij} : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent. Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes :

- 1- Commencer par une densité d'essai pour la première itération
- 2- Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
- 3- Résoudre l'équation de Kohn-Sham
- 4- Calculer la nouvelle densité.
- 5- Vérifier le critère de convergence.
- 6- Calculer les différentes grandeurs physiques
- 7- Fin de calcul.

Maintenant, après l'utilisation des méthodes (LDA, LSDA, GGA, meta-GGA), des approximations (l'approximation de Born et Oppenheimer, l'approximation de Hartree, l'approximation de Hartree-fock....) et des théorèmes des Hohenberg et Kohn, nous pouvons résoudre l'équation de Schrödinger.

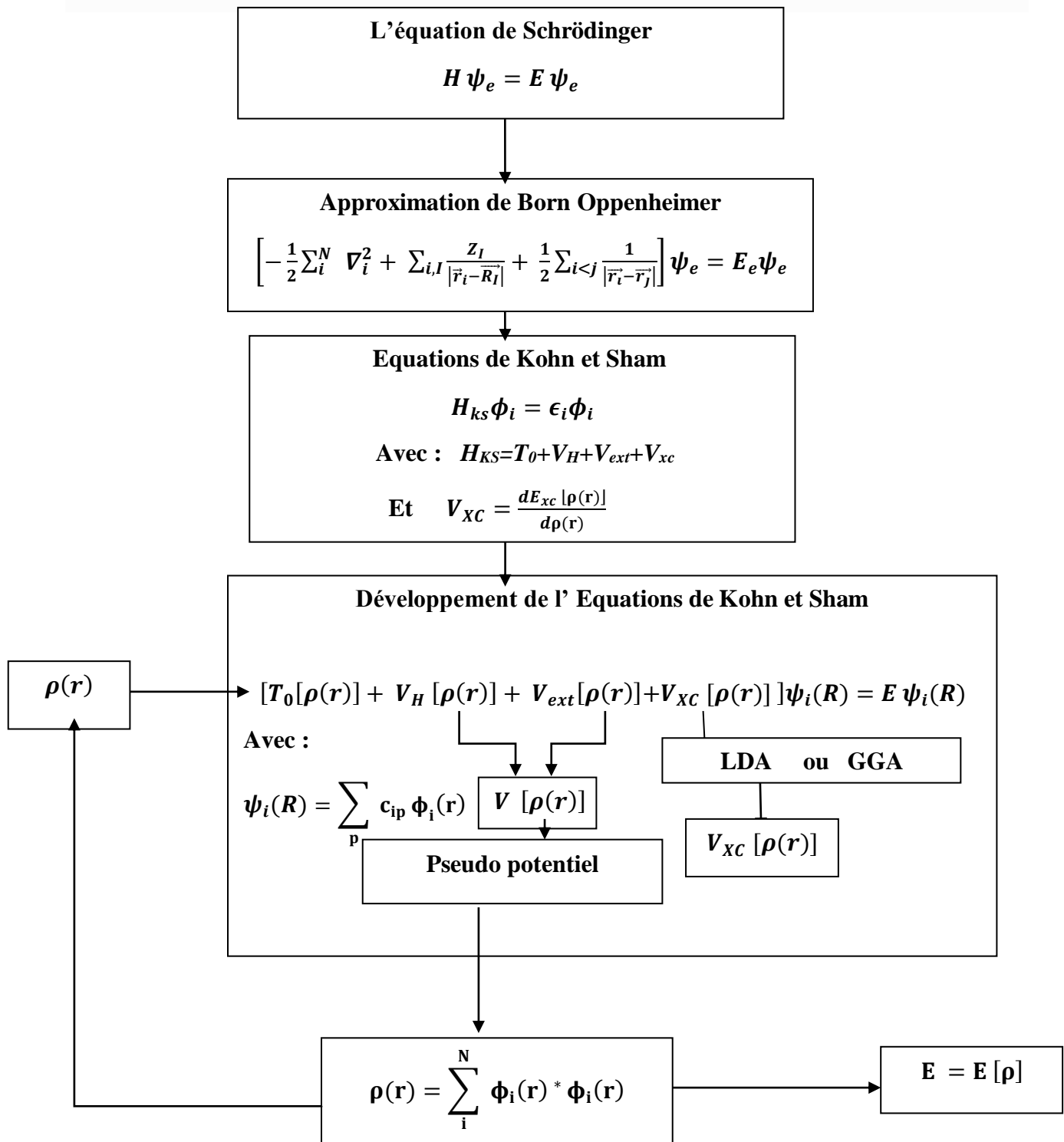


Figure II-1 : Schéma récapitulatif de la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. La densité électronique constitue la quantité fondamentale pour déterminer l'énergie du système étudié.

II-10. Conclusion

Chaque problème a une solution tant qu'il existe une science appelée physique, l'utilisation de certains matériaux anciens dans les technologies est devenue un problème car cela nous rapporte peu de rendement et parfois à un coût plus élevé, les scientifiques ont suggéré de rechercher de nouveaux matériaux par l'expérimentation.

Ce type de recherche est plus cher, c'est pour ça la physique a mis au point une nouvelle méthode appelée simulation, et parmi ces méthodes il y a la DFT, elle a donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales.

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques, magnétiques, élastiques, optiques, thermodynamiques et structurales pour les nouveaux matériaux.

Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calcul de les propriétés physique des matériaux ou molécules, parmi ces techniques il y'a les méthodes ab-initio comme la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui sera décrit au chapitre suivant.

Références

- [1] Dirac, P. A. M. (1929). Quantum mechanics of many-electron systems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 123(792), 714-733.
- [2] Schrödinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, 28(6), 1049.
- [3] Gérard, P. (1993). Remarques sur l'analyse semi-classique de l'équation de Schrödinger non linéaire. *Séminaire Équations aux dérivées partielles (Polytechnique)*, 1-11.
- [4] Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev.*, 136, B864.
- [5] Dreizler, R. M., & Gross, E. K. (2012). *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*. Springer Science & Business Media.
- [6] Cramer, C. J. (2013). *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons.
- [7] Hartree, D. R. (1928, January). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge university press.
- [8] Silk, M. G. (1984). Ultrasonic transducers for nondestructive testing.
- [9] Samir Matar, Approches Monoélectronique, Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux (14 sep 2004).
- [10] Fischer, C. F. (1987). General hartree-fock program. *Computer physics communications*, 43(3), 355-365.
- [11] Helgaker, T., Jørgensen, P., & Olsen, J. (2000). Second quantization. *Molecular Electronic-Structure Theory*, 1-33.
- [12] Cancès, E., & Le Bris, C. (2000). On the convergence of SCF algorithms for the Hartree-Fock equations. *ESAIM: Mathematical Modelling and Numerical Analysis*, 34(4), 749-774.
- [13] Cancès, E., M. Defranceschi and C. Le Bris. (2000). SCF algorithms for Hartree-Fock electronic calculations. *Lecture Notes in Chemistry*, vol 74, 17-43.
- [14] Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), 126-148.
- [15] Slater, J. C. (1930). Note on Hartree's method. *Physical Review*, 35(2), 210-211.

- [16] Fischer, C. F. (1987). General hartree-fock program. *Computer physics communications*, 43(3), 355-365.
- [17] Bretonnet, J. L. (2017). Basics of the density functional theory. *AIMS Materials Science*, 4(6), 1372-1405.
- [18] Gross, E. K. U., & Dreizler, R. M. (1990). Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem.
- [19] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [20] Kohn, W. (1999). Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5), 1253.
- [21] Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136, B864.
- [22] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [23] Cottenier, S. (2002). Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction. *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, 4(0), 41.
- [24] W. Kohn et L. J. Sham. *Phys. Rev.*, Vol 140, N° 4A, (1965).
- [25] Parr, R. G., & Yang, W. (1994). Density-functional theory of atoms and molecules. International Series of Monographs on Chemistry. *Oxford University Press, New York*, 3, 14312-14321.
- [26] Dagens, L. (1971). Un calcul variationnel de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène et du potentiel d'échange effectif associé. *Journal de Physique*, 32(10), 719-728.
- [27] C-O. Albadh, A.C. Pedzora, *phys. Rev.* 29 (1984) 2322.
- [28] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566.
- [29] Ortiz, G., & Ballone, P. (1994). Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas. *Physical Review B*, 50(3), 1391.
- [30] Iwamoto, N., & Pines, D. (1984). Theory of electron liquids. I. Electron-hole pseudopotentials. *Physical Review B*, 29(7), 3924.
- [31] Oliver, G. L., & Perdew, J. P. (1979). Spin-density gradient expansion for the kinetic energy. *Physical Review A*, 20(2), 397.
- [32] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1997). Erratum: generalized gradient approximation made simple *Phys. Rev. Lett*, 78, 1396.
- [33] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.
- [34] Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822.

- [35] Handy, N. C., & Cohen, A. J. (2001). Left-right correlation energy. *Molecular Physics*, 99(5), 403-412.
- [36] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
- [37] Ghosh, S. K., & Parr, R. G. (1986). Phase-space approach to the exchange-energy functional of density-functional theory. *Physical Review A*, 34(2), 785.
- [38] Becke, A. D., & Roussel, M. R. (1989). Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, 39(8), 3761.
- [39] Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., & Scuseria, G. E. (2003). Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 91(14), 146401.
- [40] Martin, R. (2004). *Electronic structure: basic theory and practical methods* Cambridge University Press. *Cambridge Daw MS, Baskes MI (1984) Phys Rev B*, 296443.
- [41] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Tao, J., Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., & Csonka, G. I. (2005). Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of chemical physics*, 123(6), 062201.
- [42] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Tao, J., Csonka, G. I., & Scuseria, G. E. (2007). One-parameter optimization of a nonempirical meta-generalized-gradient-approximation for the exchange-correlation energy. *Physical Review A*, 76(4), 042506.

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP- LAPW)

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

III-1 Introduction

Les propriétés structurales, électriques, élastiques et optiques de la pérovskite ABX_3 ($A=Na$, $B=Be$ et $X=F$) sont calculées à l'aide du logiciel WIEN2K basé sur DFT.

Pour la résolution des équations de la DFT, il existe plusieurs méthodes de calculs. Ces méthodes diffèrent en termes d'écriture (le potentiel et les fonctions d'onde), sa précision varie également.

Parmi ces possibilités, nous nous concentrerons sur la méthode la plus précise : l'approche par onde plane augmentée linéarisée (FP-LAPW).

Cette section passera en revue la méthode, ses concepts et comment elle pourrait être améliorée.

III-2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Les équations de Kohn-Sham [1] peuvent être résolues dans une variété de méthodes. Une méthode variationnelle est fréquemment utilisée, dans laquelle un vecteur de Bloch k et une fonction d'onde d'indice de bande $V(r)$ sont recherchés comme une combinaison linéaire de fonctions de base $\phi(r)$ satisfaisant aux conditions aux limites de Bloch [2]. L'extension de la fonction d'onde en ondes planes ou en séries de Fourier [3] serait l'option la plus simple.

Slater a créé la technique APW en 1937[4]. L'approche APW commence par supposer un potentiel muffin-tin car le potentiel cristallin effectif s'est avéré constant dans la plupart des régions ouvertes entre les noyaux. Au cœur, le potentiel est celui d'un ion libre, et il est strictement constant hors du cœur. On suppose maintenant que la fonction d'onde pour le vecteur d'onde k est:

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

Où r est le rayon du noyau

G sont tous des vecteurs de réseau réciproques jusqu'à la plus grande valeur de K_{\max} et c_G sont des coefficients variationnels.

U_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger.

Avec l'énergie de linéarisation E_l :

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

Avec V est la composante sphérique du potentiel.

Les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_K des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi définis par l'expression suivante:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_K J_l(|k + G| R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (\text{III.3})$$

J_l : La fonction de Bessel.

Comme le potentiel est constant à l'extérieur du noyau, la fonction est une onde plane. La fonction atomique à l'intérieur du noyau est découverte en résolvant l'équation de Schrödinger à atome libre appropriée. La fonction atomique est également choisie pour qu'elle relie l'onde plane à la surface de la sphère formant le coeur de manière continue ; c'est l'exigence limite.

Comme nous avons :

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m \quad (\text{III.4})$$

Il n'y a pas de contrainte liant k et E pour une onde plane. La valeur de k pour un E donné est déterminée par les conditions aux limites.

APW consiste à diviser la cellule primitive en deux types de régions:

- Une région sphérique : des sphères concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons muffin-tin R .
- Une région interstitielle.

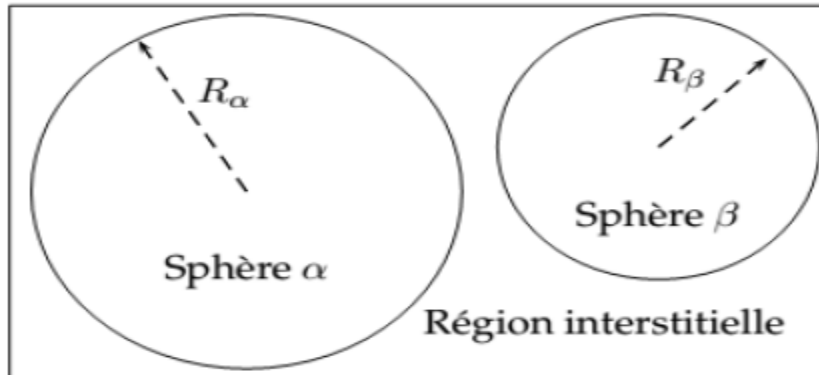


Figure III-1: Division de la cellule unitaire en région muffin-tin et région interstitielle.

Malgré que Les fonctions propose par *Slater* sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_l . Cette considération (séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes) présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(r)$.

Pour surmonter ce problème, Plusieurs Physiciens (*Koelling, Arbman* [5] et *Andersen* [6]) ont apporté des modifications à la méthode APW ont été apportées. Cette modification donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III-3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

L'approche FP-LAPW est conçue pour obtenir des énergies de bande précises autour des énergies de linéarisation E_l [7]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E vers le centre des bandes. Cependant, cela n'est pas toujours réalisable, et il existe plusieurs matériaux pour lesquels une seule valeur E_l n'est pas suffisante pour calculer toutes les bandes d'énergie : Matériaux ayant des orbitales 4f [8, 9, 10] et des éléments de métaux de transition [11, 12, 13] en sont deux exemples. C'est le problème sous-jacent avec l'état semi-noyau, qui est un état entre les états de valence et de noyau.

Ce scénario peut être géré de deux manières :

Plusieurs fenêtres énergétiques sont utilisées.

Une expansion orbitale locale est utilisée.

Les ondes planes dans la zone interstitielle constituent le fondement de l'approche FP-LAPW. Elles sont produites à l'intérieur des sphères MT sous forme de fonctions radiales numériques, à condition que les fonctions de base et leurs dérivées se poursuivent à la surface de la sphère MT. Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie E sont déterminées en construisant les fonctions de base de l'approche FP-LAPW, ainsi A_{lm} et B_{lm} sont les coefficients qui satisfont les conditions aux limites.

III-3-1 Principe de la méthode LAPW

Andersen (a publié un article sous le nom: Linear methods in band theory dans le journal : Physical Review B), *Koelling* et *Arbman* (ont publié un article sous le nom: Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper dans le journal : Journal of Physics F: Metal Physics) ont créé des approches linéarisées au milieu des années 1970 pour contourner les défis associés à la méthode APW en raison de la dépendance énergétique de l'hamiltonien. Les fonctions de base U_l dans les sphères muffin-tins ont été complétées par leurs dérivées énergétiques \dot{U}_l basées sur une idée proposée par *Marcus* [14], mais U_l et \dot{U}_l sont maintenant évalués à une énergie fixe E_l . La série de Taylor remplace ainsi la dépendance énergétique initiale de la fonction de base radiale :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_l) \dot{U}_l(r, E_l) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.5})$$

Où $\dot{U}_l(r, E_l) = \frac{dU_l}{dE}$

$O((E - E_l)^2)$: représente l'erreur quadratique énergétique

Lorsque le terme linéaire est terminé de cette façon, les fonctions d'onde sont influencées par une erreur quadratique sur l'écart de la valeur propre E par rapport au paramètre d'énergie E_l , l'imprécision sur les valeurs propres n'atteignant que le quatrième ordre. La forme explicite des fonctions de base a été étendue à :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G c_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

L'approche LAPW garantit que la fonction d'onde à la surface de la sphère MT reste continue. Cependant, comparée à l'approche APW, qui reproduit fidèlement les fonctions d'onde, la méthode LAPW crée une imprécision sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_0)^2$ et une autre sur les énergies de bande de l'ordre de $(E-E_0)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs fournissent une base solide pour obtenir toutes les bandes de valence dans une vaste région d'énergie avec une seule valeur E_l . Lorsque cela n'est pas réalisable, la fenêtre d'énergie peut généralement être divisée en deux sections, ce qui constitue une simplification significative par rapport à la technique APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro.

Avec :

$$A_{lm}(k) = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2} R_\alpha^2 Y_{lm}^*(k) \cdot [\dot{U}_l J'(k, R_\alpha) - \dot{U}_l J(k, R_\alpha)] \quad (\text{III.7})$$

$$B_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2} R_\alpha^2 Y_{lm}^*(k) \cdot [U_l J(k, R_\alpha) - U_l J'(k, R_\alpha)] \quad (\text{III.8})$$

III-4 Amélioration de la méthode FP-LAPW

Dans le chapitre précédent, nous avons expliqué que la densité électronique détermine tous les paramètres du système, selon les théorèmes de P. Hohenberg et W.Kon [15]. Malheureusement, il n'y a pas de moyen simple de calculer la densité électronique, et exprimer l'énergie cinétique en fonction de la densité est également difficile.

Pour obtenir l'énergie cinétique, il faut d'abord intégrer les fonctions d'onde de Kohn-Sham puis introduire des fonctions d'onde dans le potentiel cinétique. Les fonctions d'onde et les densités d'électrons sont développées en un ensemble de base afin de traduire les équations de fonction d'onde associées en équations matricielles accessibles numériquement. Différentes formulations DFT dans les codes numériques existent selon le type de fonctions de base.

Les ensembles de base d'ondes planes sont utilisés dans les codes DFT comme WIEN2K. Avec un ensemble de base d'ondes planes pures, décrire le potentiel raide près du noyau (et par conséquent les fonctions d'onde fortement oscillantes) est difficile et nécessite d'aller à des valeurs K élevées. Lorsque l'on tente de conserver une description à plein potentiel, le concept (L)APW+lo recommande de compléter les fonctions de base des ondes planes par des fonctions

plus localisées. Cette partie présentera (L)APW+lo, l'une des approches les plus précises, qui est appliquée dans l'étude actuelle.

III-4-1 La méthode APW+lo

L'approche APW + orbitales locales est une option pour linéariser la méthode APW (cette amélioration apportée par Sjöstedt, Nordström et Singh [16]). Le problème de valeur propre est également linéarisé de cette manière en sélectionnant une énergie de linéarisation prédéterminée. Un ensemble complémentaire d'orbitales locales, plutôt que d'ajouter un terme supplémentaire aux fonctions de base APW d'origine, offre la flexibilité requise.

Il a été découvert que la linéarisation de l'approche APW de Slater à l'aide de la méthode LAPW habituelle est inefficace [17]. Au lieu de cela, l'ensemble de base de la technique APW + lo [18] est également indépendant de l'énergie, avec la même taille de base que la méthode APW originale. Pour ce faire, une nouvelle orbitale locale (lo) est créée, distincte des LO utilisées pour définir les états du semi-cœur, afin d'augmenter la flexibilité variationnelle des fonctions de base radiales. Une base "APW+LO" est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

– des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées E_α

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G c_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

– des orbitales locales :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_i(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

La normalisation et l'exigence que l'orbitale locale ait une valeur nulle à la frontière Muffin-tin déterminent les deux coefficients A_{lm} et B_{lm} . L'approche APW+lo a la même petite taille d'ensemble de base que la méthode APW et est aussi précise que la méthode LAPW. Il est

également possible d'employer un ensemble de base hybride, LAPW en combinaison avec APW [(L)APW + lo], et de traiter les orbitales physiquement significatives avec l'approche APW + lo, mais les nombres quantiques de polarisation l avec LAPW, comme suggéré par *Madsen* et al [19]. Toutes les données de notre article sont basées sur cet ensemble de base hybride (L)APW+lo.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que une autre méthode s'appelé LAPW+lo tout en permettant de réduire le produit $R_a^{\min} K_{\max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+lo.

III-4-2 La méthode LAPW+lo

La méthode LAPW+lo est étendue avec des paires d'orbitales locales introduisant les fonctions dans la méthode LAPW étendue [20,21]. Les paramètres d'énergie sont définis pour élargir systématiquement la plage d'énergie dans laquelle la linéarisation dans LAPW décrit de manière adéquate les états de Kohn-Sham.

Les électrons d'un atome peuvent être classés en deux catégories selon qu'ils participent ou non à la liaison chimique avec d'autres atomes. Les électrons du noyau, qui sont fortement attachés à leur noyau et donc complètement localisés dans la sphère MT, sont une sorte d'électron. Les états centraux sont les états correspondants. Les électrons de Valence, qui s'échappent de la sphère MT et se connectent avec d'autres atomes, sont l'autre type d'électron. Cependant, les électrons de nombreux éléments ne peuvent pas être séparés de cette manière. Les états semi-cœur sont définis comme des états qui ne sont ni confinés dans les états centraux ni situés dans les états de valence. Ils ont le même nombre quantique angulaire l que les états de valence, mais un nombre quantique primaire n plus petit. Il est difficile d'en utiliser un E_l pour calculer les deux mêmes l lors de l'utilisation de LAPW sur ces états. Le problème est traité en utilisant des orbitales locales, qui sont définies comme :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l)C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm}

Dans la région interstitielle et la sphère MT des autres atomes, chaque orbitale locale est nulle. Les trois coefficients A_{lm} , B_{lm} et C_{lm} peuvent être calculés en exigeant que le LO soit normalisé et ait à la fois une valeur nulle et une pente nulle à la frontière MT.

III-4-3 Méthode Full Potentiel (L)APW+lo

Dans la région interstitielle, nous avons supposé que le potentiel est constant, mais dans la région MT, il est sphérique. Considérez le plein potentiel (FP) et développez-le de la même manière que les fonctions d'onde pour améliorer la précision de l'approche (L)APW + lo.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

Ceci est également appelé "non-muffin-tin correction" [22,23]. Dans ce cas, la fonction radiale U_l n'est pas la solution exacte à l'intérieur de la sphère MT. Il doit être évalué pour le véritable potentiel MT [24,25].

III-4-4 Concept de la méthode FP-LAPW

Les approches APW et LAPW décrites précédemment utilisent des approximations sur le potentiel incorporé dans l'hamiltonien sous la forme :

$$H = \begin{cases} T + cst & r > R_\alpha \\ T + V_0(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

La forme du potentiel ou la densité de charge ne sont pas approximées dans l'approche FP-LAPW "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" [26]. Au contraire, dans chaque sphère atomique, ils sont élargis en harmoniques de réseau, et dans les zones interstitielles, ils sont élargis en séries de Fourier. Le nom "Full-Potential" vient de là.

Cette approche, qui se réalise sous la forme suivante, maintient la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_a \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{III.14})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_a \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{III.15})$$

III-5 Le code WIEN2k

WIEN2k est une application informatique basée sur Fortran qui effectue des calculs quantiques sur des solides périodiques. WIEN2k résout les équations de Kohn-Sham de la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la technique des ondes planes augmentées à plein potentiel (linéarisé) et des orbitales locales [FP-(L)APW+lo].

WIEN2k a été créé par *Peter Blaha* et *Karlheinz Schwarz* de l'Institut de chimie des matériaux de l'Université technique de Vienne (Autriche). Il a été initialement publié en 1990[27]. WIEN93, WIEN97 sont des anciennes versions ont été développées sous UNIX, Maintenant une nouvelle version est disponible qui se appelé WIEN2k.

Il est utilisée dans de nombreuses applications , telles que le gradient du champ électrique[28], les systèmes supraconducteurs à haute température [29], les minéraux [30], les surfaces des métaux de transition[31] , les oxydes non ferromagnétiques [32] et les molécules [33]

Ce code est basé sur un ensemble alternatif de base. Ceci permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, universalité, facilité d'emploi et nouveaux dispositifs puisque les programmes sont liés ensemble par l'intermédiaire des scripts de C-shell. Dans le code WIEN2k le calcul se fait en trois étapes :

1) L'initialisation :

Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF ; au coure de cette étape on exécute une série des programmes :

NN: (les distances voisines les plus proches) : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin tin.

LSTART:(programme atomique LSDA) : le lstart est un code atomique relativiste de LSDA à l'origine écrit par *Desclaux* [34, 35] et modifié pour le but actuel.

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Ce programme produit de la k-maille dans la cale irréductible de la zone de Brillouin (IBZ) sur une grille de point spéciale, qui peut être employée dans un arrangement modifié d'intégration tétraédral [36].

DSTART : Ce programme produit d'une première densité de charge cristalline (case.clmsum) par une superposition des densités atomiques (case.rsp) produites avec le lstart.

2) Calcul SCF :

LAPW0 : lapw0 calcule le potentiel V_{tot} comme somme du potentiel coulombien V_c et le potentiel V_{xc} d'échanger-corrélation ; en utilisant toute la densité électronique (de spin) comme entrée.

LAPW1 : produit des valeurs propres et des vecteurs propres, il installe la matrice hamiltonienne et la matrice de chevauchement [37] , et trouvailes par les valeurs propres et les vecteurs propres de diagonalisation qui sont écrits au case.victor ,Sans compter que l' ensemble standard de base de LAPW, aussi la méthode d' APW+lo[38,39] est soutenu et les ensembles de base peuvent être mélangés pour l' efficacité maximale.

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres, il utilise case.energy et case.vector et calcule E_F .

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

3) Utilisation des tâches pour le calcul des propriétés :

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

TETRA : calcule la densité d'état DOS et LDOS (densité d'états locale).

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume, utilisée dans le calculer des paramètres du réseau, en utilisant l'équation d'état.

Références

- [1] Sham, L. J., & Kohn, W. (1966). One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Physical Review*, 145(2), 561.
- [2] Kittel, C., Poumellec, M., Mégy, R., & Dupas, C. (1993). *Physique de l'état solide*. Dunod.
- [3] Robinson, P. M., Bever, M. B., & Westbrook, J. H. (1967). Intermetallic compounds. Ed. JH Westbrook, John Wiley & Sons, Inc., New York, 38.
- [4] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.
- [5] Koelling, D. D., & Arbman, G. O. (1975). Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5(11), 2041.
- [6] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.
- [7] Petersen, M., Wagner, F., Hufnagel, L., Scheffler, M., Blaha, P., & Schwarz, K. (2000). Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. *Computer Physics Communications*, 126(3), 294-309.
- [8] Fritsch, J., & Schröder, U. (1999). Reconstruction of the (001) surface of potassium tantalate. *physica status solidi (b)*, 215(1), 827-831.
- [9] Antonov, V. N., Galli, M., Marabelli, F., Yaresko, A. N., Perlov, A. Y., & Bauer, E. (2000). Electronic structure and optical spectra of LuInCu₄ and YbM₄Cu₄ (M= Cu, Ag, Au, Pd, and In). *Physical Review B*, 62(3), 1742.
- [10] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [11] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [12] Petersen, M., Wagner, F., Hufnagel, L., Scheffler, M., Blaha, P., & Schwarz, K. (2000). Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. *Computer Physics Communications*, 126(3), 294-309.
- [13] Schwarz, K. (2000). Band Theory: From Concepts to the LAPW Method. In *Metal-Ligand Interactions in Chemistry, Physics and Biology* (pp. 227-238). Springer, Dordrecht.
- [14] M. Marcus, Int. J. Quantum. Chem. Suppl. 1 567 (1967).
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864
- [16] Nordström Sjöstedt and Singh. Solid State Commun, 114 :15, 2000.
- [17] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 60.

- [18] Schwarz, K., Blaha, P., & Madsen, G. K. (2002). Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences. *Computer physics communications*, 147(1-2), 71-76.
- [19] Madsen, G. K., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E., & Nordström, L. (2001). Efficient linearization of the augmented plane-wave method. *Physical Review B*, 64(19), 195134.
- [20] Krasovskii, E. E., Yaresko, A. N., & Antonov, V. N. (1994). Theoretical study of ultraviolet photoemission spectra of noble metals. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 68, 157-166.
- [21] Krasovskii, E. E. (1997). Accuracy and convergence properties of the extended linear augmented-plane-wave method. *Physical Review B*, 56(20), 12866.
- [22] Danese, J. B., & Connolly, J. W. D. (1973). Non-muffin-tin charge density corrections to multiple-scattering-X α -method. *International Journal of Quantum Chemistry*, 7(S7), 279-287.
- [23] Perrot, F. (1980). Estimation des corrections “non muffin-tin” à l'équation d'état des métaux simples. *physica status solidi (b)*, 98(1), 365-372.
- [24] Williams, A. R. (1974). Multiple scattering by non-muffin-tin potentials: general formulation. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 7(1), 37.
- [25] Elyashar, N., & Koelling, D. D. (1976). Effect of non-muffin-tin terms on the electronic structure of transition metals: niobium. *Physical Review B*, 13(12), 5362.
- [26] Hill R. Proc. Phys. Soc. A 65,349 (1952).
- [27] Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., & Trickey, S. B. (1990). Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer physics communications*, 59(2), 399-415.
- [28] Schwarz, K., & Blaha, P. (2003). Solid state calculations using WIEN2k. *Computational Materials Science*, 28(2), 259-273.
- [29] P.E Blöchl., O Jepsen. and O.K. Andersen 1994, Phys. Rev B 49, 16223.
- [30] G. K. H.Madsen, P Blaha, K Schwarz, E Sjöstedt and L Nordström 2001, Phys. Rev.B64,195134.
- [31] C.M. Fang, G.A. de Wjis, R.A. de Groot, J Appl Phys 91 (2002) 8340.
- [32] A. Delin, O. Eriksson, B. Johansson, S. Auluck, J.M. Wills, Phys. Rev. B 60, 14105(1999) .
- [33] T. Gasche, M.S.S. Brooks, B. Johansson, Phys. Rev. B 53, 296 (1996) .

- [34] D.J. Singh, *Plane Waves, Pseudopotential and the LAPW Method* (Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994) .
- [35] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, M.A. Bari, *Lecture Notes in Physics, edited by C. Berthier, L.P. Levy, G. Martinez* (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002), Vol. 595, pp. 377–396
- [36] K.J. Kim, S.J. Lee, J.M. Park, *J. Magn. Magn. Mater.* 241, 6 (2002).
- [37] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th edn. (Wiley, New York, 1986) .
- [38] Landolt Bornstein *New Series*, Group III (Berlin: Springer, 1971), Vol. 6 .
- [39] R.A. de Groot, F.M. Muller, P.G. Van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).

A decorative scroll graphic with a black outline and a grey shadow on the left side. The scroll is partially unrolled, with the top edge curving upwards. The text is centered within the scroll.

Chapitre VI

Etude du composé
 NaBeF_3

Chapitre IV

Etude du composé NaBeF₃

IV-1 Introduction

Les composés pérovskites sont des matériaux avec une formule générale ABX₃, où A est généralement des métaux alcalins, alcalins ou des terres rares, B est généralement des métaux de transition, post-transition ou non transition, et les anions X sont des oxydes ou des halogénures [1]. Bien que les absorbeurs de lumière et les alliages de pérovskite ont fait l'objet de recherches approfondies pendant des décennies, ils n'ont été utilisés que récemment dans les LED, les lasers et les cellules solaires. W.-J. Yin et al. ont investigué une cellule sensibilisée par un colorant en appliquant le composé CsSnI₃ comme couche de transport de trous de type p. [2].

Les fluorure-pérovskites ABF₃ présentent un écart énergétique et une transparence dans le domaine ultraviolet ; par conséquent, ils ont un énorme potentiel dans diverses applications technologiques telles que l'optoélectronique, la lithographie optique, la ferroélectricité, les dispositifs de mémoire, la supraconductivité, le photovoltaïque, la spintronique et les composés hautement efficaces utilisés dans les cellules solaires [3-6]. Husain et al. a présenté pour la première fois une étude approfondie des propriétés électroniques, structurelles et mécaniques des fluorure-pérovskites cubiques ZnBiF₃ et ZnYF₃ en appliquant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ils ont découvert que les deux matériaux avaient une petite bande interdite, étaient mécaniquement ductiles et structurellement stables [7]. Fen Zhang et al. [8,9] ont révélé que les fluoro-pérovskites ternaires LiMgF₃, BaLiF₃, KCaF₃, LiBaF₃ et RbBaF₃ sont de bons candidats pour plusieurs applications technologiques dans les systèmes optiques antiferromagnétiques, ferroélectriques en raison de leurs grandes bandes interdites. Les comportements structurels, électroniques et mécaniques des fluorure-pérovskites à base de sodium NaXF₃ (X = Zn, Mg) ont été étudiés à l'aide de Becke-Johnson modifié (mBJ) par Blaha [10].

Les alliages de pérovskite idéaux ABX₃ cristallisent dans une simple maille cubique de groupe d'espace Pm-3m, avec des cations A aux sommets du cube, des cations B au centre et des anions X aux centres des faces (Figure VI-1). La structure des fluorure-pérovskites, comme beaucoup

d'autres, est extrêmement tolérante à une large gamme de substitutions ioniques tant que l'équilibre de charge local est maintenu [11,12].

Comme décrit par Bouamrane et al. [13], les fluorure-perovskites peuvent être fabriquées en combinant des métaux alcalins et alcalino-terreux avec du fluor, en utilisant l'équation :

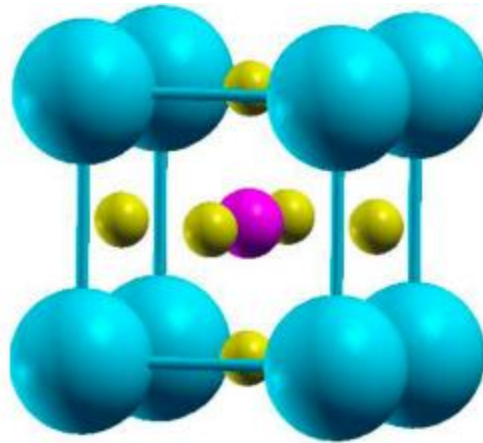
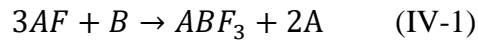
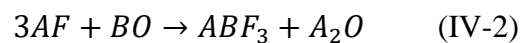


Figure IV-1 : Structures cristallines de l'alliage ABF₃. Les sphères plus grandes représentent les atomes A, les sphères plus petites symbolisent les atomes F et les sphères moyennes représentent les atomes B.

D'autre part, Ludekens et Welch [14] ont suggéré de combiner des halogénures métalliques et des oxydes de métaux alcalins en utilisant la réaction suivante :



Où A sont des métaux alcalins et B sont des métaux alcalino-terreux.

Dans cette thèse, nous rapportons pour la première fois l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'alliage NaBeF₃ en appliquant l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel plus les orbitales locales (FP-LAPW + lo) implémentées dans le code Wien2K.

Les énergies de formation et de cohésion calculées ont affirmé que ce composé peut être réalisé expérimentalement. Les propriétés physiques calculées révèlent que l'alliage NaBeF₃ peut être un candidat prometteur pour plusieurs applications technologiques.

IV-2 Détails de calcul

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode FP-LAPW + l_0 dans le cadre de la DFT implémentée dans le code Wien2k [15]. L'approximation de la densité locale (LDA) de Honenberg et Kohn [16], l'approximation généralisée du gradient (GGA) de Perdew, Burke et Ernzerhof [17], l'approche d'Engel et Vosko [18] et l'approche de Becke–Johnson modifiée par Tran-Blaha (TB-mBJ) [19] sont utilisées pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. La maille élémentaire est divisée en deux régions distinctes, la région interstitielle et les sphères atomiques. Les valeurs du plus petit rayon de muffin-tin R_{MT} sont choisies proportionnelles à leurs rayons ioniques de sorte que les sphères ne se chevauchent pas. Ces valeurs sont prises à 2,14, 1,52 et 1,52 pour les atomes Na, Be et F respectivement, dans l'alliage NaBeF₃. Les optimisations de k-points et $R_{MT}K_{max}$ sont illustrées dans les figures IV-2 et IV-3. Par conséquent, les calculs sont effectués avec un maillage de k-points $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack (MP) pour la structure cubique (700 k-points) [20]. Les valeurs adoptées du paramètre de coupure $R_{MT}K_{max} = 7$, où K_{max} donne l'amplitude du plus grand vecteur K dans l'expansion de l'onde plane et $l = 10$ est utilisé pour contrôler l'expansion des ondes partielles à l'intérieur des sphères muffin-tin. Les calculs d'autocohérence sont considérés comme convergés uniquement lorsque la tolérance de convergence de l'énergie est $<10^{-4}$ Ry. Les configurations électroniques de chaque élément chimique impliqué dans le composé étudié sont : Na : $3s^1$, Be : $2s^2$, F : $2s^2p^5$. L'alliage NaBeF₃ a une structure cubique du groupe d'espace Pm-3m (N° 221), où les atomes sont positionnés à (0, 0, 0) pour Na, (0.5, 0.5, 0.5) pour Be et (0.5, 0.5, 0), (0.5, 0, 0.5), (0,0.5, 0.5) pour F, comme le montre la figure IV-1. Les valeurs des constantes de réseau sont calculées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [21], bien que les valeurs du module de compressibilité soient estimées en ajustant la pression-volume des données à une équation d'état de Birch du troisième ordre [22].

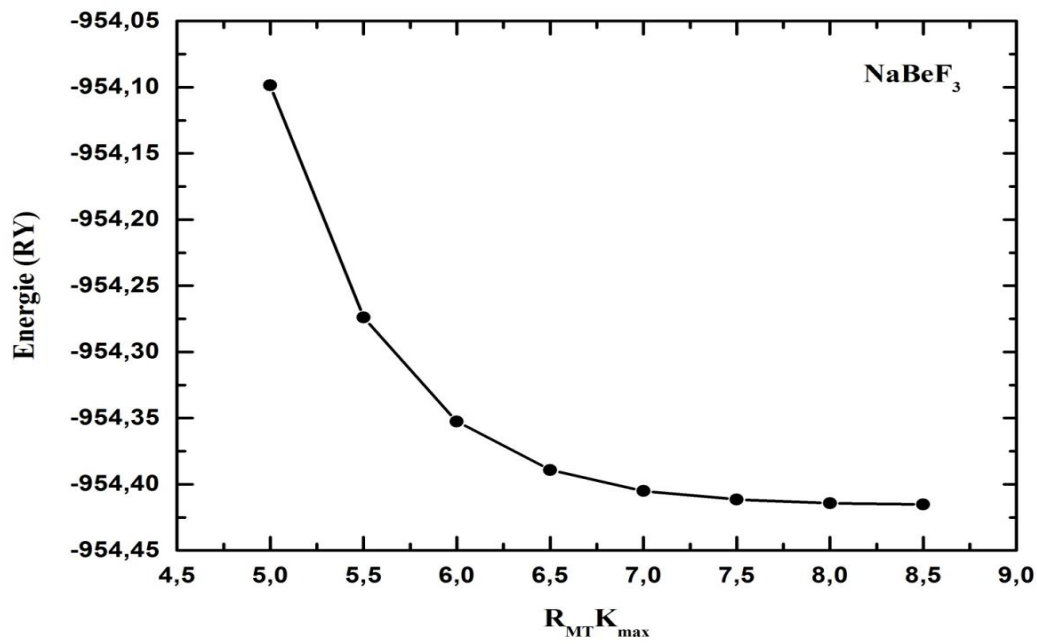


Figure IV-2 : Variation de l'énergie totale en fonction de $R_{MT} K_{max}$ pour l'alliage NaBeF₃

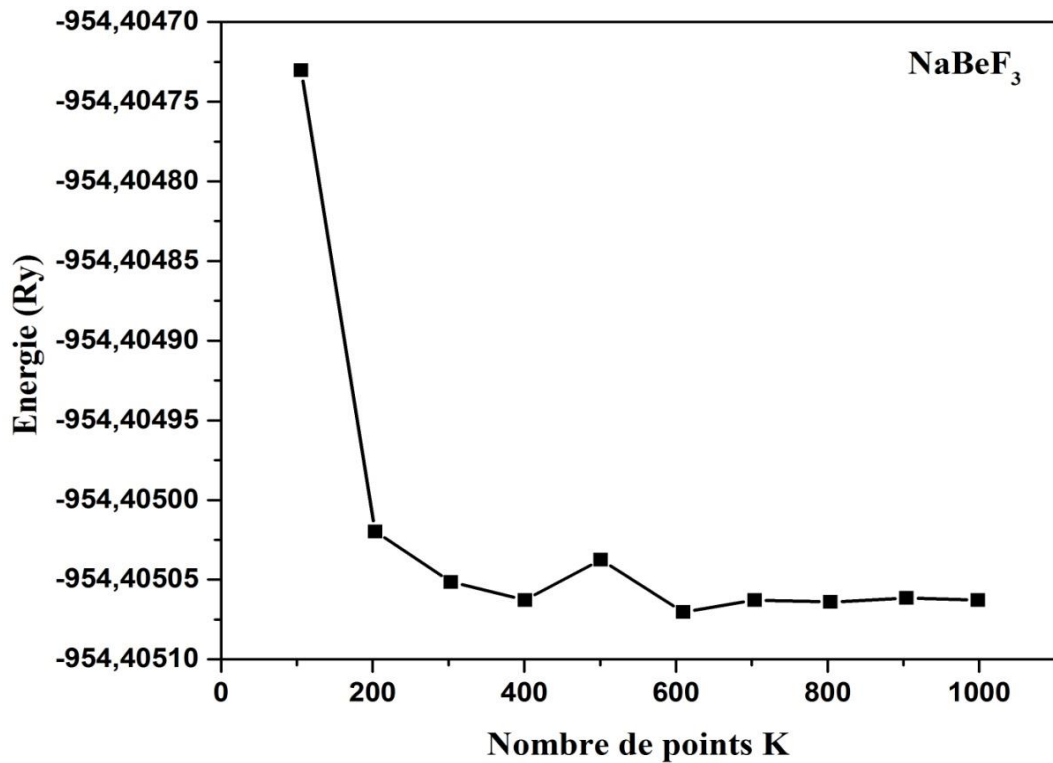


Figure IV-3 : Variation de l'énergie totale en fonction des points k pour l'alliage NaBeF₃.

IV-3 Résultats et discussion

IV-3-1 Propriétés structurales

Tout d'abord, nous avons étudié la variation de l'énergie totale en fonction du volume comme le montre la figure IV-4 pour prédire la constante du réseau d'équilibre (a_0), le module de compressibilité minimal (B_0) et sa dérivée (B') en ajustant les données obtenues à l'équation d'état de Murnaghan donnée par la relation suivante [23] :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'(B'-1)} * \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + E_0 \quad (\text{IV-3})$$

Les paramètres estimés en utilisant les approches LDA et GGA sont rassemblés dans le tableau IV-1. De toute évidence, les constantes de réseau (a_0) calculées sont en bon accord avec les résultats existants dans la littérature. De plus, les énergies de l'état fondamental (E_{\min}) calculées à l'aide des approches LDA et GGA sont inférieures à celles obtenues précédemment [24]. Le module de compressibilité (B_0) est l'un des facteurs les plus importants en physique et en ingénierie, il est calculé pour mesurer et étudier la dureté et la fragilité des matériaux ; plus le module de compressibilité est grand, plus la dureté du matériau est élevée. Les valeurs du module de compressibilité (B_0) de l'alliage NaBeF₃ sont supérieures à celles de RbBaF₃ ($B_0 = 25,651$ GPa), ainsi l'alliage NaBeF₃ est plus rigide que l'alliage RbBaF₃ [24]. Le module de compressibilité (B_0) est défini comme la proportion de contrainte volumétrique liée à la déformation volumétrique pour tout matériau. D'après le tableau IV-1, il est remarquable que le module de compressibilité (B_0) augmente avec la diminution du paramètre de réseau. La dérivée de pression (B') du module de compressibilité est utilisée pour déterminer les propriétés thermoélastiques des matériaux à hautes pressions et hautes températures [24].

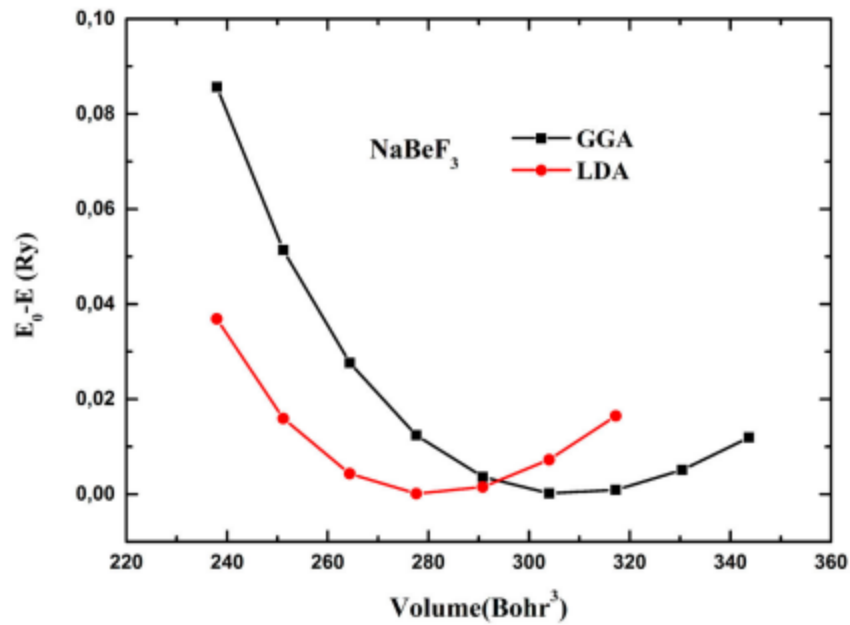


Figure IV-4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage NaBeF₃ en utilisant les approches GGA et LDA.

NaBeF ₃	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_{\min} (eV)	E_F (eV)	E_C (eV)
LDA	3.4641	124.5541	4.2580	-12916.9798	-2.422	20.987
GGA	3.5739	101.6947	3.9061	-12984.3625		
Autres	3.3963 [24]	147.289 [24]		-14489.9048 [24]		

Tableau IV-1 : les valeurs estimées de la constante du réseau d'équilibre (a_0), du module de compressibilité (B_0), de sa dérivée (B'), de l'énergie de l'état fondamental (E_{\min}), de l'énergie de formation (E_F) et de l'énergie de cohésion (E_C) de l'alliage NaBeF₃, comparées à d'autres données théoriques disponibles.

Pour étudier la possibilité de synthétiser l'alliage NaBeF₃, nous avons calculé son énergie de formation E_F en utilisant la formule suivante [25] :

$$E_F = E_{tot} - (E_b(Na) + E_b(Be) + 3E_b(F)) \quad (IV-4)$$

Où E_b est l'énergie par atome et E_{tot} est l'énergie totale de la maille élémentaire. L'énergie de formation estimée pour de l'alliage NaBeF₃ est de -2,422 (eV). Cette valeur négative signifie que la synthèse de l'alliage NaBeF₃ est énergétiquement favorable et par conséquent il peut être facilement fabriqué expérimentalement.

Pour vérifier la stabilité structurelle on a calculé l'énergie de cohésion E_c de l'alliage NaBeF₃ après sa formation expérimentale. E_c est calculé en utilisant la formule suivante [26] :

$$E_C = (E_a(Na) + E_a(Be) + 3E_a(F)) - E_{tot} \quad (IV-5)$$

Où E_a symbolise l'énergie d'un atome isolé. La valeur obtenue de l'énergie de cohésion E_c est d'environ 20,987 (eV). Cette valeur positive indique que l'alliage NaBeF₃ est structurellement stable, à savoir que les liaisons chimiques assurant la cohésion du composé peuvent être facilement stabilisées après sa formation expérimentale.

IV-3-2 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques sont liées aux paramètres élastiques, qui mesurent la proportionnalité entre la déformation et la contrainte dans un solide. Les paramètres élastiques sont estimés en appliquant une déformation à un solide, en mesurant l'énergie en fonction de la déformation et en déterminant les paramètres élastiques à partir de la courbure de cette fonction à déformation nulle [27,28]. Ils renseignent sur la nature des forces agissant dans le solide, la rigidité, la stabilité et l'anisotropie du solide. C_{11} , C_{12} et C_{44} sont trois constants élastiques indépendants caractérisant les propriétés élastiques des systèmes cubiques, dont le diamant. C_{11} caractérise l'élasticité en longueur, tandis que C_{44} et C_{12} caractérisent l'élasticité en forme. Les conditions utilisées pour vérifier la stabilité élastique des solides cubiques sont les critères de stabilité de Born : $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} > C_{12}$, $(C_{11} + 2C_{12} > 0)$ [29]. En outre, les paramètres dérivés des constantes élastiques indépendantes C_{ij} , par exemple, le module de Young E , le module de

cisaillement G et le facteur d'anisotropie de cisaillement A sont également estimés avec les relations suivantes [30] :

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{IV-6})$$

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

$$G = \frac{G_R+G_V}{2} \quad (\text{IV-8})$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{IV-9})$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{IV-10})$$

Les paramètres élastiques calculés dans les approches LDA et GGA pour l'alliage NaBeF₃ sont regroupés dans le tableau IV-2. Puisque le matériau étudié satisfait à tous les critères de stabilité de Born, il est mécaniquement stable. *Pugh* suggère que le composé est ductile lorsque le rapport $B/G > 1,75$, alors que l'inverse est associé à la fragilité. Selon les valeurs calculées répertoriées dans le tableau IV-3, le rapport B/G est $> 1,75$, donc l'alliage NaBeF₃ est ductile. De plus, la pression positive de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$) prouve sa ductilité [30]. L'anisotropie caractérise la dépendance des propriétés d'une substance à la direction. Pour prédire l'anisotropie élastique de ce composé, nous avons calculé le facteur d'anisotropie A , pour A égal à 1, le matériau est considéré comme totalement isotrope, tandis que l'écart à 1 caractérise le degré d'anisotropie élastique [31]. De toute évidence, les valeurs calculées de A sont de 0,15 et 0,2 en utilisant respectivement les approches LDA et GGA. Par conséquent, l'alliage NaBeF₃ a un faible degré d'anisotropie. Le module d'Young E est un paramètre mécanique qui quantifie la rigidité en traction d'un matériau et caractérise la relation entre la contrainte de traction et la déformation axiale dans la région élastique linéaire d'un matériau. Le solide est dit rigide lorsque E est plus grand [32]. Les résultats obtenus de E (131,6765 pour LDA, 109,997 pour GGA) montrent que NaBeF₃ est plus rigide que l'alliage RbBaF₃ (50,09 pour LDA et 48,75 pour GGA) [24].

NaBeF ₃	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
LDA	160.8870	108.646	96.0040
GGA	123.9115	89.6445	85.4273

Tableau IV-2 : Les Constantes élastiques calculées C_{ij} au volume d'équilibre pour l'alliage NaBeF₃

NaBeF ₃	B ₀ (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	A	B/G
LDA	126.06	57.2127	131.676	3.6754	2.2033
GGA	101.06	45.5187	109.997	4.9859	2.2203

Tableau IV-3 : Module de compressibilité B₀, module de cisaillement G, module de Young E, facteur d'anisotropie A et rapport de Pugh B/G de l'alliage NaBeF₃.

IV-3-3 Propriétés électroniques

IV-3-3-1 Structure de bande

Pour prédire les propriétés électroniques, nous avons inspecté les structures de bande électronique en utilisant les approches LDA, GGA, EV-GGA et mBJ pour l'alliage NaBeF₃ comme illustré à la figure IV-5. La structure de bande illustre les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. L'approche mBJ apparaît principalement dans les bandes de conduction. Habituellement, il est utilisé pour corriger la sous-estimation bien connue des approximations GGA, LDA et EV-GGA sur la bande interdite et donne des valeurs d'écart assez proches de celles expérimentales. Évidemment, le minimum des bandes de conduction se situe au point Γ de la zone de Brillouin, alors que le maximum de la bande de valence se situe au point de symétrie R, ainsi, l'alliage NaBeF₃ présente une bande interdite indirecte (R- Γ) d'environ 11,8722 eV calculés par mBJ significativement plus élevés que ceux obtenus par GGA (7,4555 eV), LDA (7,8144 eV) et EV-GGA (8,5577 eV) comme indiqué dans le tableau IV-4 .

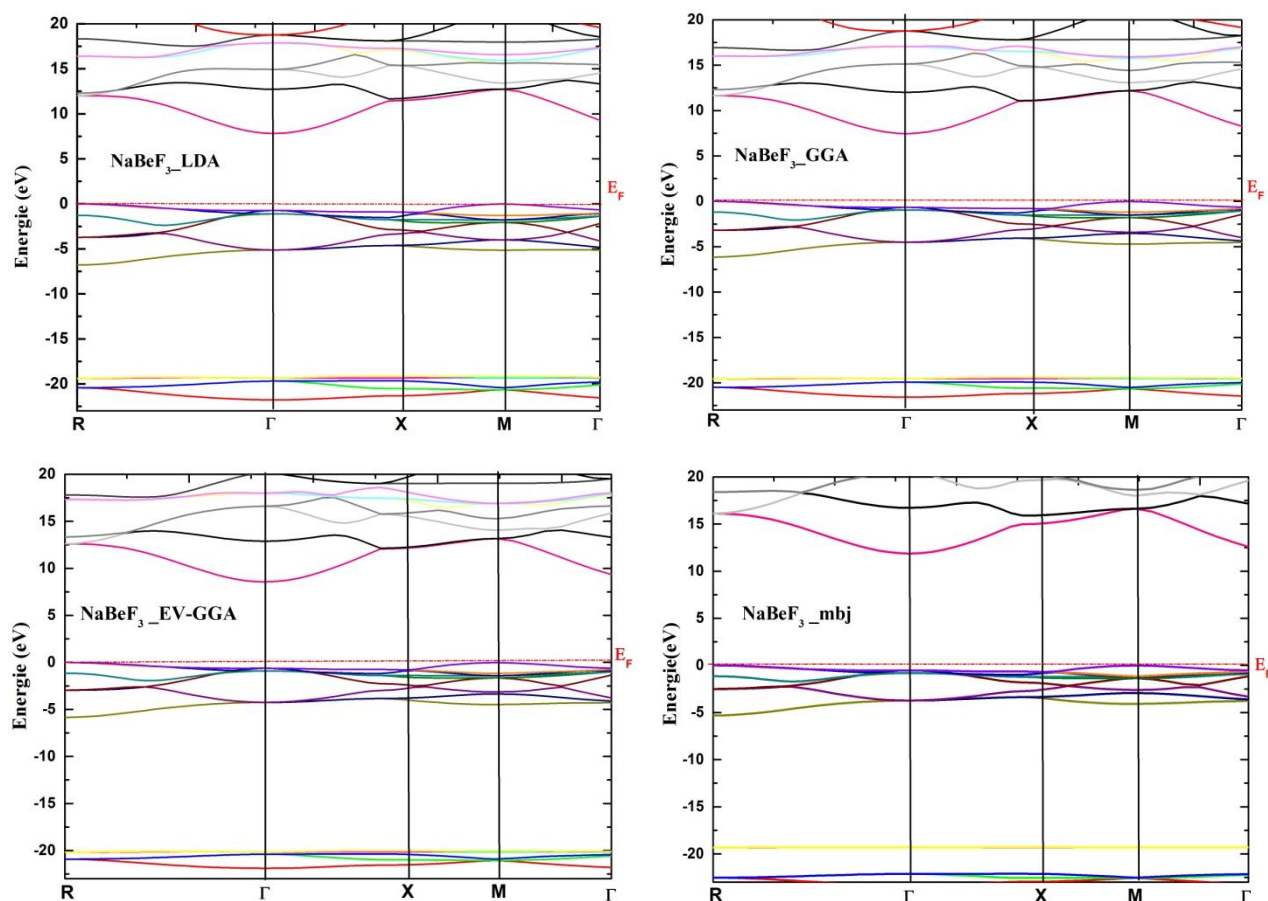


Figure IV-5 : Structures de bandes électroniques de l'alliage NaBeF₃ calculées à l'aide des approches LDA, GGA, EV.GGA et mBJ.

IV-3-3-2 Densités d'états

Pour mieux décrire les distributions électroniques des différents états et l'origine de la structure de bande, la densité partielle et totale des états est également étudiée et illustrée sur la figure IV-6 pour l'alliage NaBeF₃ prédit par les approches EV-GGA et mBJ dans l'intervalle d'énergie [- 24, 20 eV]. Évidemment, les densités totales d'états sont le résultat de la contribution de chaque densité partielle d'états. Visiblement, les pics principaux dans les densités totales d'états conservent approximativement les mêmes emplacements que dans les densités partielles d'états. De manière notable, les états de la bande de valence proches du niveau de Fermi sont en grande partie formés d'états F-p avec une très faible contribution des états Be-d et Be-p ; tandis que les contributions des états Na-p et des états F-s se situent principalement dans les parties les plus basses des densités totales d'états à -20 et -22 eV, respectivement. Dans la bande de conduction, les densités totales d'états sont dominées par le Be-p, tandis que les contributions des états Be-s et d sont faibles.

IV-3-3-3 Densité de charge électronique

La densité électronique dénote la nature de la liaison entre les différents atomes. Afin de prédire les forces de liaison et le transfert de charge dans l'alliage NaBeF₃, les comportements de densité de charge en 2D et 3D sont calculés dans le plan (110) pour ce composé et ont été représentés sur la figure IV-7. Il existe une interaction entre les charges de F et Be causées par l'hybridation entre les orbitales p de l'halogène F, et les orbitales p et s de Be, en raison de la forte électronégativité de l'halogène F. Ainsi, les forces de liaison sont covalentes entre Be et l'halogène F. La distribution de charge dans l'anion F et le cation Na est totalement sphérique, ce qui révèle la forte nature ionique de la liaison F – Na ; de plus, la charge est transférée du cation Na à l'anion F en raison de la grande différence d'électronégativité. Cet alliage est de type mixte ionique et covalent.

IV-3-4 Propriétés optiques

La fonction diélectrique complexe est directement liée à la structure des bandes d'énergie des solides. L'étude par spectroscopie optique est un excellent moyen de désigner la caractéristique globale de la bande d'un solide. Ainsi, des calculs FP-LAPW précis sont attrayants pour comprendre les spectres optiques. Alors que l'alliage NaBeF₃ est caractérisé par une symétrie cubique, il suffit de calculer une seule composante du tenseur diélectrique, qui peut entièrement établir les propriétés optiques linéaires.

Écarts énergétiques (eV)					
NaBeF ₃	R-Γ	M-M	X-X	R-R	Γ-Γ
LDA	7.8144	12.7623	12.3421	12.0208	8.5475
GGA	7.4555	12.2191	11.8295	11.6422	8.11014
EV-GGA	8.5577	13.1876	12.8032	12.6089	9.1809
mBJ -GGA	11.8722	16.6461	15.6314	16.1194	12.4002

Tableau IV-4 : Valeurs calculées des différents écarts de l'alliage NaBeF₃ en utilisant les approches LDA, GGA, EV-GGA et mBJ.

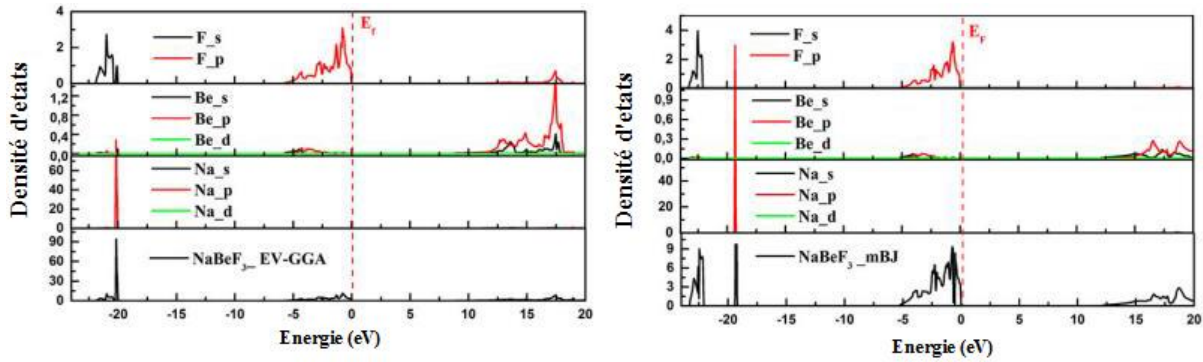


Figure IV-6 : Diagrammes DOS projetés de l'alliage NaBeF₃ calculés à l'aide des approches EV-GGA et mBJ.

La plupart des propriétés optiques telles que la réflectivité, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction peuvent être prédites à partir de la fonction diélectrique complexe [33,34] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV-11})$$

Où ω est la fréquence et $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ à pression nulle, respectivement.

$\varepsilon_2(\omega)$ est donné par la relation :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} i |M|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (\text{IV-12})$$

Où l'intégrale est prise sur la première zone de Brillouin et $\delta(E_f - E_i - \omega)$ est la condition de conservation de l'énergie totale, i et j sont les états initial et final respectivement, M est la matrice dipolaire et f_i est la Fonction de distribution de Fermi.

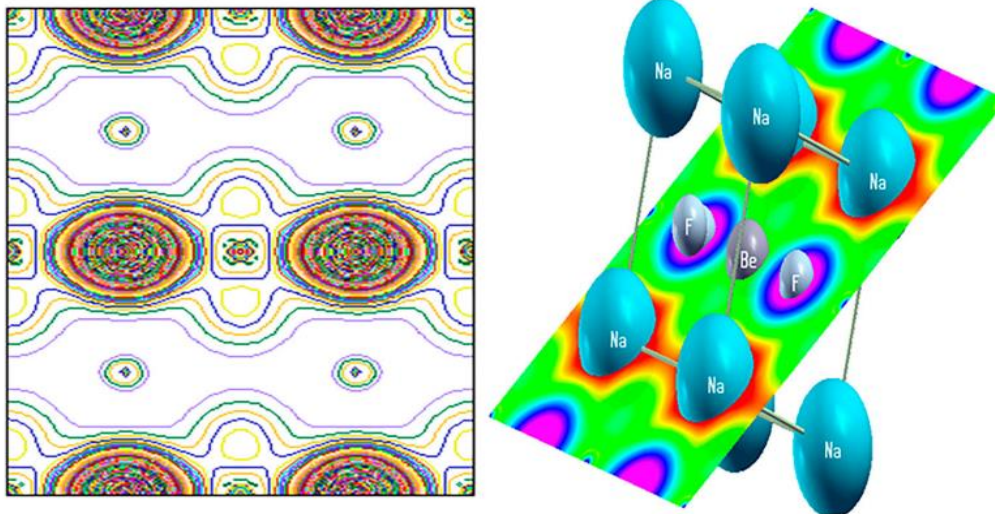


Figure IV-7 : La densité de charge calculée par l'approche mBJ (2D et 3D) pour l'alliage NaBeF3 dans le plan (110).

Composé	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$
NaBeF ₃	1.56	1.253	0.013

Tableau IV-5 : Différentes propriétés optiques statiques.

La partie réelle de la fonction diélectrique complexe $\epsilon_1(\omega)$ est calculée à partir de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ en utilisant la relation de Kramers–Kronig [35,36] comme :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV-13})$$

Où P implique la valeur la plus importante de l'intégrale. Les autres propriétés optiques, telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'absorption $I(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$, sont obtenues à partir de la fonction diélectrique en utilisant l'approche mBJ, qui fournit des énergies de gap proches de l'expérience. Les résultats calculés sont rassemblés dans le tableau IV-5. Les propriétés optiques sont étroitement liées à la structure de bande.

La figure IV-8 (a) illustre le spectre des parties réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe en fonction de l'énergie de l'alliage NaBeF₃ dans l'intervalle [0, 40 eV]. L'analyse de ce spectre en termes de structure électronique, illustrée à la figure IV-5, révèle la manière dont cet alliage absorbe le rayonnement incident.

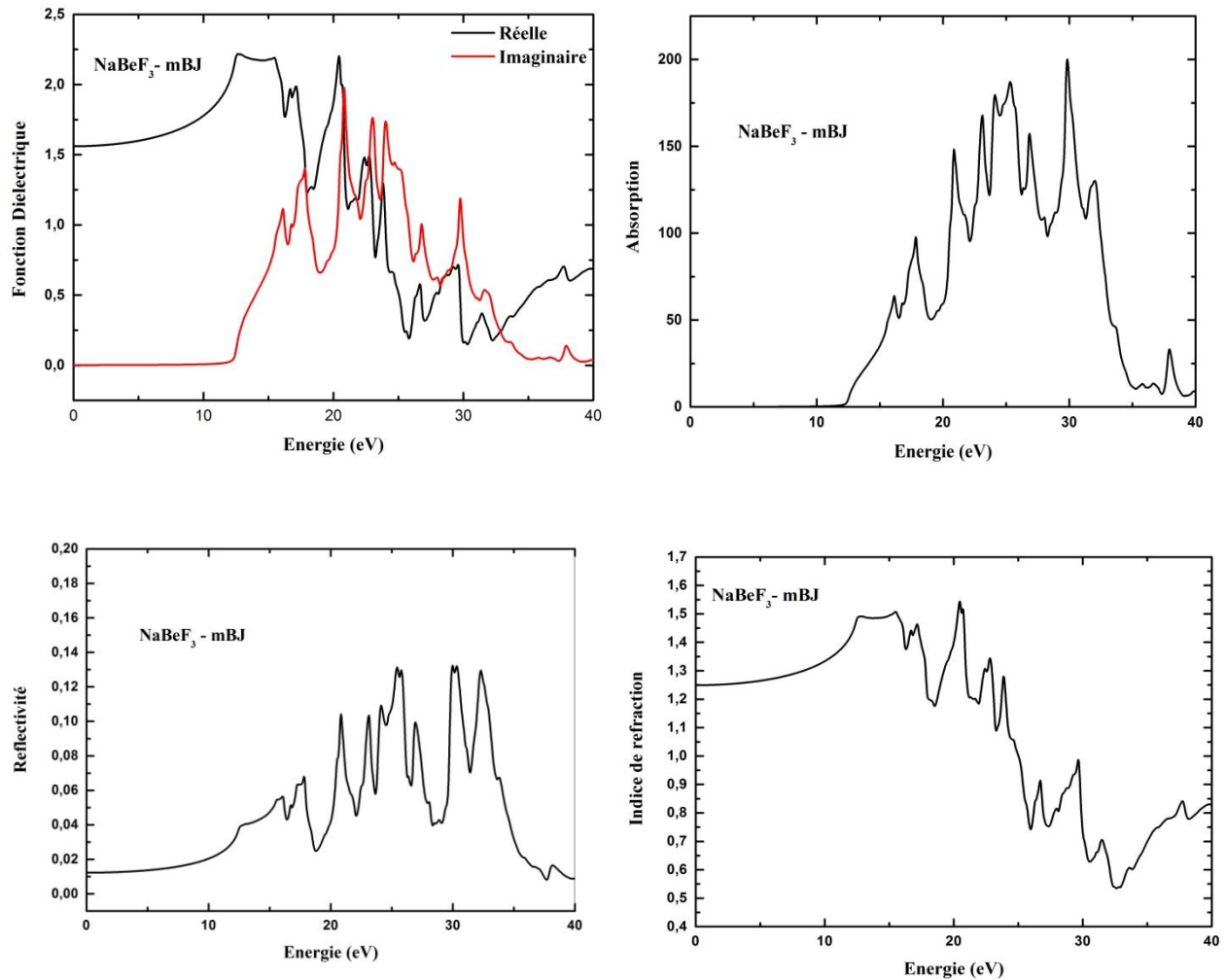


Figure IV-8 : Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, de l'absorption, de la réflectivité et de l'indice de réfraction de l'alliage NaBeF₃ en utilisant l'approche mBJ.

De toute évidence, $\epsilon_1(\omega)$ augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons pour atteindre le pic le plus élevé de 2,23 à 12,69 eV. L'analyse des pics de la courbe de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, qui est liée aux transitions électroniques de l'état occupé à l'état inoccupé [37], révèle que le premier pic de 12,29 se produit à environ 16,25 eV et le plus élevé des pics est de 19,95 à 21,86 eV, qui est lié à la transition directe ($\Gamma - \Gamma$) entre la bande de conduction la plus basse et la bande de valence la plus élevée. Les pics à 16,10 et 17,74 eV sont causés par les transitions interbandes le long de la bande interdite ($R - R$) et ($M - M$) dans les structures de bande, respectivement.

D'après la figure IV-8 (b), illustrant le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie, nous percevons qu'il existe des pics d'absorption élevés à hautes énergies situés dans l'intervalle d'énergie [19, 32 eV] pour l'alliage NaBeF₃. L'écart optique est d'environ 12.29 eV pour l'alliage étudié, ainsi, ce composé fluoro-perovskite à une absorption optique élevée.

La réflectivité calculée $R(\omega)$ est représentée sur la figure IV-8 (c). Cette courbe démontre que la réflectivité maximale est à 32.1 eV. À partir de cette courbe, la limite de fréquence zéro de la réflectivité est de 0.013, ce qui montre que la réflectivité commence à de très petites valeurs d'environ 4 % à 12.72 eV, alors que le maximum d'environ 13.3 % se situe à 30.14 eV. À plus haute énergie, la réflectivité diminue rapidement, l'alliage étudié peut être utilisé pour des dispositifs optiques et optoélectroniques à haute fréquence et comme matériaux possibles pour les rayons ultraviolets.

Le paramètre le plus important parmi les autres constantes optiques calculées est l'indice de réfraction, qui est lié au coefficient électro-optique linéaire qui détermine la sensibilité photo réfractive. La courbe de dispersion de l'indice de réfraction pour l'alliage NaBeF₃ le long des trois directions différentes est illustrée sur la figure IV-8 (d). Ce composé à basse énergie montre une valeur maximale des indices de réfraction. De manière notable, l'indice de réfraction atteint des valeurs plus élevées pour les énergies proches du seuil d'absorption. Les valeurs statiques obtenues à partir de ces courbes de la fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(0)$, de l'indice de réfraction $n(0)$ et de la réflectivité $R(0)$ sont présentées dans le tableau IV-5.

IV-3-5 Effets de pression

En 1996, Schwarz et al. [38] ont étudié les effets de la pression sur les lacunes d'absorption optique et les structures cristallines des alliages CsGeBr₃ et CsGeCl₃, ils ont observé que les bandes interdites des alliages CsGeBr₃ et CsGeCl₃ diminuent avec l'augmentation de la pression. À cet égard, nous présentons une étude approfondie des effets de la pression sur les propriétés physiques telles que les caractéristiques électroniques, structurelles et élastiques dans la plage de pression [0, 25 GPa]. Les effets de la pression sur le paramètre de réseau, les écarts d'énergie et le module de compressibilité sont illustrés aux figures IV-9 et IV-10. Évidemment, la constante de réseau diminue avec l'augmentation de la pression, tandis que le module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la pression, tandis que les écarts d'énergie augmentent lentement avec l'augmentation de la pression.

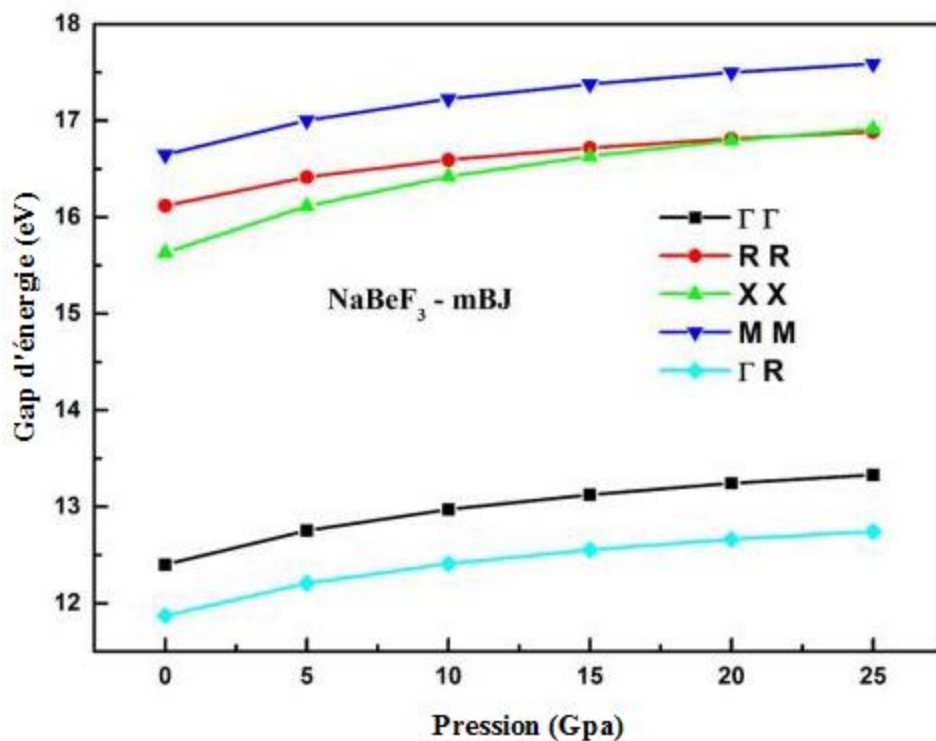


Figure IV-9 : Énergies de bande interdite directe et indirecte en fonction de la pression pour l'alliage NaBeF₃.

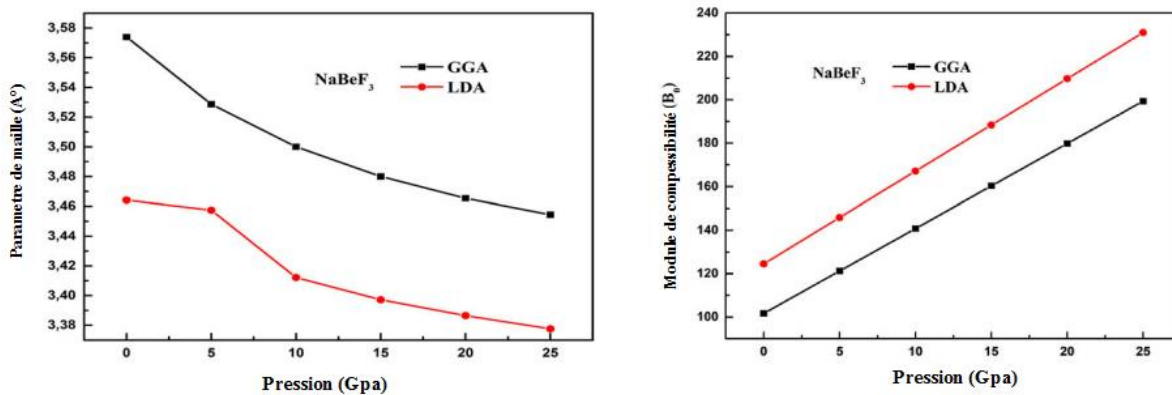


Figure IV-10 : Paramètre de maille et module de compressibilité en fonction de la pression de l'alliage NaBeF₃.

P(GPa)	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
0	123.91	89.64	85.42
5	276.89	96.35	80.63
10	348.26	112.35	76.23
15	456.22	131.49	73.02
20	466.10	151.11	60.92
25	520.82	128.43	52.10

Tableau IV-6 : Variations des paramètres C_{ij} en fonction de la pression.

Pour étudier l'effet de la pression sur les propriétés mécaniques on a calculé la variation des paramètres élastiques indépendants C_{ij} représenté dans le tableau IV-6, et par suite on peut prévoir tous les autres paramètres élastiques. Il est remarquable que les paramètres indépendants C_{ij} augmentent en fonction de la pression, les critères de Born sont satisfaites dans l'intervalle de pression [0, 25GPa] ce qui prouve que le NaBeF₃ est stable mécaniquement dans l'intervalle étudié et le composé garde la même nature mécanique telle que la ductile, l'anisotropie et la rigide.

IV-3-6 Effets de l'élément sp (X) sur les propriétés élastiques

Pour investiguer l'effet de l'élément sp (X) sur la stabilité mécanique du composé NaBeX₃(X= F, Cl, Br, I), on a calculé les paramètres de leurs mailles élémentaires ainsi que leurs constantes élastiques C_{ij} et le coefficient de compressibilité reportés dans le tableau IV-7.

NaBeX ₃	L'élément X		a ₀	B ₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
	Configuration électronique	Nbre é					
NaBeF ₃	2s ² 2p ⁵	09	3.57	101.69	123.91	89.64	85.42
NaBeCl ₃	3s ² 3p ⁵	17	4.23	35.28	100.23	83.21	79.89
NaBeBr ₃	4s ² 4p ⁵	35	4,76	33.28	91.56	75.48	72.82
NaBeI ₃	5s ² 5p ⁵	53	5,29	18.65	85.32	66.58	63.56

Tableau IV-7 : Paramètre de maille, le coefficient de compressibilité, et les paramètres élastiques indépendants C_{ij} des composés NaBeX₃(X= F, Cl, Br, I).

Il est très claire que l'augmentation du nombre des électrons de l'élément X influe sur la structure cristalline en augmentant la valeur du paramètre de maille a_0 qui passe de 3.57 Å pour le Fluor qui contient 9 électrons à 5.29 Å pour l'Iode qui comporte 53 électrons. D'autre part cette hausse du paramètre de maille a_0 influe sur la nature mécanique des composés ; on peut remarquer que le composé NaBeX₃(X= F, Cl, Br, I) devient de plus en plus moins résistant à la compressibilité on augmentant le nombre d'électrons car la valeur de B diminue.

GGA	E (GPa)	A	B/G
NaBeF ₃	109.997	4.9859	2.2203
NaBeCl ₃	92.44	9.3877	2.55
NaBeBr ₃	84.97	9.05	2.52
NaBeI ₃	80.36	6.78	2.38

Tableau IV-8 : constantes élastiques de NaBeX₃ (X=F, Cl, Br, I)

En analysant les valeurs calculées des constantes élastiques de NaBeX₃ (X=F, Cl, Br, I) reportées sur le tableau IV-8, on peut dire qu'ils restent fortement anisotrope et ductile et que la rigidité est inversement proportionnelle au nombre d'électrons.

Référence

- [1] R. El Ouenzerfi, S. Ono, A. Quema, M. Goto, M. Sakai, N. Sarukura, T. Nishimatsu, N. Terakubo, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, et al., Design of wide-gap fluoride heterostructures for deep ultraviolet optical devices. *J. Appl. Phys.* 96 (2004), pp. 7655–7659.
- [2] W.J. Yin, J.H. Yang, J. Kang, Y. Yan and S.H. Wei, Halide Perovskite materials for solar cells: a theoretical review. *J. Mater. Chem. A* 3 (2015), pp. 8926–8942.
- [3] I. Chung, B. Lee, J. He, R.P.H. Chang and M.G. Kanatzidis, All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature* 485 (2012), pp. 486–489.
- [4] N.K. Noel, S.D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.A. Haghighirad, A. Sadhanala, G.E. Eperon, S.K. Pathak, M.B. Johnston, et al., Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.* 7 (2014), pp. 3061–3068.
- [5] A.C. Garcia-Castro, N.A. Spaldin, A.H. Romero and E. Bousquet, Geometric ferroelectricity in fluoro-perovskites. *Phys. Rev. B* 89 (2013), pp. 1–6.
- [6] W. Shockley and H.J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.* 32 (1961), pp. 510–519.
- [7] A. Hadj-Larbi, S. Hiadsi, M. Hadjab and M.A. Saeed, Optical study of cubic, and orthorhombic structures of XCaCl₃ (X = K, Rb) compounds: comparative ab initio calculations. *Optik. (Stuttg)* 166 (2018), pp. 169–176.
- [8] F. Zhang, S. Chen, C. Lin and Y. Yin, Anodic-hydrothermal preparation of prismshaped CaTiO₃ structure on titanium surface. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011), pp. 3092–3096.
- [9] F. Zhang, Y. Mao, T.-J. Park and S.S. Wong, Green synthesis and property characterization of single-crystalline Perovskite Fluoride Nanorods. *Adv.* 18 (2008), pp. 103–112.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2nd ed., Vienna University of Technology, Vienna, 2001.

- [11] E. Sjöstedt, L. Nordström and D.J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Commun.* 114 (2000), pp. 15–20.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* 136 (1964), pp. 864–871. [13] A. Bouamrane, J.P. Laval, J.-P. Soulie and J.P. Bastide, Structural characterization of NaMgH₂F and NaMgH₃. *Mater. Res. Bull.* 35 (2000), pp. 545–549.
- [14] W.L.W. Ludekens and A.J.E. Welch, Reactions between metal oxides and fluorides: some new double-fluoride structures of type ABF₃. *Acta Crystal.* 5 (1952), pp. 841.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), pp. 3865–3868.
- [16] E. Engel and S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations. *Phys. Rev. B* 47 (1993), pp. 13164–13174.
- [17] F. Tran and P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), pp. 226401.
- [18] P.E. Blochl, O. Jepsen and O.K. Andersen, Improved tetrahedron method for Brillouinzone integrations. *Phys. Rev. B* 49 (1994), pp. 16223–16233.
- [19] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 30 (1944), pp. 244–247.
- [20] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [21] G.J. Ackland, High-pressure phases of group IV and III–V semiconductors. *Rep. Prog. Phys.* 64 (2001), pp. 483–516.
- [22] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos and M.B. Klein, Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations. *Phys. Rev. B* 41 (1990), pp. 10314–10323.

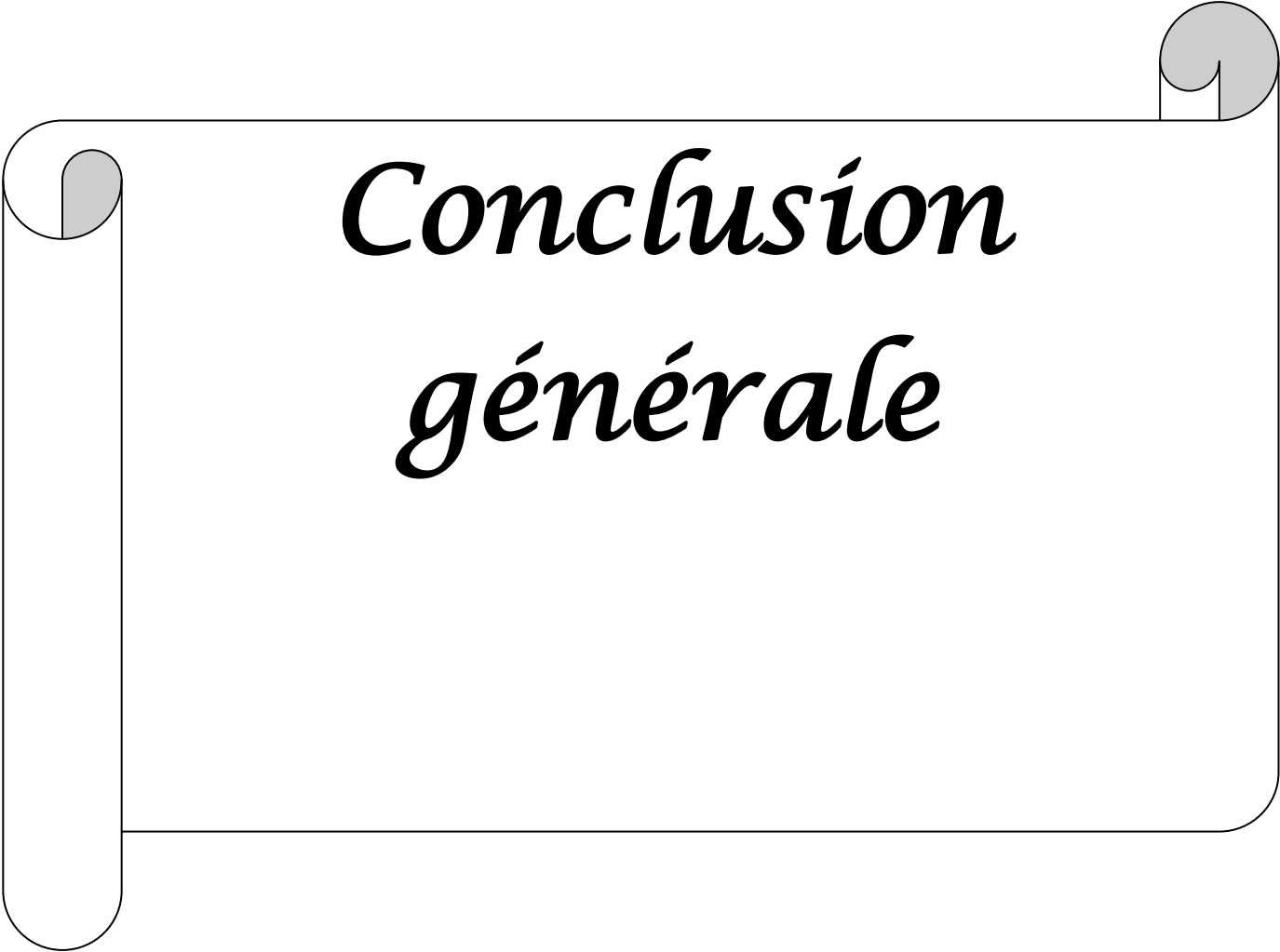
- [23] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity*. 3rd English ed. Nauka, Moscow, 1987.
- [24] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952), pp. 349–354.
- [25] X. Wang, Z. Cheng, G. Liu, X. Dai, R. Khenata, L. Wang and A. Bouhemadou, Rare earth-based quaternary heusler compounds MCoVZ (M = Lu, Y; Z = Si, Ge) with tunable band characteristics for potential spintronic applications. *IUCrJ* 4 (2017), pp. 758–768.
- [26] S. Hiadsi, H. Bouafia, B. Sahli, B. Abidri, Bouaza A. and A. Akriche, Structural, mechanical, electronic and thermal properties of KZnF₃ and AgZnF₃ perovskites: FP- (L)APW + lo calculations. *Solid State Sci.* 58 (2016), pp. 1–13.
- [27] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 45 (1954), pp. 823–843.
- [28] D.G. Pettifor, Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Mater. Sci. Technol.* 8 (1992), pp. 345–349.
- [29] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, B.G. Teubner, Leipzig, 1928.
- [30] A. Reuss and Z. Angew, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *J. A. Math. Mech.* 9 (1929), pp. 49–58.
- [31] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache and M. Driz, Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of KMgF₃. *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005), pp. 185–191.
- [32] F. Birch, Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K. *J. Geophys. Res.: Solid Earth* 83 (1978), pp. 1257–1268.
- [33] H. Ehrenreich and M.H. Cohen, Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Phys. Rev.* 115 (1959), pp. 786–790.
- [34] M. Dressel and G. Gruner, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*, Cambridge University Press, UK, 2002.

[35] R. Abt, C. Ambrosh-Draxl and P. Knoll, Optical response of high temperature superconductors by full potential LAPW band structure calculations. *Physica B* 194 (1994), pp. 1451–1452.

[36] R. Padmavathy, A. Amudhavalli, R. Rajeswarapalanichamy and K. Iyakutti, Electronic and optical properties of cubic perovskites CsPbCl_{3-y}I_y (y = 0, 1, 2, 3). *Z. Naturforsch.* 74 (10) (2019), pp. 905–913.

[37] de L. Kronig R., On the theory of dispersion of X-rays. *J. Opt. Soc. Am.* 12 (1926), pp. 547–557.

[38] U. Schwarz, F. Wagner, K. Syassen and H. Hillebrecht, Effect of pressure on the optical absorption edges of CsGeBr₃ and CsGeCl₃. *Phys. Rev. B* 53 (1996), pp. 12545–12548.



*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Les calculs concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de la fluorure-perovskite NaBeF_3 sont effectués dans les approches FP-LAPW qui sont réalisés par le code Wien2K. D'après les propriétés électroniques, il est évident que l'alliage étudié présente une large bande interdite indirecte ($R - \Gamma$) d'environ 11,8722 eV calculée par l'approche mBJ nettement supérieure à celles obtenues par les approximations GGA, LDA et EV-GGA. Les résultats calculés concordent bien avec ceux des valeurs trouvées dans la littérature. Évidemment, les états de la bande de valence proches du niveau de Fermi sont majoritairement formés d'états F-p, alors que, dans la bande de conduction, les densités totales d'états sont dominées par les états Be-p. Les énergies de formation et de cohésion calculées affirment que ce composé peut être réalisé expérimentalement. Les constantes élastiques C_{ij} sont calculées par la méthode contrainte-déformation. Puisque l'alliage NaBeF_3 est un composé cubique et que les critères de stabilité de Born sont satisfaits, le composé est mécaniquement stable. Les valeurs calculées de la pression de Cauchy (C_{12} - C_{44}) et du rapport de Pugh B/G révèlent que l'alliage NaBeF_3 est ductile. L'étude de la densité de charge électronique prouve que cet alliage a un caractère de liaison mixte. Les résultats calculés montrent que l'alliage NaBeF_3 est plus rigide que l'alliage RbBaF_3 et qu'il a un faible degré d'anisotropie. La dispersion de la partie imaginaire de la fonction diélectrique révèle sa transparence pour un large intervalle d'énergies. Enfin, l'étude des effets de la pression sur certaines propriétés physiques dans le domaine de pression [0, 25 GPa] révèle que la constante de réseau diminue avec l'augmentation de la pression, tandis que le module de compressibilité augmente avec l'augmentation de la pression. Les écarts d'énergie augmentent lentement avec l'augmentation de la pression. L'alliage étudié peut être utilisé pour des dispositifs optiques et optoélectroniques à haute fréquence. L'étude de l'influence des éléments sp (X) sur les propriétés mécaniques des composés NaBeX_3 (X= F, Cl, Br, I) révèle que ces composés restent fortement anisotrope et ductile et que la rigidité est inversement proportionnelle au nombre d'électrons.

تم إجراء دراسة تأثيرات الضغط على الخصائص الهيكلية والمرونية والإلكترونية والظونية لفلوريد بيروفسكايت NaBeF_3 لأول مرة باستخدام الموجات المستوية المعززة الخطية بالكومون الكامل بالإضافة إلى المدارات المحلية (FP-LAPW + lo) المنفذة في كود Wien2K. تم اعتماد تقريب الكثافة المحلية وتقريب التدرج المعمم (GGA) و EV-GGA و Becke-Johnson المعدلة (mBJ) لدمج إمكانات التبادل والارتباط. تتوافق الخصائص الهيكلية المحسوبة جيداً مع النتائج السابقة. فجوة النطاق غير المباشرة المتوقعة (R - Γ) هي 11.87 eV لـ NaBeF_3 مما يشير إلى سلوك العزل لفلوريد البيروفسكايت. تؤكد طاقات التكوين والتماسك المحسوبة أنه يمكن تحقيق هذا المركب تجريبياً. تشير الخصائص المرنة إلى أن سبيكة NaBeF_3 مستقرة ميكانيكياً ومتباينة الخواص ذات طبيعة ترابط مختلطة. تتوافق الخصائص الظونية المحسوبة مع نموذج Penn وتكشف عن شفافيتها لفصل كبير من الطاقات. يكشف التحقيق في تأثيرات الضغط على بعض الخصائص الفيزيائية للسبيكة المدروسة أن وحدة الانضغاط وفجوات الطاقة تزداد مع زيادة الضغط بينما يتناقص ثابت الشبكة مع زيادة الضغط. يمكن استخدام السبيكة التي تم فحصها للأجهزة الظونية عالية التردد والأجهزة الكهروضوئية. دراسة الثوابة المرونية للمركبات NaBeX_3 (X=F, Cl, Br, I) بينت انهم يظلون متمتعين بتباين الخواص حسب الاتجاه ومرنين بشدة وأن الصلابة تتناسب عكسياً مع عدد الإلكترونات.

كلمات مفتاحية: التمدد، المرونة ، تأثير الاجهاد.

Résumé :

Les études des effets de la pression sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de la fluorure-perovskite NaBeF_3 sont réalisées pour la première fois en utilisant l'approche des ondes planes augmentées et linéarisées à plein potentiel plus les orbitales locales (FP-LAPW + lo) implémentées dans le code Wien2K. L'approximation du gradient généralisé (GGA), l'EV-GGA et les approches Becke-Johnson modifiées (mBJ) sont adoptées pour incorporer le potentiel d'échange et de corrélation. Les propriétés structurales calculées sont en bon accord avec les résultats précédents. La bande interdite indirecte prédite (R - Γ) est de 11,87 eV pour NaBeF_3 indiquant le comportement isolant de la pérovskite fluorée. Les énergies de formation et de cohésion calculées affirment que ce composé peut être réalisé expérimentalement. Les propriétés élastiques indiquent que l'alliage NaBeF_3 est mécaniquement stable, ductile et anisotrope avec une nature de liaison mixte. Les propriétés optiques calculées sont conformes au modèle de Penn et révèlent sa transparence pour un large intervalle d'énergies. L'étude des effets de la pression sur certaines propriétés physiques de l'alliage étudié révèle que le module de compressibilité et les écarts d'énergie augmentent avec l'augmentation de la pression alors que la constante de réseau diminue avec l'augmentation de la pression. L'alliage étudié peut être utilisé pour des dispositifs optiques et optoélectroniques à haute fréquence. L'investigation des constantes élastiques de NaBeX_3 (X=F, Cl, Br, I) révèle qu'ils restent fortement anisotrope et ductile et que la rigidité est inversement proportionnelle au nombre d'électrons.

Mots clés : Magnétisme, Elasticité, Effet des contraintes.

Abstract :

The investigations of the pressure effects on structural, elastic, electronic and optical properties of fluoride perovskite NaBeF_3 are carried out for the first time using the full-potential linearised augmented plane wave plus local orbitals (FP-LAPW + lo) implemented in the Wien2K code. Local density approximation, generalised gradient approximation (GGA), EV-GGA and modified Becke-Johnson (mBJ) approaches are adopted to incorporate the exchange and correlation potential. The calculated structural properties are in good agreement with the previous results. The predicted indirect band gap (R- Γ) is 11.87 eV for NaBeF_3 indicating the insulating behaviour of the fluoride perovskite. The calculated formation and cohesion energies assert that this compound can be experimentally realised. The elastic properties indicate that NaBeF_3 alloy is mechanically stable, ductile and anisotropic with a mixed bonding nature. The computed optical properties are in line with the Penn model and reveal its transparency for a large interval of energies. The investigation of the pressure effects on some physical properties of the studied alloy reveals that the compressibility module and the energy gaps increase with increasing pressure whereas the lattice constant decreases with increasing pressure. The studied alloy can be used for high-frequency optical and optoelectronic devices. Investigation of the elastic constants of NaBeX_3 (X=F, Cl, Br, I) reveals that they remain strongly anisotropic and ductile and that the stiffness is inversely proportional to the number of electrons.

Key words: Perovskite, Magnetism, elasticity, strain effect.