

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



Faculté des Sciences  
Département : Sciences de la Matière  
**THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES**  
Filière : Physique  
Option : Physique des matériaux

Par  
**CHERIET Abderrahmane**

**THEME**

**Étude théorique basée sur le premier principe des  
nouveaux matériaux pérovskites  $ABX_3$**

Soutenue publiquement le : 06/07/2021 devant le jury composé de :

Mr : GUEDDOUH Ahmed	MCA	Université de Laghouat	Président
Mr : LAGOUN Brahim	MCA	Université de Laghouat	Rapporteur
Mr : HALIT Mohamed	Professeur	Université de Laghouat	Co-Rapporteur
Mme : AISSANI Linda	MCA	Université de Khenchela	Examineur
Mr : FARH Hichem	Professeur	Université de Tébessa	Examineur
Mr : KHENCHOUL Salah	MCA	Université de Laghouat	Examineur

**2020-2021**



## REMERCIEMENTS

Avant tous, je remercie **Allah**, le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de terminer ce travail et d'arriver à ce moment de succès et de bonheur.

Je tiens avant tout à remercier vivement mon directeur de thèse **Brahim LAGOUN** Maître de Conférence à l'université de Laghouat, et Co-directeur monsieur **Mohamed HALIT** professeur à l'université de Laghouat, qui ont bien voulu m'encadrer lors de ces quatre dernières années, pour leurs conseils avisés, leur soutien moral, leurs qualités humaines et pédagogiques et leur grande disponibilité.

Je tiens également à remercier monsieur **Ahmed GUEDOUH**, Maître de Conférence à l'université de Laghouat, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Mes sincères remerciements sont adressés aux, monsieur **Hichem FARH** Professeur à l'université de Tébessa, monsieur **Salah KHENCHOUL** Maître de Conférence à l'université de Laghouat, et Mme **Linda AISSANI** Maître de Conférences à l'université de khenchela, pour avoir bien voulu faire partie du jury, et examiner ce travail, Je les remercie vivement pour l'honneur qu'ils me font.

Je remercie monsieur **Akram ALHUSSEIN**, Enseignant Chercheur à l'université de Troyes, pour m'avoir accueilli et intégrée au sein de son équipe en tant que stagiaire dans le sein de son groupe.

Je remercie chaleureusement mes deux collègues du bureau, **Said MAABED** et **Imane KORIBA**, avec qui j'ai passé 4 années très agréables. Merci Imane pour ton aide, aussi pour ta bonne humeur et ton énergie positive au quotidien. Merci Said pour tous les bons moments passés ensemble, les échanges scientifiques et non-scientifiques, et pour m'avoir supporté tous les jours. Je vous souhaite également bon courage et beaucoup de réussite pour vos thèses.

Mes profonds remerciements vont également à tous les enseignants et les étudiants de département sciences de la matière (**SM**) au l'université de Laghouat.

Enfin, Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à ceux qui m'ont apporté leur soutien à certaines étapes de mon travail de près ou de loin, et qui me supportent durant ces quatre années.

*A ma mère ...*

*Qui a toujours m'encourager et me donner l'espoir et qui n'a jamais cessé de prier pour moi, que Dieu la protège.*

*A ma femme et mes petites filles « Anais » et « Azad »*

*A mes frères et mes sœurs*

*A mes oncles et mes tantes*

*A tous mes amis*

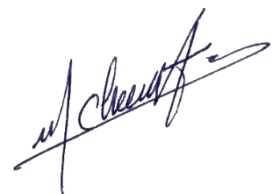
*A tous mes collègues*

*A tous mes enseignants*

*A tous mes étudiants*

**A la mémoire de ma grand-mère et de mon père ...**

*Cheriet Abderrahmane*



**NOMENCLATURE UTILISEE**

<b>t</b>	Facteur de tolérance.
<b><math>\mu</math></b>	Facteur octaédrique.
<b>CFT</b>	Théorie du champ cristallin.
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
<b><math>V^{HF}</math></b>	Potentiel de champ moyenné de Hartree-Fock
<b><math>V^{KS}</math></b>	Potentiel de Kohn-Sham
<b><math>V_{ext}</math></b>	Potentiel agissant sur un électron dû aux autres électrons
<b><math>E_{xc}</math></b>	Energie d'échange et de corrélation.
<b><math>R_{MT}</math></b>	Rayon des sphères Muffin-Tin.
<b>LDA</b>	Approximation de la densité locale
<b>LSDA</b>	Approximation de la densité de spin locale.
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé.
<b>mBJ</b>	Beck-Johnson modifié.
<b>APW</b>	Onde plane augmentée.
<b>FP-LAPW</b>	Des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.
<b>SCF</b>	cycle auto cohérent.
<b>BZ</b>	zone de Brillouin.
<b><math>E_F</math></b>	Energie de Fermi.
<b>B</b>	Module de compressibilité.
<b>Up/Dn</b>	Spin Up/Spin Down.
<b>FM</b>	Ferromagnétique.
<b>AFM</b>	Antiferromagnétique.
<b><math>\mu_{tot}</math></b>	Moment magnétique Total.
<b>SOC</b>	Spin Orbite Couplage
<b>DOS</b>	Densité d'états.
<b>TDOS/PDOS</b>	Densité d'états totale/ Densité d'états partielle
<b>DE</b>	Densité électronique
<b>MLR</b>	Régression linéaire Multiple

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau. I.1</b> : L'évolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance	09
<b>Tableau. III.1</b> : Les états de valences et les rayons $R_{MT}$ des atomes qui composent les matériaux étudiés.	52
<b>Tableau III.3.1</b> : Les valeurs de paramètre de maille et volume obtenus à l'équilibre.	55
<b>Tableau III.3.2</b> : Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour $RbCdF_3$	57
<b>Tableau. III.3.3</b> : Les constantes élastiques $C_{ij}$ (GPa) du matériau $RbCdF_3$ .	61
<b>Tableau. III.3.4</b> : Module compressibilité $B$ (GPa), modules de cisaillements $G_V$ , $G_R$ et $G_H$ (GPa), module de young $E$ (GPa), coefficient de poisson $\sigma$ , facteur d'anisotropie $A$ et le rapport $B/G_H$ .	62
<b>Tableau. III.3.5</b> : La densité $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ), La vitesse du son longitudinale $v_l$ (m/s) transversale $v_t$ (m/s) et moyenne $v_m$ (m/s) et température de Debye $\theta_D$ en (K) du matériau $RbCdF_3$	64
<b>Tableau. III 4-1</b> : Les valeurs de l'énergie des états FM et AFM1 et AFM2 et paramètre de maille et volume.	66
<b>Tableau. III.4.2</b> : Les valeurs des moments magnétiques total et local pour les états FM et AFM1 et AFM2.	68
<b>Tableau. III.5.1</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $CsTiCl_3$ obtenue par l'approximation GGA-PBE.	75
<b>Tableau. III.6.1</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Ca_3AsP$ obtenue par l'approximation GGA-PBE.	79
<b>Tableau III.6.2</b> : Energie de gap du matériau $Ca_3AsP$ avec GGA-PBE et TB-mBJ et en présence de SOC.	80
<b>Tableau. IV.1</b> : Les paramètres des mailles expérimentaux $a_{exp}$ des pérovskites cubiques /pseudocubiques $ABX_3$ , les rayons ioniques $r_A$ , $r_B$ et $r_X$ , Les paramètres des mailles expérimentaux $a_{pred}$ calculés, et l'erreur relative.	105
<b>Tableau. IV.2</b> : L'erreur moyenne en fonction de $\epsilon$ , calculé par l'eq (IV.18)	95

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1 :</b> Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale. <b>(a)</b> positions des atomes avec A à l'origine <b>(b)</b> octaèdres de coordination $BX_6$ dans le centre <b>(c)</b> positions des atomes avec B à l'origine <b>(d)</b> octaèdres de coordination $BX_6$ dans les sommets <b>(e)</b> coordination cuboctaédrique $AX_{12}$	07
<b>Figure I.2 :</b> Représentations de l'unité cubique $ABX_3$ expliquant la relation trigonométrique des rayons ioniques et aboutissant au facteur de tolérance de Goldschmidt	08
<b>Figure I.3 :</b> carte schématique de la structure des pérovskites selon, le facteur de tolérance $t$ par rapport au facteur octaédrique $\mu$ : <b>(a)</b> Structure $ABO_3$ , <b>(b)</b> Structure $ABX_3$	10
<b>Figure I.4 :</b> Représentation de la notation de Glazer pour trois groupes d'espace différents : <b>(a)</b> $Pm-3m$ , <b>(b)</b> $Pnma$ et <b>(c)</b> $I_4/mcm$ .	13
<b>Figure I.5 :</b> Diagramme des relations groupe à sous-groupe décrivant les rotations des octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de phase de groupe à sous-groupe qui sont nécessairement de 1 <sup>er</sup> ordre	14
<b>Figure I-6 :</b> Levée de la dégénérescence des orbitales d sous l'influence d'un <b>(a)</b> champ cristallin et par <b>(b)</b> l'effet Jahn-Teller.	16
<b>Figure I-7 :</b> Les changement cristallographiques de l'oxyde perovskite $BaTiO_3$ .	18
<b>Figure I-8 :</b> Représentation de $PbTiO_3$ <b>(a)</b> à basse température à $25^\circ C$ ( $P4mm$ ) où l'atome $Ti^{4+}$ n'est plus localisé au centre de l'octaèdre, <b>(b)</b> haute température à $525^\circ C$ ( $Pm\bar{3}m$ ). La flèche noire montre le déplacement du titane par rapport au plan équatorial de l'octaèdre $TiO_6$ .	18
<b>Figure I-9 :</b> Structure cristalline de l'anti-pérovskite $CuNMn_3$	19
<b>Figure I-10 :</b> Structure cristalline de la double pérovskite ordonnée sur le site B, $BX_6$ ( <b>en rouge</b> ) et $B'X_6$ ( <b>en bleu</b> ).	20
<b>Figure I-11 :</b> Structures cristallines de la pérovskite hybride $CH_3NH_3PbI_3$	21
<b>Figure I-12 :</b> Représentation des structures de $Sr_3Ti_2O_7$ et $Sr_4Ti_3O_{10}$ décrites par Ruddlesden Popper	22
<b>Figure I-13 :</b> Structure des composés Dion-Jacobson $NaCa_2Ta_3O_{10}$ et $CsCa_2Ta_3O_{10}$	22
<b>Figure I-14 :</b> Structure de la phase d'Aurivillius $Bi_4Ti_3O_{12}$	23
<b>Figure II.1 :</b> Energie de liaison de la molécule $H_2$ en fonction de la distance interatomique $R$ mesurée en rayons de Bohr $a_B$ . Comparaison des approximations Hartree-Fock (HF) et LSDA avec le résultat exact	40
<b>Figure II.2 :</b> Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : <b>(a)</b> potentiel total, <b>(b)</b> potentiel Muffin-Tin	44
<b>Figure II.3 :</b> Répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	45
<b>Figure II.4 :</b> Interface Wien2k dans le w2web. <b>(a)</b> StructGen, <b>(b)</b> cycle SCF	102
<b>Figure II.5 :</b> Interface du cycle SCF dans le w2web.	103

<b>Figure II.6</b> : Organigramme du code Wien2K.	104
<b>Figure III.3.1</b> : Structure cristalline de composé RbCdF <sub>3</sub>	53
<b>Figure III.3.2</b> : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.	53
<b>Figure III.3.3</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé RbCdF <sub>3</sub> obtenue par l'approximation (GGA-PBE, GGA-WC et LDA).	55
<b>Figure III.3.4</b> : La structure des bandes du composé RbCdF <sub>3</sub> en utilisant : GGA-WC et TB-mBJ	56
<b>Figure III.3.5</b> : DOS total et Partielle du composé RbCdF <sub>3</sub> obtenu par l'approche TB-mBJ	57
<b>Figure III.3.6</b> : La densité électronique du composé RbCdF <sub>3</sub> obtenu par l'approche TB-mBJ	58
<b>Figure III.3.7</b> : (a) La fonction diélectrique, (b) l'indice de réfraction et la perte d'énergie, (c) absorption, (d) la réflectivité, en fonction de l'énergie du photon incident (eV)	60
<b>Figure III.3.8</b> : Représentation 3D du module de Young (E) et sa projection sur les plans (x=y), (xy), (xz) et (yz).	63
<b>Figure III.4.1</b> : Représentation de la maille unitaire et les octaèdres du composé InMnBr <sub>3</sub>	65
<b>Figure III.4.2</b> : Représentation de la structure cristalline du InMnBr <sub>3</sub> et leur configuration ferromagnétique, antiferromagnétiques AFM1 et AFM2.	66
<b>Figure III.4.3</b> : L'énergie totale en fonction du volume, antiferromagnétique (AFM1), antiferromagnétique (AFM2) et ferromagnétique (FM) du composé InMnBr <sub>3</sub> .	67
<b>Figure III.4.4</b> : Zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique	68
<b>Figure III.4.5</b> : Structure de bande du composé InMnBr <sub>3</sub> obtenue par TB-mBJ.	69
<b>Figure III.4.6</b> : Densité d'états Totale et Partielle de InMnBr <sub>3</sub> calculée par TB-mBJ dans la phase AFM1.	69
<b>Figure III.4.7</b> : Densité des charges électroniques de la structure AFM1	70
<b>Figure III.4.8</b> : La fonction diélectrique : (a) partie réelle (b) partie imaginaire, en fonction de l'énergie du photon incident.	71
<b>Figure III.4.9</b> : Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV) : (a) absorption I, (b) l'indice de réfraction n, (c) la perte d'énergie L, et (d) la réflectivité R.	72
<b>Figure III.5.1</b> : Représentation de la structure cristalline de CsTlCl <sub>3</sub>	74
<b>Figure III.5.2</b> : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique Fm-3m.	75
<b>Figure III.5.3</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CsTlCl <sub>3</sub> obtenue par l'approximation (GGA-PBE).	75
<b>Figure III.5.4</b> : Structure de bande du composé CsTlCl <sub>3</sub> obtenue par l'approximation a) GGA-PBE. b) TB-mBJ	76
<b>Figure III.5.5</b> : Densité d'états Totale et Partielle du composé CsTlCl <sub>3</sub> calculée par TB-mBJ	77
<b>Figure III.6.1</b> : Structure cristalline du composé Ca <sub>3</sub> AsP	78
<b>Figure III.6.2</b> : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ca <sub>3</sub> AsP	79

obtenue par l'approximation (GGA-PBE).

<b>Figure III.6.3 :</b> Structure de bande du composé $\text{Ca}_3\text{AsP}$ obtenue par l'approximation GGA-PBE sans et avec l'effet du spin-orbite	80
<b>Figure III.6.4 :</b> Structure de bande du composé $\text{Ca}_3\text{AsP}$ obtenue par l'approche TB-mBJ sans et avec l'effet du spin-orbite	81
<b>Figure III.6.5 :</b> Densité d'états Totale et Partielle du composé $\text{Ca}_3\text{AsP}$ calculée par TB-mBJ+SOC	81
<b>Figure III.6.6 :</b> Variation du paramètre de maille en fonction de pression TB-mBJ+SOC	82
<b>Figure III.6.7 :</b> Variation d'énergie de formation en fonction de pression TB-mBJ+SOC	83
<b>Figure III.6.8 :</b> Variation de l'énergie de gap en fonction de pression TB-mBJ+SOC.	83
<b>Figure IV.1 :</b> Comparaison entre les paramètres des mailles mesurées et prédites selon le modèle de Jiang pour 132 pérovskites idéales de type $\text{ABX}_3$ en ( $\text{Å}^\circ$ )	89
<b>Figure IV.3 :</b> Comparaison entre les paramètres des mailles mesurées en fonction de rayon ionique moyen pour 132 pérovskites idéales de type $\text{ABX}_3$ en ( $\text{Å}^\circ$ )	90
<b>Figure IV.2 :</b> Comparaison entre les paramètres des mailles mesurées en fonction de facteur de tolérance et $2(r_X+r_B)$ pour 132 pérovskites idéales de type $\text{ABX}_3$ en ( $\text{Å}^\circ$ )	91
<b>Figure IV.4 :</b> Comparaison des paramètres de maille expérimentaux et prédits pour les pérovskites cubiques/pseudo-cubiques $\text{ABX}_3$ .	92
<b>Figure IV.5 :</b> Comparaison des paramètres de maille expérimentaux et prédits pour les pérovskites cubiques/pseudo-cubiques $\text{ABX}_3$ .	95
<b>Figure IV.6 :</b> Base de données basée sur différents modèles de prédiction.	109



**TABLE DES MATIERES**

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Dédicace</b>	<b>ii</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>iv</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>v</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>01</b>
Références	04
<b>CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES MATERIAUX PEROVSKITES</b>	<b>05</b>
<b>I.1. Introduction</b>	<b>06</b>
<b>I.2. Description de la structure pérovskite</b>	<b>06</b>
<b>I.3. Stabilité de la structure pérovskite</b>	<b>07</b>
<b>I.3.1. Facteur de tolérance</b>	<b>07</b>
<b>I.3.2. Le facteur octaédrique</b>	<b>09</b>
<b>I.3.3. Le rapport du volume</b>	<b>10</b>
<b>I.3.4. L'iconicité des liaisons anions-cations</b>	<b>11</b>
<b>I.3.5. L'électro neutralité</b>	<b>11</b>
<b>I.3.6. Coordination en fonction du rayon ionique</b>	<b>11</b>
<b>I.4. Types pérovskites</b>	<b>12</b>
<b>I.5. Mécanisme de distorsion</b>	<b>12</b>
<b>I.5.1. L'inclinaison des octaèdres</b>	<b>13</b>
<b>I.5.2. Distorsions d'origines électroniques</b>	<b>14</b>
<b>I.5.2.a : La dégénérescence des orbitales <math>d</math></b>	<b>15</b>
<b>I.5.1.b : Effet Jahn-Teller</b>	<b>15</b>
<b>I.6. Distorsions structurales</b>	<b>16</b>
<b>I.6.1. Distorsion tétragonale</b>	<b>16</b>
<b>I.6.2. Distorsion rhomboédrique</b>	<b>16</b>
<b>I.6.3. Distorsion hexagonal</b>	<b>17</b>
<b>I.6.4. Distorsion orthorhombique</b>	<b>17</b>
<b>I.6.5. Distorsion monoclinique et triclinique</b>	<b>17</b>
<b>I.6.6. Polymorphisme</b>	<b>17</b>
<b>I.7. Les antipérovskites</b>	<b>19</b>
<b>I.8. Les Doubles Pérovskites</b>	<b>19</b>

<b>I.9.</b> Les pérovskites hybrides	20
<b>I.10.</b> Les pérovskites en couche	21
<b>I.10.a :</b> Les structures pérovskites en feuillets du type Ruddlesden-Popper	21
<b>I.10.b :</b> Les structures pérovskites en feuillets du type Dion-Jacobson	22
<b>I.10.c :</b> Les structures pérovskites en feuillets du type Aurivillius	23
<b>I.11.</b> Propriétés physico-chimie et Application technologique	24
<b>I.12.</b> Conclusion	24
Références	26
<b>CHAPITRE II : APERÇU SUR LES METHODES DE CALCUL</b>	<b>30</b>
<b>II.1.</b> Introduction	31
<b>II.2.</b> Equation de Schrödinger	31
<b>II.3.</b> L'approximation de Born- Oppenheimer	32
<b>II.4.</b> Le principe variationnel	33
<b>II.5.</b> Méthodes ab-initio	33
<b>II.5.1.</b> L'approximation de Hartree et Hartree-Fock	33
<b>II.5.2.</b> Théorie de la fonctionnelle de la densité	35
<b>II.5.2.1.</b> Une fonctionnelle et son développement en série de Taylor	35
<b>II.5.2.2.</b> L'approximation de Tomas-Fermi	36
<b>II.5.2.3.</b> Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham	37
<b>II.5.2.4.</b> Traitement de la fonctionnelle échange-corrélation	39
<b>II.5.2.4.1.</b> L'approximation de la densité locale (LDA)	39
<b>II.5.2.4.2.</b> Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	40
<b>II.5.2.4.3.</b> Formalisme de la méthode DFT+U (L(S)DA+U et GGA+U)	41
<b>II.5.2.4.4.</b> Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	42
<b>II.5.2.5.</b> Choix de potentiel et des bases	43
<b>II.5.2.5.1.</b> Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW)	44
<b>II.5.2.5.2.</b> Les méthodes tout électron (FP-LAPW)	46
<b>II.6.</b> Le code de calcul WIEN2k	46
<b>II.6.1.</b> L'initialisation du code	47
<b>II.6.2.</b> Calcul auto-cohérent	47
<b>II.6.3.</b> Détermination des propriétés	48
<b>II.7.</b> Conclusion	48
Références	49

<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>50</b>
III.1. Introduction	51
III.2. Détails de calcul	51
<b>III.3. LE FLUORO-PEROVSKITE RbCdF<sub>3</sub></b>	<b>53</b>
III.3.1. Propriétés structurales	54
III.3.2. Propriétés électroniques	54
III.3.3. Propriétés optiques	57
III.3.4. Propriétés élastiques	60
<b>III.4. LE PEROVSKITE MAGNETIQUE InMnBr<sub>3</sub></b>	<b>65</b>
III.4.1 Les propriétés structurales	66
III.4.2. Les propriétés magnétiques	67
III.4.3 Propriétés électroniques	68
III.4.4. Les propriétés optiques	70
<b>III.5. LE DOUBLE PEROVSKITE CsTiCl<sub>3</sub></b>	<b>74</b>
III.5.1. Propriétés structurales	75
III.5.2 Propriétés électroniques	76
<b>III.6. L'ANTIPEROVSKITE Ca<sub>3</sub>AsP</b>	<b>78</b>
III.6.1. Propriétés structurales	78
III.6.2. Propriétés électroniques avec et sans interaction spin-orbite (SOC)	79
III.6.3 L'effet de pression sur les propriétés structurales et électroniques	81
III.6.4. Conclusion	84
Références	85
<b>CHAPITRE IV : PREDICTION DU PARAMETRE DE MAILLE DES PEROVSKITES CUBIQUES</b>	<b>87</b>
IV.1. Introduction	88
IV.2. Modèles de prédiction du paramètre de maille des pérovskites cubiques	88
IV.3. Méthodologie	92
IV.4. Résultats	94
IV.5. Conclusion	96
Références	97
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>99</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>102</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

La science des matériaux est un domaine qui traite de la découverte, le développement, la caractérisation et la synthèse des nouveaux matériaux. C'est une science multidisciplinaire qui se concentre sur l'étude des caractéristiques les plus importantes des matériaux telles que leurs propriétés physico-chimiques. Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique et la microstructure, l'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique.

Actuellement, il est possible de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des modélisations ou «des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable.

Les méthodes de calcul des différentes propriétés mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des systèmes complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction des nouveaux matériaux.

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), est l'une des plus connues et précises actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes [1,2].

Au cours de ces dernières années, les matériaux pérovskites ont acquis un énorme intérêt et sont devenus l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche, particulier suscite l'intérêt des chimistes et des physiciens du solide. La famille des pérovskites  $ABX_3$  présente une variété de propriétés : Ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité, optique non linéaire, supraconductivité, magnétorésistance géante [3,5]. Ces matériaux sont déjà utilisés dans de nombreuses applications technologiques dans le domaine des capteurs et de l'électronique. Bien qu'ils présentent tous à haute température la même structure cubique simple, l'intérêt pour ces composés réside en grande partie dans les distorsions structurales qu'ils peuvent développer à basse température. Toutefois, une compréhension claire des propriétés physico-chimiques d'un matériau passe d'abord par une connaissance précise de sa structure à l'échelle atomique.

Les fluorures qui cristallisent dans la structure pérovskite, appelés aussi fluoro-pérovskites possèdent des propriétés physiques remarquables en raison de la simplicité de leur structure. Ces matériaux sont caractérisés par un large gap énergétique et une transparence dans le domaine ultraviolet, ce qui leur offre une grande potentialité pour être employés dans diverses applications technologiques [6-8]. Le fluoropérovskite  $\text{RbCdF}_3$  a été synthétisé pour la première fois par M. Rousseau en 1975 [9,10].

Le matériau  $\text{InMnBr}_3$  qui appartient à la famille  $\text{AMnX}_3$  forme l'objet de notre travail, il cristallise dans système orthorhombique  $\text{Pnma}$  (62) à la température ambiante, l'intérêt de ce matériau est largement dû à la coexistence de l'ordre ferromagnétique (ou AFM) et ferroélectriques. Son grand moment magnétique due aux éléments de Manganèse, élucide le caractère antiferromagnétique [11].

L'étude des Antipérovskites est devenue un axe de recherche attirant et croissant .Ces composés sont technologiquement très importants en raison de leur grande stabilité et dureté, ce qui les rend utiles pour les environnements à haute température et pour les applications comme outils de coupure et les revêtements durs [12,13].Les propriétés remarquables des matériaux antipérovskites a base des pnictogènes et ses diverses applications technologiques font un domaine de recherche vivant, fertile et attirant des chercheurs [14]. Ce qui nous intéresse dans ce travail est l'étude prédictive du composé  $\text{Ca}_3\text{AsP}$ .

La double pérovskite idéale montre également une symétrie cubique pour un facteur de tolérance ( $t \approx 1$ ) avec un groupe d'espace ( $Fm-3m$ ), et le paramètre du réseau est le double de celui du l'aristo-type cubique simple  $\text{ABX}_3$ , qui est étudié par Lavat et Baran [15,16]. Ce qui nous intéresse dans ce travail, ce sont les composés de la famille double pérovskite avec la formule  $\text{CsTiCl}_3$ , la présence d'atome de Thallium (Tl) en position octaédrique B devrait donner lieu à beaucoup plus d'opportunité et de richesse des propriétés électroniques et optiques.

Cette étude est axée sur l'étude propriétés structurales, optoélectroniques et magnétiques des composés  $\text{RbCdF}_3$ ,  $\text{InMnBr}_3$ ,  $\text{CsTiCl}_3$  et  $\text{Ca}_3\text{AsP}$ . En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité basée sur la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k [17-18].

Ce manuscrit est articulé autour de quatre chapitres principaux, ordonnés comme suit :

Le premier chapitre aura trait aux généralités sur la structure pérovskite, et leurs structures dérivées, ainsi les conditions de stabilité, classification des pérovskites, et propriétés physico-chimies et applications technologique de ces derniers.

Réservé au cadre théorique, le deuxième chapitre présentera les fondements théoriques de l'outil de la simulation quantique utilisé, à savoir la méthode FP-LAPW basée sur la fonctionnelle de la densité DFT.

Le troisième chapitre sera consacré aux résultats obtenus pour les composés étudiés. Ce dernier sera subdivisé en quatre parties :

- Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques du cubique fluoro-pérovskite  $\text{RbCdF}_3$ .
- Propriétés structurales, magnétiques et optoélectroniques de la pérovskite orthorhombique  $\text{InMnBr}_3$ .
- Investigation des propriétés structurales et électroniques de la double pérovskite  $\text{CsTiCl}_3$ .
- Prédiction des propriétés structurales et électroniques de l'antipérovskite  $\text{Ca}_3\text{AsP}$ .
- L'effet de l'interaction spin-orbite sur les propriétés électroniques du composé  $\text{Ca}_3\text{AsP}$ .

Dans le quatrième chapitre nous présenterons, un bref historique sur les modèles qui sont utilisés récemment pour la prédiction de paramètre de maille des pérovskites cubiques. Ensuite, un petit aperçu sur la méthode de régression linéaire (MLR). Après, les résultats liés à un modèle développé à base de ce dernier.

Ce manuscrit sera achevé par une synthèse globale des résultats obtenus, donnée sous forme d'une conclusion générale.

### Références

- [1] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133, (1965).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2, (2001).
- [3] K. Uusi-Esko, J. Malm et al, Materials Chemistry and Physics, 112, 1029-1034, (2008).
- [4] R. H. E. Van Doorn, H. J. M. Bouwmeester, et al, Solid State Ionics. 111,263, (1998).
- [5] D. Damjanovic, Annales de Chimie Science des Matériaux, 26 :1, 99, (2001).
- [6] Erum, Nazia, and Muhammad Azhar Iqbal. "Mechanical and magneto-opto-electronic investigation of transition metal based fluoro-perovskites: An ab-initio DFT study." Solid State Communications 264: 39-48, (2017).
- [7] Raja, Arumugam, et al. "A facile synthesis, structural and triple-luminescence properties of a novel fluoroperovskite  $\text{RbCaF}_3 : \text{Sm}^{3+}$  phosphor for radiation dosimetry and orange-red LED applications." Materials Science and Engineering : B 255 : 114531, (2020).
- [9] M. Rousseau, J. Y. Gesland, J. Julliard and J. Nouet, Phys. Rev. B, 12, 1579- 1579, (1975).
- [10] Rousseau, J. J., M. Rousseau, and J. C. Fayet. "EPR Investigations of a Structural Phase Change in  $\text{RbCaF}_3$ ,  $\text{RbCdF}_3$ , and  $\text{TlCdF}_3$ ." physica status solidi (b) 73.2 : 625-631, (1976).
- [11] Dronskowski, Richard. "In $\text{FeBr}_3$  and In $\text{MnBr}_3$  : Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Properties, and Electronic Structure." Inorganic Chemistry 33.25 : 5927-5933, (1994).
- [12] Tong, P., et al. "Strong electron-electron correlation in the antiperovskite compound  $\text{GaCNi}_3$ ." Physical Review B 73.24 : 245106, (2006).
- [13] Chi, E. O., W. S. Kim, and N. H. Hur. "Nearly zero temperature coefficient of resistivity in antiperovskite compound  $\text{CuNMn}_3$ ." Solid State Communications 120.7-8 : 307-310, (2001).
- [14] Bouchard, Mathilde. "Pérovskites halogénées  $\text{AMX}_3$  : synthèse, substitution cationique et étude structurale". Diss. Université Grenoble Alpes, (2018).
- [15] V. M. Goldschmidt, Geochemistry, ed. 2. Oxford Univ. Press, Oxford (1958).
- [16] Lavat, A. E. Baran, E. J. Vibrat.32(2).167-174. (2003).
- [17] P. Blaha, et al, Wien2k, T.U. Wien, Editor. Vienna, (2001).
- [18] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, (1981).

# CHAPITRE I

*Etat de l'art sur les matériaux pérovskites*

## **I.1. Introduction**

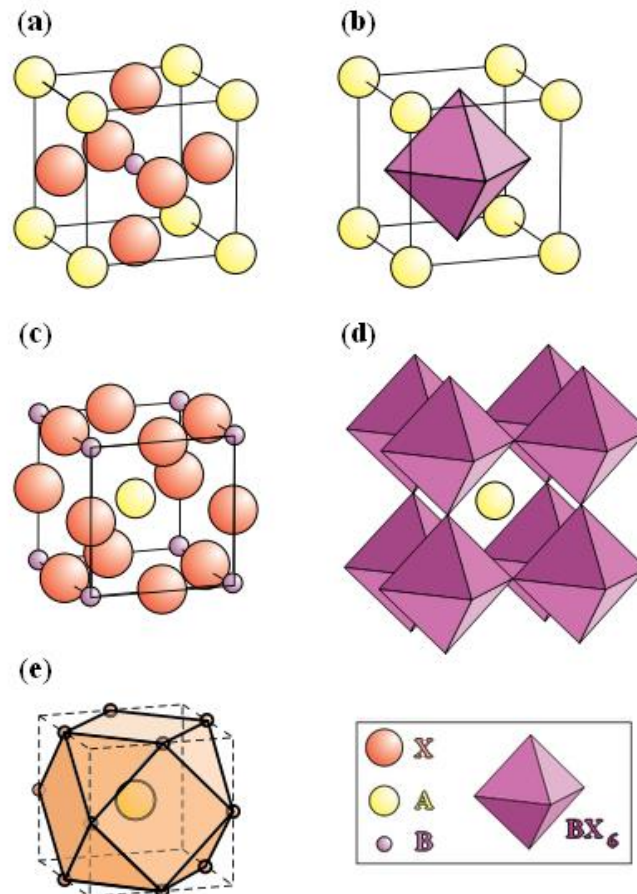
Dans ce chapitre nous présentons un aperçu sur les matériaux pérovskites, leur historique, leur classification et leur structure correspondante. En parlant des possibles rotations d'octaèdres et des déformations de la maille. Par la suite, les possibilités d'ordre cationique, observé dans les matériaux tels que pérovskites complexes et les antipérovskites, seront présentées, avant de terminer cette partie en présente les types des pérovskites, Enfin, nous terminerons ce chapitre par une description générale des propriétés physico-chimie et les applications technologiques de ces matériaux.

## **I.2. Description de la structure pérovskite**

De nombreux composés adoptent la structure type pérovskite. Cette appellation provenant de celle du minerai  $\text{CaTiO}_3$ . En 1839, le géologue allemand Gustav Rose, qui a été le premier à étudier ce composé naturel, le nomma en l'honneur du Comte Lev Aleksevich von Perovski, [1] célèbre minéralogiste russe. La pérovskite idéale  $\text{ABO}_3$  est décrite dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ . de paramètre  $a \approx 4$  (Å). C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation, B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées.

En fait, en fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première (Figure. 1.1 (a,b)) A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), et les atomes X se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position 3d (0, 0,  $\frac{1}{2}$ ). Dans la deuxième façon (Figure. 1.1 (c,d et ed)), l'origine est déplacée d'un vecteur ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), ce qui amène A à occuper la position 1b ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), B la position 1a (0, 0, 0) les atomes X se trouvant au milieu de chaque face, dans la position 3c (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ). Elle peut être décrite comme l'empilement de type cubique faces centrées (ABCABC...).

Ces composés ont pour formulation générale  $\text{ABX}_3$ , où A est un cation de grande taille (Ca, Sr, Ba, Pb, Bi...), B est un cation de petite taille (Ti, Zr, Fe, Sc...) et X généralement est un ion halogénure ou bien un chalcogénures [2]. Dans sa description classique, sous forme d'empilement de polyèdres, les anions X et les cations B forment des octaèdres  $\text{BX}_6$  réguliers liés par leurs sommets le long des directions [100] du cube. Les cations A, de plus grande taille, se placent au centre de la large cavité cuboctaédrique formée par 8 octaèdres  $\text{BX}_6$ . Cette structure est celle, par exemple au composé  $\text{SrTiO}_3$  à la température ambiante [3,4].



**Figure I.1 :** Deux façons de représenter la structure pérovskite idéale. (a) positions des atomes avec A à l'origine (b) octaèdres de coordination  $BX_6$  dans le centre (c) positions des atomes avec B à l'origine (d) octaèdres de coordination  $BX_6$  dans les sommets (e) coordination cuboctaédrique  $AX_{12}$  [5]

### I.3. Stabilité de la structure pérovskite

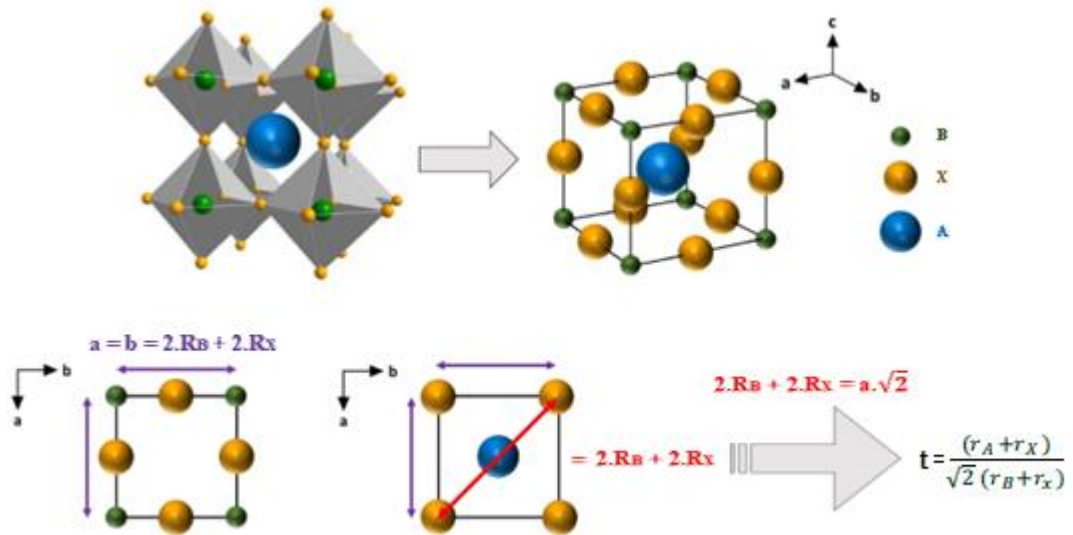
De nombreux facteurs contrôlent la stabilité de la structure pérovskite, parmi eux le choix des atomes positionnés sur les sites des cations A et B est primordial et essentiel dans la stabilité de ces composés, particulièrement la relation liant les longueurs des rayons ioniques des cations A, B et de l'anion X par l'ionicité des liaisons ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions jouant un rôle décisif dans la détermination des propriétés de ces matériaux.

#### I.3.1. Facteur de tolérance

Le facteur de tolérance (t) de Goldschmidt [6], permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques. En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale, de relier la longueur d'une arête de la

maille aux rayons ioniques des atomes B et X, pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure I.2 avec des lignes épaisses) la longueur du côté ( $r_B + r_X$ ) et celle de l'hypoténuse ( $r_A + r_X$ ).

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



**Figure I.2 :** Représentations de l'unité cubique  $ABX_3$  expliquant la relation trigonométrique des rayons ioniques et aboutissant au facteur de tolérance de Goldschmidt.

Le facteur de tolérance est un concept usuellement utilisé pour établir et analyser des relations structure-propriétés pouvant exister dans les composés à structure pérovskite. Tenant compte de simples considérations géométriques, le facteur de tolérance de Goldschmidt traduit l'équilibre entre les longueurs des liaisons A-X et B-X et rend compte des distorsions présentes dans la structure (déformations, rotations, basculement d'octaédres...).

Ce facteur géométrique décrit l'écart à l'idéalité de la pérovskite obtenue et implique alors une déformation de la structure. La structure pérovskite est stable lorsque  $0,75 < t < 1,06$  et se présente sous la forme d'une maille cubique idéale, non-distordue, pour une valeur du facteur de tolérance  $t = 1$  [7]. En revanche, lorsqu'on s'éloigne de cette valeur, la symétrie de la maille est abaissée et cette dernière peut être soumise à différentes distorsions : Pour un facteur de tolérance situé dans l'intervalle  $0,75 \leq t \leq 0,95$ , la structure aura une distorsion orthorhombique et lorsqu'il se trouve entre  $0,95 \leq t \leq 0,99$ , la structure sera rhomboédrique. Finalement, pour  $0,99 \leq t \leq 1,06$ , la structure sera cubique. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme le montre le tableau I.1.

**Tableau I.1** : L'évolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance

t < 0.75 Ilménite	0.75 < t < 1.06 Pérovskite			t > 1.06 Hexagonal
	0.75 < t < 0.96 Distorsion Orthorhombique	0.96 < t < 0.99 Distorsion Rhomboédrique	0.99 < t < 1.06 Distorsion Cubique	

L'utilisation du facteur de tolérance  $t$  ne se cantonne pas uniquement à fournir des indications sur la stabilité des structures, mais permet également d'obtenir de précieuses informations concernant les propriétés physiques des matériaux.

- Si  $t > 1$ , lorsque le cation positionné sur le site A comble intégralement la cavité, le cation présent sur le site B se déplace hors du centre de la cavité afin de réduire les distances B-O et diminuer la coordinance du cation B. Observé par exemple pour les composés  $\text{BaTiO}_3$  ( $t = 1.063$ ) et  $\text{PbTiO}_3$  ( $t = 1.001$ ) à température ambiante [8,9], ce cas de figure est généralement favorable à l'apparition d'une structure polaire et ferroélectrique.
- Si  $t < 1$ , le cation présent sur le site B comble la cavité octaédrique et le cation placé en A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. On observe alors une déformation de celle-ci afin de minimiser les distances A-O et réduire la coordinance du cation présent sur le site A. C'est notamment le cas du composé  $\text{BiFeO}_3$  ( $t = 0.913$ ). [10]

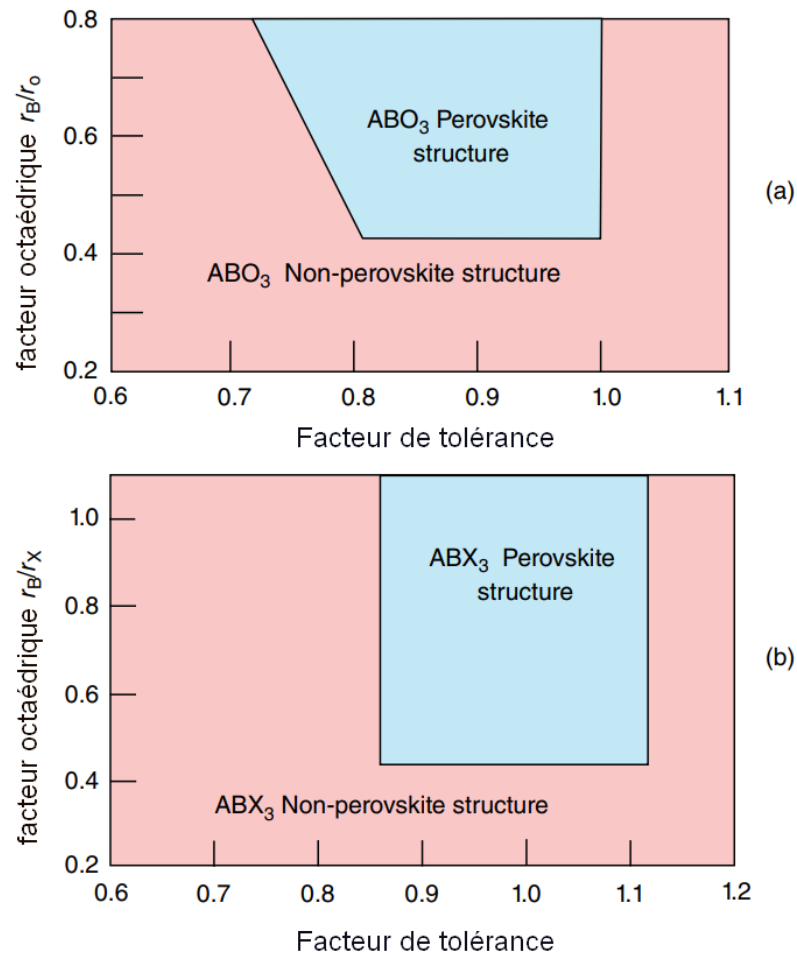
À cet égard, de nombreuses études basées sur le calcul du facteur de tolérance, se sont attachées à prédire et inventorier les évolutions structurales de nombreux composés.

### I.3.2. Le facteur octaédrique

Il est également possible de définir le facteur octaédrique ( $\mu$ ), correspondant au rapport des rayons ioniques de B et de X (et permettant de rendre compte de la stabilité de l'octaèdre  $\text{BX}_6$ ). Afin que l'octaèdre reste stable, ce facteur doit être compris entre 0,414 et 0,738. [11]

$$\mu = R_B/R_X \tag{I.2}$$

La Figure I.3.(a), présente une structure-map pour les systèmes à base d'oxydes et les systèmes à base d'halogènes (Figure I.3.b), bien que ces cartes (structure-map) ne prédisent pas l'existence de la forme pérovskite avec une certitude totale, Cela indique qu'il existe d'autres facteurs en dehors de la corrélation du rayon ionique qui donnent de la stabilité à cette structure. La facilité de cette méthode en fait un guide simple et utile lorsque des systèmes (structures) inconnus sont à l'étude.



**Figure I.3 :** Carte schématique de la structure des pérovskites selon, le facteur de tolérance  $t$  par rapport au facteur octaédrique  $\mu$  : (a) Structure  $ABO_3$ , (b) Structure  $ABX_3$  [12]

### I.3.3. Le rapport du volume

On peut également citer le rapport ( $V_A/V_B$ ) qui est défini par le rapport du volume du polyèdre du cation A ( $V_A$ ) à celui du cation B ( $V_B$ ) est exactement de 5 [5]. Ce rapport est un grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. Plus il est petit, plus la distorsion de structure est grande. À titre d'exemple, citons le cas de  $SrTiO_3$  dont la structure est proche de la structure idéale décrite ci-dessus :

$a = 3.905 \text{ \AA}$ ,  $V_A = 49.623^* (\text{\AA}^3)$ ,  $V_B = 9.925 (\text{\AA}^3)$ ,  $t = 1.002$  et  $V_A/V_B = 4.9998$  [13].

### **I.3.4. L'ionicté des liaisons anions-cations**

Parmi les critères de stabilité de la structure pérovskite de type  $ABX_3$  qu'on a cités précédemment y'avait un caractère ionique est produit entre deux éléments dans un composé à partir de la différence d'électronégativité c'est l'ionicté de la liaison anion-cation. L'énergie de cohésion entre les atomes  $A$ ,  $B$  et  $X$  est égale à la moyenne arithmétique des énergies de liaison  $A-X$  et  $B-X$  qui est quantifié d'après l'échelle de Pauling [14,15] et donnée par :

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

Où  $\chi_{A-X}$  et  $\chi_{B-X}$  sont respectivement les différences d'électronégativité entre  $A$ ,  $B$  et l'anion  $X$ . La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi les pérovskites à base de plomb du type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme  $(Ba, Sr)TiO_3$ . [16]

### **I.3.5. L'électro neutralité**

Naturellement, la structure ionique globale doit être électriquement neutre. La somme des nombres d'oxydation des (cations et anion) doit être nulle. Si les charges sur les ions sont écrites comme  $Q_A$ ,  $Q_B$  et  $Q_X$ , alors :

$$Q_A + Q_B = 3Q_X \quad (I.4)$$

Pour les systèmes simples d'oxyde  $ABO_3$ , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :

$$\begin{aligned} [1 + 5] &= A^I B^V O_3 \\ [2 + 4] &= A^{II} B^{IV} O_3 \\ [3 + 3] &= A^{III} B^{III} O_3 \end{aligned}$$

### **I.3.6. Coordination en fonction du rayon ionique**

Puisque la structure pérovskite  $ABX_3$  est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments sur les sites  $A$  et  $B$ , où  $A^{m+}$  est un cation de la famille des métaux alcalino-terreux ou des métaux de transition, et  $B^{n+}$  un cation de la famille des métaux de transition ou des terres rares. Pour former une structure pérovskite plus stable, le couple  $(A^{m+}, B^{n+})$  doit satisfaire un certain nombre de conditions ; le cation  $(A^{m+})$  est placé dans la cavité cube octaédrique avec un rayon ionique qui doit être supérieur à  $0.9 \text{ \AA}$ , pour une coordinence de 12. Le cation  $(B^{n+})$  de

taille plus petite que ( $A^{m+}$ ) est placé au sommet d'un cube à un rayon ionique supérieur à 0.51 Å pour pouvoir garder la coordinence 6. [17]

### I.4. Types pérovskites

Il existe plusieurs façons de classifier les pérovskites. On peut décrire le type de cette famille selon le type d'atome A où les atomes B et X, par exemple selon l'anion X : [18-24]

- les pérovskites à base des halogènes (F, Cl, Br et I), en peut classifier comme suivant : fluoro-pérovskite, chlorure-pérovskites, Bromure-pérovskites et iodure-pérovskites
- les pérovskites à base des calcogènes (O, S, Se et Te), exemple ; l'oxyde-pérovskite
- les pérovskites à base des pnictogènes (N, P, As Sb et Bi) pour les anti-pérovskites.

. Suivant l'occupation des sites A et B, on peut définir deux types des pérovskites :

#### ▪ Les pérovskites simples

Ce sont les pérovskites pour lesquels le site A et le site B sont occupés par un seul type d'atome, on peut citer par exemple les composés [8,13] :  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ...

#### ▪ Les pérovskites complexes

Ce sont des pérovskites pour lesquels les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents (l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes), la distribution des cations pouvant être aléatoire ou ordonnée de formules générales :

- $(A_x, A'_{1-x}) B X_3$  (avec un ordre éventuel en site A),
- $A (B_x, B'_{1-x}) X_3$  (avec un ordre éventuel en site B)
- $(A_x, A'_{1-x}) (B_y, B'_{1-y}) X_3$  (avec un ordre éventuel sur un des sites ou les deux).

Citons par exemple les composés utilisés dans la fabrication des condensateurs : [25]

$\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3$ ,  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

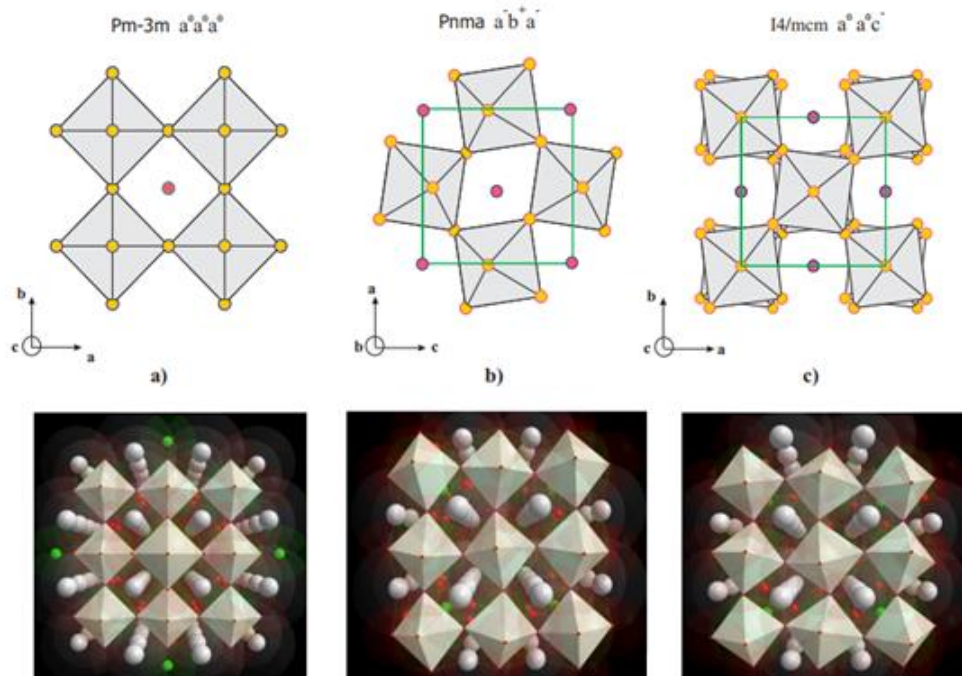
### I.5. Mécanisme de distorsion

Si un paramètre externe comme la température et la pression est variée, pour certaines valeurs de ces paramètres, Les composés pérovskites exhibent des transitions de phase de premier ordre (structurales). A température ambiante, la majorité des oxydes pérovskites ne sont pas cubiques, on définit les structures distordues obtenues par suppression d'un ou de plusieurs éléments de symétrie du groupe d'espace  $Pm-3m$  [26], Cette suppression est due : [27-28]

- à la rotation ou à l'inclinaison des octaèdres en raison de la taille du cation A, soit trop grande, soit trop petite pour l'emplacement
- à l'augmentation de la covalence des liaisons A-O et/ou B-O.
- Au déplacement des cations B du centre des octaèdres.
- à la distorsion des octaèdres ( $BO_6$ ), due aux effets Jahn-Teller.

### I.5.1. L'inclinaison des octaèdres

En 1972 Glazer [29,30] a proposé 23 systèmes possibles de rotation des octaèdres autour des trois axes de la pérovskite prototype cubique. Ces systèmes sont identifiés par une notation symbolique descriptive dans laquelle les trois directions principales de la maille prototype cubique sont les axes de rotation, où la rotation autour de chaque axe est décrite par deux symboles. Le premier symbole est une lettre a, b et c caractérisant l'amplitude (ou angle) de rotation autour de cet axe par rapport à l'amplitude de rotation autour des autres axes. Le deuxième symbole est un signe (+) ou (-) indiquant si la rotation des octaèdres dans les couches voisines est dans le même sens ou dans le sens opposé. En plus, l'exposant « 0 » signifie qu'il n'y a pas de rotation autour de l'axe considéré. La figure I.4 représente les trois systèmes les plus utilisés.



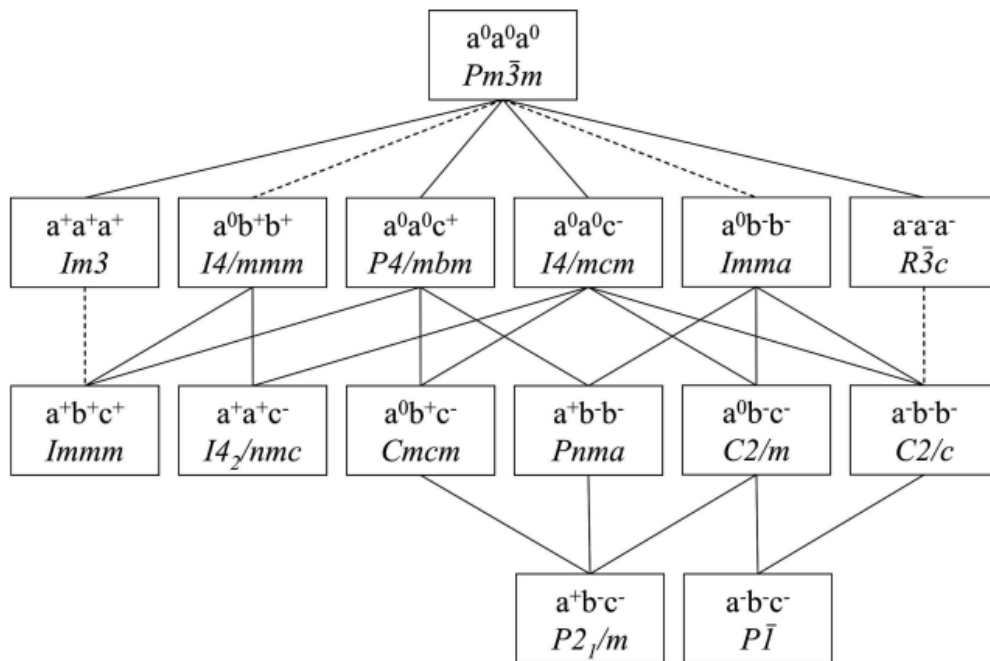
**Figure I.4 :** Représentation de la notation de Glazer pour trois groupes d'espace différents : a)  $Pm-3m$ , b)  $Pnma$  et c)  $I_4/mcm$ ). [30]

$a^0a^0a^0$  : décrit la pérovskite idéale cubique avec un groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ .

$a^-b^+a^-$  : représente l'amplitude de rotation autour de a et c est la même, mais différente selon b. la rotation des octaèdres voisins selon a et c est dans une direction opposée, et identique selon b. Ce système de « tilt » est typique du groupe d'espace  $Pnma$ .

$a^0a^0c^-$  : représente l'amplitude de rotation est nulle le long de l'axe a et b, mais il existe une rotation le long du grand axe avec une direction opposée entre chaque couche. Cette représentation correspond au groupe d'espace  $I4/mcm$ .

Dans les dernières années et en se servant des analyses par la théorie de groupe, Howard et Stokes [31] ont montré qu'il n'y a que 15 modèles de rotations qui peuvent apparaître dans les cristaux pérovskites et ont établi les relations du groupe au sous-groupe existant entre eux qui sont reportées dans la figure I.5.



**Figure I-5 :** Diagramme des relations groupe à sous-groupe décrivant les rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de phase de groupe à sous-groupe qui sont nécessairement de 1<sup>er</sup> ordre [31].

### I.5.2. Distorsions d'origines électroniques

La structure pérovskite subit des déformations structurelles liées aux effets de taille des cations, et également les pérovskites supportent des distorsions liées à des instabilités électroniques. Ces dernières peuvent être dues à l'élongation ou la décompression des octaèdres.

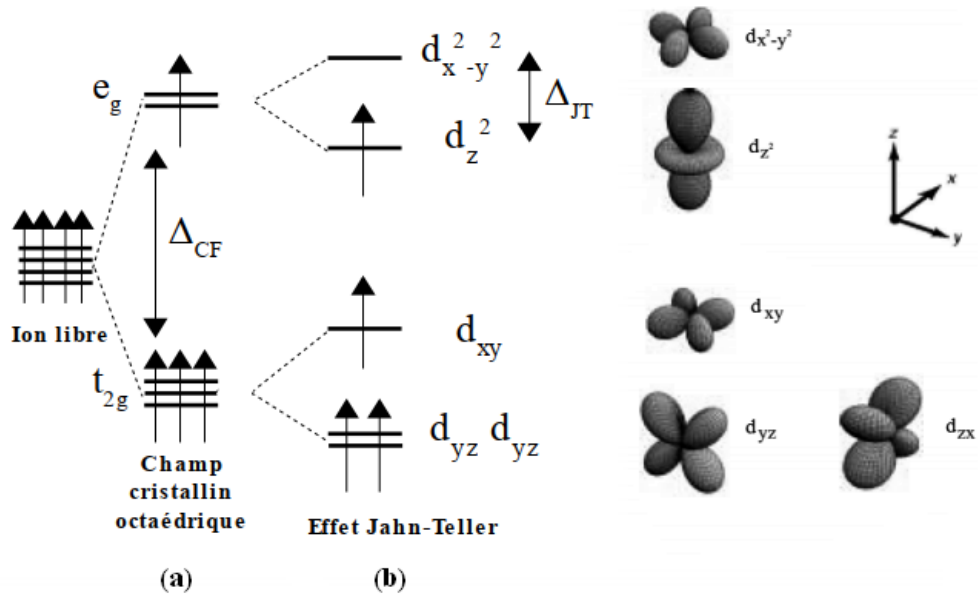
### I.5.2.a : La dégénérescence des orbitales d

La distribution électronique dans les sous-couches d ou f de l'atome (ou ion) a été décrit par un modèle proposé par les physiciens *Hans Bethe* et *John Hasbrouck van Vleck* [32,33] dans les années trente, c'est la théorie du champ cristallin (« CFT » *Crystal Field Theory en anglais*). Le principe de ce modèle est basé sur une interaction purement électrostatique pour décrire la distribution électronique dans les orbitales citées précédemment dans des entourages de diverses symétries. Les sous-couches de l'orbitales d dégénérées  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ , en référence aux axes x y z, ou  $d_{-2}$ ,  $d_{-1}$ ,  $d_0$ ,  $d_1$  et  $d_2$  en référence au nombre quantique magnétique  $m_l$  ( $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ ). Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  forment le niveau  $t_{2g}$  (C'est-à-dire 3 fois dégénéré) et les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  forment le niveau  $e_g$  (C'est-à-dire 2 fois dégénéré), (Figure I.6-a). Cette levée de dégénérescence des orbitales d dépend de la géométrie de l'ion dans le composé. En particulier, dans les composées pérovskites les cations B se situent au centre des octaèdres des anions, dans ce cas, ces cations sont sous l'influence d'un champ cristallin de symétrie octaédrique. La distance entre la triple ( $t_{2g}$ ) et double ( $e_g$ ) représente la différence d'énergie entre ces deux sous-couches est notée par  $\Delta$ . En outre, cette distance représente le décalage «splitting» du champ cristallin.

### I.5.1.b : Effet Jahn-Teller

L'effet Jahn-Teller décrit la distorsion de la géométrie des molécules non-linéaires dans certaines situations, cet effet est connu aussi sous le nom de «Distorsion Jahn-Teller ». Elle a été proposée dans un théorème par *Hermann Arthur Jahn* et *Edward Teller*, et publiée en 1937 [34]. Le principe de cet effet est que pour toute molécule non linéaire, les systèmes électroniques dégénérés sont instables et transitent vers des états de plus basse symétrie et de moindre énergie, ce qui fait les niveaux d'énergie subissent une deuxième levée de dégénérescence (Figure I.6-b). Cet effet n'existe que pour certaines configurations électroniques suivant le nombre d'électrons présents et leurs états de spin. En particulier, dans les complexes octaédriques, cet effet est principalement observable lorsqu'un nombre impair d'électrons occupe le niveau  $e_g$ , Ceci se traduit par une distorsion des octaèdres  $BX_6$ , cette dernière est généralement de deux types :

- Le premier type de distorsion est une élongation de l'octaèdre, suite à l'occupation de l'orbitale  $d_{z^2}$ .
- Le deuxième est la compression de l'octaèdre quand l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  est occupée.



**Figure I-6 :** Levée de la dégénérescence des orbitales d sous l'influence d'un (a) champ cristallin et par (b) l'effet Jahn-Teller.

## I.6. Distorsions structurales

les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques, ce qui est à l'origine d'un grand nombre de propriétés conduction (isolant, conduction ionique, semi conduction électronique ou supraconduction), piézo et ferroélectricité, ferromagnétisme et magnéto résistivité et catalyse de réactions à moyennes et hautes températures. [35,36]

### I.6.1. Distorsion tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO<sub>3</sub> ferroélectrique à la température ambiante [37], les octaèdres TiO<sub>6</sub> sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86 Å, quatre à 2.00 Å et une plus longue à 2.17 Å). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 Å, quatre à 2.83 Å et quatre autres à 2.88 Å. Dans l'isotype PbTiO<sub>3</sub>, les polyèdres TiO<sub>6</sub> sont plus tordus que dans BaTiO<sub>3</sub>, cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation. [38]

### I.6.2. Distorsion rhomboédrique

La maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques  $\alpha \sim 90^\circ$

où  $\alpha \sim 60^\circ$ . Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec  $\alpha \sim 60^\circ$ . Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{PrAlO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$ . [39,40]

### **I.6.3. Distorsion hexagonal**

Une distorsion supplémentaire peut être observée avec la formation d'une structure  $P_63cm$  hexagonale, avec les paramètres de maille ( $a = b \neq c$ ), ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ). Dans cette variante, les distorsions de réseau sont assez grandes, et la structure a perdu sa similarité directe avec la symétrie pérovskite. En tant que tels, bien qu'ils soient parfois appelés pérovskites, ils ne sont pas strictement des structures pérovskites et sont mieux considérés comme des structures intermédiaires. Parmi les exemples les plus connus qui cristallisent dans cette structure ;  $\text{YMnO}_3$  ( $P_63/mmc$ ) avec  $a = 3.518 \text{ \AA}$  et  $c = 11.29 \text{ \AA}$ , [41] ;  $\text{LuMnO}_3$  ( $P_63cm$ ) avec  $a = 6.046 \text{ \AA}$  et  $c = 11.371 \text{ \AA}$  [42].

### **I.6.4. Distorsion orthorhombique**

La structure  $\text{GdFeO}_3$  [43] est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est  $Pbnm$  et les paramètres de mailles sont :  $a = 5.346 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.616 \text{ \AA}$  et  $c = 7.666 \text{ \AA}$  avec  $Z = 4$ . Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique  $a'$  par :  $a \sim b \sim \sqrt{2}$  et  $c \sim 2a$ .

Dans cette structure les octaèdres de  $\text{FeO}_6$  sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre  $\text{GdO}_{12}$  est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8 + 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique distordue sont  $\text{NaUO}_3$ ,  $\text{NaMgF}_3$ ,  $\text{LaYbO}_3$  et un grand nombre de composés de lanthanide de type  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$ , etc. [44,45]

### **I.6.5. Distorsion monoclinique et triclinique**

Les mailles unitaires ( $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiScO}_3$ ) monocliniques ou ( $\text{AgCuF}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$ ,  $\text{PbSnO}_3$ ,  $\text{BiCrO}_3$ , etc.) tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas [46,47]. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type  $\text{GdFeO}_3$  ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec  $a \sim b \sim a$  et  $\beta \sim 90^\circ$ .

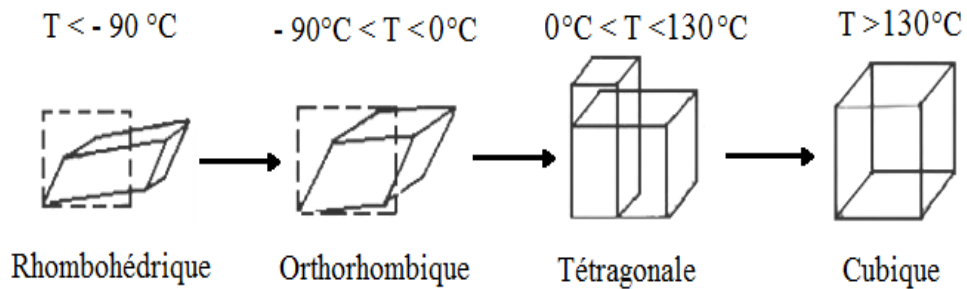
### **I.6.6. Polymorphisme**

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à

ces propriétés physico-chimiques et à leurs applications. On observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

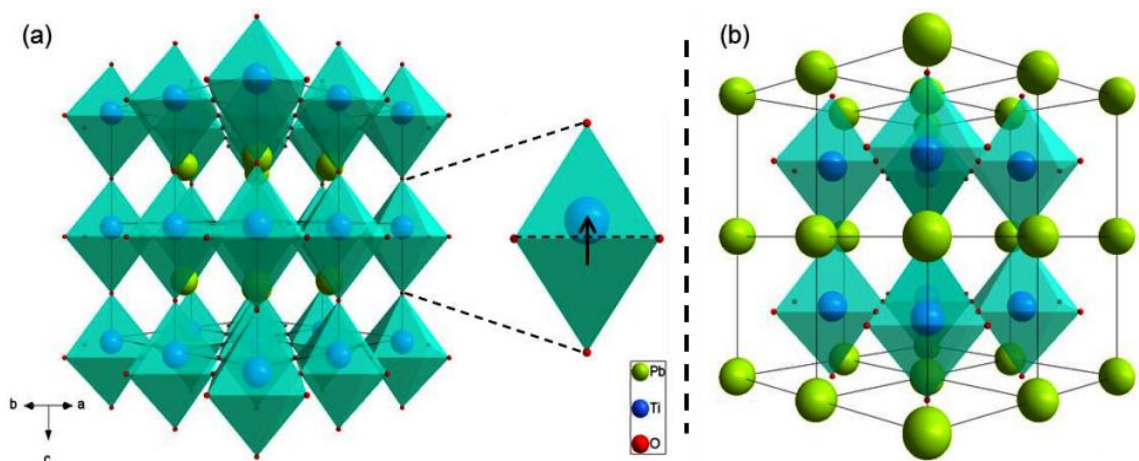
**Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique**

Ces derniers subit plusieurs changements cristallographiques sensibles à la température suivis par des transitions de phases successives rhomboédrique, orthorhombique, tétragonale et cubique. A titre d'exemple, le composé BaTiO<sub>3</sub> Figure I-7. [48].



**Figure I-7 :** Les changement cristallographiques de l'oxyde perovskite BaTiO<sub>3</sub>.

Une autre structure a été largement étudiée dans la littérature c'est le composé pérovskite PbTiO<sub>3</sub>. La première référence, en 1937, décrivait une structure orthorhombique [49]. Toutefois, à température ambiante, ce dernier est désormais présenté avec une structure cristalline quadratique de groupe d'espace P4mm. Les groupes d'espace P4/mmm ou I4/m ont également été envisagés [50-51]. A partir de 490°C, une transition de phase de premier ordre est observée vers une structure cubique de groupe d'espace Pm $\bar{3}$ m [52] Figure I-8.



**Figure I-8 :** Représentation de PbTiO<sub>3</sub> (a) à basse température à 25°C (P4mm) où l'atome Ti<sup>4+</sup> n'est plus localisé au centre de l'octaèdre, (b) haute température à 525°C (Pm $\bar{3}$ m). La flèche noire montre le déplacement du Ti par rapport au plan équatorial de l'octaèdre TiO<sub>6</sub>. [49]

### I.7. Les anti-pérovskites

Une structure identique à la structure pérovskite est également trouvée dans quelques matériaux et alliages de compositions  $A_3BX$ , où A et B sont habituellement des atomes métalliques et X est un anion ou un élément représentatif (C, N, B, O,...). Ces phases sont métallique, A occupé la position de l'anion de la structure idéale de pérovskite cubique  $Pm-3m$  (N°. 221) [53], alors que les atomes X occupent les positions octaédriques  $XA_6$  et les atomes B occupent les sommets du cube. Cette situation se présente si les cations A et B sont de tailles relativement proches et le cation A est suffisamment petit.

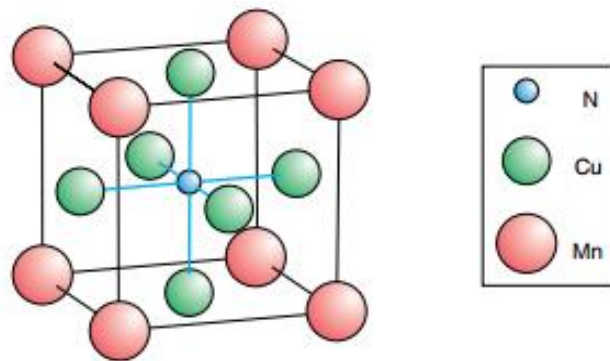


Figure I-9 : Structure cristalline de l'anti-pérovskite  $CuNMn_3$  [54]

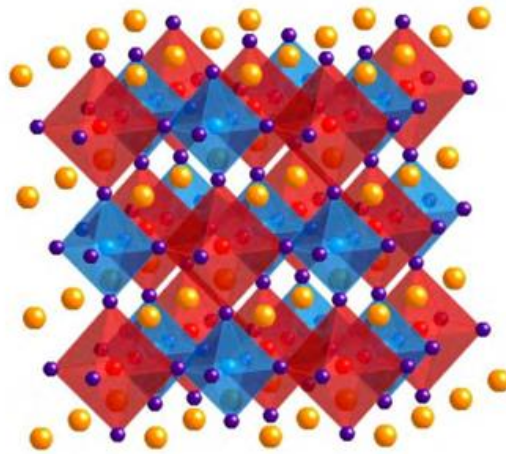
La famille des matériaux anti-pérovskites présente également différentes possibilités de combinaisons chimiques, comme dans le cas des pérovskites. Ils présentent une variété de propriétés physico-chimiques intéressantes, allant des isolants à grand gap comme dans le cas des antipérovskites à base d'oxygène  $A_3BO$ , aux semi-conducteurs comme dans les antipérovskites à base d'azote  $A_3BN$  (avec A : Mg, Ca, Sr, Ba et B élément de la colonne V : P, AS, Sb, Bi) aux métaux comme dans le cas de  $A_3BN$  avec A un terre rare ou alcalino-terreux et B élément de la colonne III et IV, aux supraconducteurs comme dans le  $MgCNi_3$ . [55]

Les matériaux anti-pérovskites sont très importants du point de vue technologique en raison de leur grande stabilité et de leur grande dureté, ce qui les rend utiles dans les milieux à haute température, pour les outils de coupe, et dans les applications de revêtement dur.

### I.8. Les Doubles pérovskites

Le doublement de la structure pérovskite est également généré par une structure trouvée dans quelques matériaux et alliages de compositions sous forme  $A_2BB'X_6$ , appelés doubles pérovskites [56]. Cette structure consiste à la combinaison de deux matériaux ayant des structures pérovskites  $ABX_3$  et  $AB'X_3$ . La structure double pérovskite ordonnée est représentée à

la figure I.10. Chaque atome B et B' est entouré d'un octaèdre d'anions X. Simultanément, chaque atome B est entouré de six atomes B' et vice-versa. Pour l'arrangement de ses atomes dans le cube, on trouve les cations A au centre du cube, les cations B aux sommets et les anions B' sont aux milieux des arêtes du cube. Les doubles pérovskites se divisent aussi en deux sous-familles : la première comprenant les composés ordonnés sur le site B de formule  $A_2BB'X_6$ . Cette famille est très connue et étudiée intensivement par les théoriciens et les expérimentateurs, comme les oxydes double pérovskites :  $Sr_2LiOsO_6$ ,  $Pr_2NiRuO_6$  et  $Er_2NiRuO_6$ ...etc. [57]



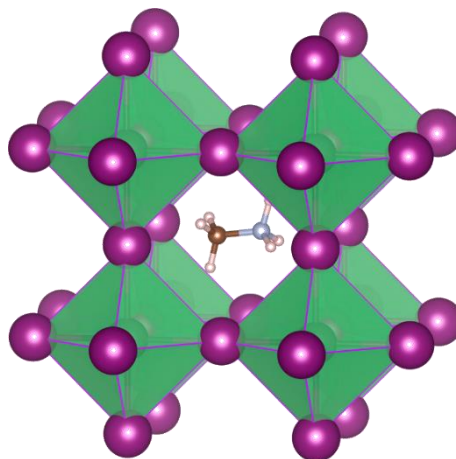
**Figure I-10 :** Structure cristalline de la double pérovskite ordonnée sur le site B,  $BX_6$  (en rouge) et  $B'X_6$  (en bleu).

La deuxième avec des composés ordonnés sur le site A de formule  $AA'B_2X_6$ . Des matériaux avec des A et des B différents peuvent également être combinés pour former une structure de type  $AA'BB'X_6$  où les atomes A et A' s'ordonnent dans une structure cubique ainsi que les atomes B et B'.

### I.9. Les pérovskites hybrides

En 1978 [58], le cristallographe allemand Dieter Weber de l'université de Stuttgart a eu l'idée d'inclure une molécule organique au sein de la structure pérovskite et a synthétisé pour la première fois la pérovskite hybride organique/inorganique halogénée  $CH_3NH_3PbI_3$  (figure I.11).

Le surprenant désordre dynamique de la molécule de méthylammonium  $CH_3NH_3^+$  (notée MA) dans MAPbI deviendra l'objet d'étude de quelques travaux par la suite, mais ce matériau restera pendant de nombreuses années une curiosité scientifique. Ce n'est qu'en 2009 que le groupe de T. Miyasaka de l'Université de Yokohama [59] remettra cette pérovskite sur le devant de la scène en l'incorporant dans des cellules solaires à pigment photosensible.



**Figure I-11 :** *Structure cristalline de la pérovskite hybride  $CH_3NH_3PbI_3$  [58]*

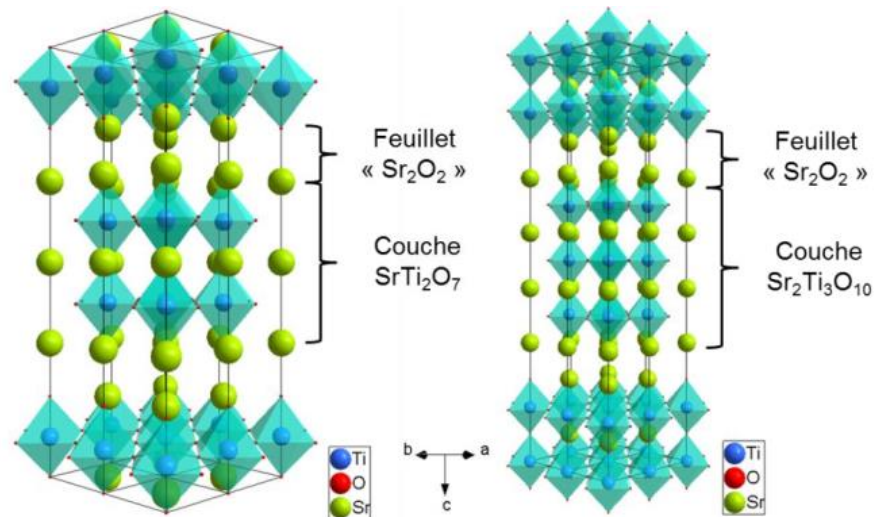
Ces matériaux sont basés sur la pérovskite "classique" tridimensionnelle (3D) de symétrie cubique, X est un atome d'halogène,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  ou  $I^-$ , B représente un métal ionique divalent tel que  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  ou  $Ge^{2+}$ . le cation A peut représenter la molécule organique telles que le méthylammonium ( $CH_3NH_3I^+ = MA$ ) [60], le formamidinium ( $CH[NH_2]_2^+ = FA$ ) [61], l'éthylammonium ( $[CH_3CH_2NH_3]^+ = EA$ ) [62] ou le guanidinium ( $[C(NH_2)_3]^+ = GA$ ) [63].

### **I.10. Les pérovskites en couche**

Une autre famille de composés à structure pérovskite connue est celle des composés en couches. Ce sont des pérovskites tridimensionnelles (3D), s'organisent généralement suivant un enchainement bidimensionnel et infini selon les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  [64]. Ces derniers possèdent des propriétés différentes suivant leur composition ainsi que leur organisation cristalline. Elles peuvent ainsi être utilisées pour leurs propriétés diélectriques, conduction ionique ou leurs propriétés magnétiques. Ce type des pérovskites peuvent être utilisées dans une large gamme d'applications technologiques. Les familles de pérovskite en couches les plus fréquemment rencontrées sont présentées dans la suite de cette partie.

#### **I.10.a : Les structures pérovskites en feuillets du type Ruddlesden-Popper**

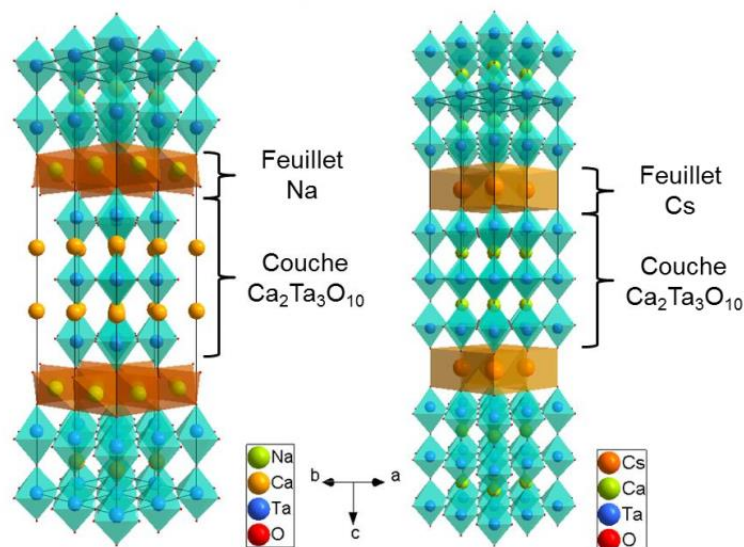
La formulation générale  $A'_2(A_{n-1}B_nX_{3n+1})$  permet de décrire la relation entre les différentes structures pérovskites en couche. La formule de ces composés peut ainsi être écrite selon une formule :  $AX-nABX_3$ . Dans ce cas, "n" correspond au nombre de couches d'octaèdres  $BX_6$  reliés par leurs sommets. Ces composés ont été nommés basant sur les travaux de Ruddlesden et Popper en 1958 [65], sur les matériaux  $Sr_3Ti_2O_7$  et  $Sr_4Ti_3O_{10}$ . Figure I-12.



**Figure I-12 :** Représentation des structures de  $Sr_3Ti_2O_7$  et  $Sr_4Ti_3O_{10}$  décrites par Ruddlesden Popper [65]

### I.10.b : Les structures pérovskites en feuillets du type Dion-Jacobson

Ces composés ont été nommés ainsi pour la première fois par Uma et Gopalakrishnan [66]. Celle-ci dérive des composés Ruddlesden-Popper, avec la présence de feuillets de pérovskite 2D, de formule  $A_{n-1}B_nX_{3n+1}$ , mais possède seulement une couche interfoliaire de cations A. Cette unique couche permet d'avoir une plus grande conductivité ionique comparée aux composés de type Ruddlesden-Popper. Généralement, les composés Dion Jacobson cristallisent dans une maille quadratique centrée, sauf en cas de tilts des octaèdres  $BX_6$  ou de déplacement des cations A'. Cette structure est représentée en Figure I-13 pour deux composés différents :  $NaCa_2Ta_3O_{10}$  et  $CsCa_2Ta_3O_{10}$ . [67]



**Figure I-13 :** Structure des composés Dion-Jacobson  $NaCa_2Ta_3O_{10}$  et  $CsCa_2Ta_3O_{10}$  [67]

Le décalage entre deux couches, observé dans le cas du sodium et pas du césium, est lié à la taille du cation interfoliaire.

Tous les composés Dion-Jacobson sont caractérisés par un ordre des cations A et A'. En effet, l'ion monovalent A' occupe la région interfoliaire, tandis que le cation divalent, ou trivalent, A occupé le site cuboctaédrique des feuillets pérovskites. La coordinence des cations A' dépend de leur taille.

### I.10.c : Les structures pérovskites en feuillets du type Aurivillius

Contrairement aux deux structures précédentes où le cation interfoliaire différait d'une composition à l'autre, il correspond dans ce cas uniquement au cation  $\text{Bi}^{3+}$ . La formule générale  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1})^{2-}$  permet de décrire la structure comme un empilement régulier de feuillets  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  de type NaCl et de couches à structure pérovskite  $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1})^{2-}$ . Le nombre entier "n" représente le nombre de couches pérovskites intercalées entre les feuillets  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ .

Cette structure type, initialement décrite par Aurivillius [68], est celle de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Le groupe d'espace déterminé à ce moment était Fmmm. Figure I-14 Par la suite, d'autres symétries ont été avancées, qu'elles soient monocliniques ou orthorhombiques. Les exemples les plus connus sont  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (n= 1),  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (n= 2) et  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (n= 3). Structuralement, la plupart de ces composés ont, à basse température, une structure monoclinique (ou orthorhombique) associée à une distorsion dans les feuillets pérovskites et conduisant généralement à la ferroélectricité.

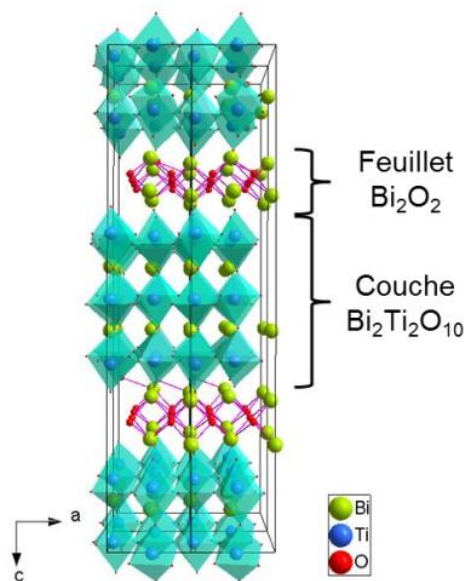


Figure I-14 : Structure de la phase d'Aurivillius  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [68]

### I.11. Propriétés physico-chimiques et applications technologiques

Les matériaux pérovskites jouent un rôle très important dans la technologie de l'industrie, la variété de leurs propriétés physico-chimiques et en raison de différentes possibilités de combinaisons chimiques ; allant de l'isolant à grand gap jusqu'au supraconducteur en passant par le ferroélectrique [69]. Ils présentent aussi une large gamme d'instabilité structurale et d'autres propriétés physiques intéressantes comme la conduction ionique [70], la transition isolant → métal et métal → isolant, le changement de structure sous pression et température, les propriétés vibratoires, diélectrique et optique,...etc. [71]

Ces dernières années, les pérovskites trouvent une large application dans la technologie et l'industrie. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide [72]. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs), et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance) [73-74].

Les pérovskites avec les ions de métaux de transition occupants le site B, montrent une variété énorme de propriétés électroniques ou magnétiques intrigantes. Cette variété est non seulement liée à leur flexibilité chimique, mais également au plus grand degré relié au caractère complexe que les ions de métaux de transition jouent dans certaines coordinations avec l'oxygène ou les halogénures. Tandis que le magnétisme et les corrélations électroniques sont habituellement liés aux couches d'électrons 3d non remplies, des propriétés diélectriques prononcées sont reliées aux couches d'électrons 3d remplies. Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustibles. [75-76].

### I.12. Conclusion

Ce premier chapitre constitue un état de l'art sur les matériaux pérovskites, nous avons présenté des généralités du point de vue de leurs structures cristallines, leurs classifications et leurs propriétés d'usage. Ces propriétés physiques intéressantes, ont acquis un énorme intérêt et sont devenues l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison de la simplicité de leur structure cristalline. Ils sont faciles à élaborer à travers des techniques simples et moins coûteuses. Ainsi, ces matériaux, il est possible d'associer les

propriétés des différents constituants organiques et inorganiques, la flexibilité de la partie organique et la stabilité thermique et la rigidité de partie inorganique, dans un seul matériau.

Vue de leur propriétés intéressantes discutées dans ce chapitre, nous allons étudier dans le chapitre suivant les différentes méthodes de modélisation numérique qui sont basées sur la simulation quantiques de premiers principes « *ab-initio* » et en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées.

**Références**

- [1] Kermoun, H., and L. Benziada-Taïbi. "Etude cristallographique de nouvelles phases oxyfluorées dérivées de SrTiO<sub>3</sub>." *Journal of fluorine chemistry* 99.2 : 119-122. L, (1999).
- [2] O. Muller, R. Roy, *The major ternary structural families*, Springer, New York-Heidelberg-Berlin, (1974).
- [3] M.W. Lufaso, P.M. Woodward, Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SpuDS, *Acta Cryst. B* 57 (6) ,725–738, (2001).
- [4] Cocco, Antonio, and Franco Massazza. "Microscopic study of the system SrO-TiO sub-2." *Annali di Chimica (Rome) (Italy)* 53 (1963).
- [5] Li, C.; Soh, K. C. K.; Wu, P. Formability of ABO<sub>3</sub> perovskites. *J. Alloy Compd*, 372, 40–48, (2004).
- [6] Goldschmidt, Victor Moritz. "Die gesetze der kristallographie." *Naturwissenschaften* 14.21 : 477-485, (1926).
- [7] LANDOLT-BORNSTEIN III, Neue Serie. "4b, Magnetic Oxides and Related Compounds, Part B." (1970).
- [8] Tsur, Yoed, Timothy D. Dunbar, and Clive A. Randall. "Crystal and defect chemistry of rare earth cations in BaTiO<sub>3</sub>." *Journal of Electroceramics* 7.1 : 25-34, (2001).
- [9] Eitel, Richard E., et al. "New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on Bi (Me) O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ceramics." *Japanese Journal of Applied Physics* 40.10R : 5999, (2001).
- [10] Selbach, Sverre M., Mari-Ann Einarsrud, and Tor Grande. "On the thermodynamic stability of BiFeO<sub>3</sub>." *Chemistry of Materials* 21.1 : 169-173, (2009).
- [11] Wang, Z. L., and Z. C. Kang. "Perovskite and Related Structure Systems." *Functional and Smart Materials*. Springer, Boston, MA, 93-149, (1998).
- [12] Li, Chonghea, et al. "Formability of ABX<sub>3</sub> (X= F, Cl, Br, I) Halide Perovskites." *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 64.6: 702-707, (2008).
- [13] Ball, C. J., et al. "Structures in the system CaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>." *Journal of Solid State Chemistry* 139.2 : 238-247, (1998).
- [14] Pauling, L. *The principles determining the structure of complex ionic crystals*. J. Am. Chem. Soc, 51, 1010–1026, (1929).
- [15] Viellard, P. "Une nouvelle échelle des rayons ioniques de Pauling." *Acta Crystallographica Section B : Structural Science* 43.6 : 513-517, (1987).
- [16] J. Hutton and R.J. Nelmes, *Acta Cryst. A* 37, 916-920 (1981).
- [17] J. B. Goodenough and J. Longo, *Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a*, Springer Verlag, Berlin (1970).
- [18] Cheriet, Abderrahmane, et al. "First-principles study of structural, electronic, optical and elastic properties of cadmium based Fluoro-Perovskite MCdF<sub>3</sub> (M= Rb, Tl)." *Solid State Phenomena*. Vol. 297. Trans Tech Publications Ltd, (2019).
- [19] Gao, Di, et al. "Postsynthetic, reversible cation exchange between Pb<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> in cesium lead chloride perovskite nanocrystals." *The Journal of Physical Chemistry C* 121.37 : 20387-20395, (2017).

- [20] Thind, Arashdeep Singh, et al. "Atomic structure and electrical activity of grain boundaries and Ruddlesden–Popper faults in cesium lead bromide perovskite." *Advanced Materials* 31.4 : 1805047, (2019).
- [21] Hervieu, Maryvonne, Francis Studer, and Bernard Raveau. "Oxydes de type perovskite du système  $\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ." *Journal of Solid State Chemistry* 22.3 : 273-289, (1977).
- [22] Pazos-Outón, Luis M., et al. "Photon recycling in lead iodide perovskite solar cells." *Science* 351.6280 : 1430-1433, (2016).
- [23] Goh, Wen Fong, and Warren E. Pickett. "Topological nature of the class of antiperovskite alkaline earth-pnictide compounds." (2016).
- [24] Shahmohamadi, Hatf, and S. Shahab Naghavi. "Sulfide Perovskites for Thermoelectricity." *ACS Applied Materials & Interfaces* 13.12 : 14189-14197, (2021).
- [25] Mohammed, Mr HOUARI. Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes. Diss. Université de Mascara, (2020).
- [26] P. M. Woodward, *Acta Cryst. B* 53, 44-66 (1997).
- [27] K. Leinenweber and J. Parise, *J. Solid State Chem.* 114, 1235-1245 (1995).
- [28] P. C. Burns, F. C. Hawthorne, A. M. Hofmeister and S. Moret, *Phys. Chem. Minerals* 23, 141-150 (1996).
- [29] Glazer, Anthony M. "The classification of tilted octahedra in perovskites." *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 28.11: 3384-3392, (1972).
- [30] Glazer, A. M. "Simple ways of determining perovskite structures." *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* 31.6: 756-762, (1975).
- [31] Howard, Christopher J., and Harold T. Stokes. "Structures and phase transitions in perovskites—a group-theoretical approach." *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 61.1: 93-111, (2005).
- [32] Bethe, Hans. "Termaufspaltung in kristallen." *Annalen der Physik* 395.2 (1929): 133-208.
- [33] Van Vleck, J. H. "Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group." *Physical Review* 41.2 : 208, (1932).
- [34] Jahn, Hermann Arthur, and Edward Teller. "Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states—I—Orbital degeneracy." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* 161.905 : 220-235, (1937).
- [35] Smyth, D. M., *Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors*, *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater*, 18, 1-3, 355-375, (1989).
- [36] K. Tabata, I. Matsumoto, S. Kohiki, and M. Misono, "Catalytic properties and surface states of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ " *Journal of materials science*, vol. 22, pp. 4031-4035, 1987.
- [37] X. Meng, Xiaohong Wenb, Gaowu Qin, *Computational Materials Science*, 49 S372–S377, (2010).
- [38] K. Łukaszewicz and J.K. Kalicińska, *Ferroelectrics*, 7. 81-82, (1974).
- [39] S. Geller, , *Acta Crystallogr.* 10-243, (1957).

- [40] G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat. *Journal of Solid State Chemistry*, 61(3) 301–307, (1986).
- [41] A. Filippetti, N.A. Hill, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 236.176–189, (2001).
- [42] K. Uusi-Esko, J. Malm et al, *Materials Chemistry and Physics*. 112.1029, (2008).
- [43] M. Marezio, J. P. Remeika and P. D. Dernier, *Acta Crystallographica B*, 26 2008–2022, (1970).
- [44] L. Vasylechko, L. Akselrud et al, *Journal of Alloys and Compounds*, 297(1) 46–52, (2000).
- [45] A. Munoz, J. A. Alonso et al, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 12(7) 1361–1376, (2000).
- [46] Belik, Alexei A., et al. "BiScO<sub>3</sub> : centrosymmetric BiMnO<sub>3</sub>-type oxide." *Journal of the American Chemical Society* 128.3 : 706-707, (2006).
- [47] Belik, Alexei A., and Eiji Takayama-Muromachi. "Ac susceptibility studies of multiferroic BiMnO<sub>3</sub> and solid solutions between BiMnO<sub>3</sub> and BiScO<sub>3</sub>." *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.2: 025211, (2007).
- [48] S. Pradhan and G. S. Roy, *Researcher*; 5(3) 63-67, (2013).
- [49] Cole, Sandford S., and H. Espenschied. "Lead titanate : crystal structure, temperature of formation, and specific gravity data." *Journal of Physical Chemistry* 41.3 : 445-451, (1937).
- [50] Dmowski, W., et al. "Structure of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> near the morphotropic phase boundary." *AIP Conference Proceedings*. Vol. 582. No. 1. American Institute of Physics, (2001).
- [51] Wang, Jin, et al. "Structure determination and compositional modification of body-centered tetragonal PX-phase lead titanate." *Chemistry of Materials* 23.10 : 2529-2535, (2011).
- [52] Kuroiwa, Yoshihiro, et al. "Evidence for Pb-O covalency in tetragonal PbTiO<sub>3</sub>." *Physical review letters* 87.21 : 217601, (2001).
- [53] Benmalem, Y., et al. "Thermoelectric, electronic and structural properties of CuNMn<sub>3</sub> cubic antiperovskite." *Journal of Computational Electronics* 17.3 : 881-887, (2018).
- [54] Chi, E. O., W. S. Kim, and N. H. Hur. "Nearly zero temperature coefficient of resistivity in antiperovskite compound CuNMn<sub>3</sub>." *Solid State Communications* 120.7-8 : 307-310, (2001).
- [55] Diener, Pascale. *Longueur de pénétration magnétique dans des supraconducteurs exotiques*. Diss. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, (2008).
- [56] Zhang, Yun, and Xiaojie Xu. "Machine learning lattice parameters of monoclinic double perovskites." *International Journal of Quantum Chemistry* 121.5 : e26480, (2021).
- [57] Feng, Hai L., et al. "Synthesis, crystal structures, and magnetic properties of double perovskites SrLaNiOsO<sub>6</sub> and BaLaNiOsO<sub>6</sub>." *Solid State Communications* 243: 49-54, (2016).
- [58] Weber, Dieter. "CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, ein Pb (II)-system mit kubischer perowskitstruktur/ CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, a Pb (II)-system with cubic perovskite structure." *Zeitschrift für naturforschung B* 33.12 : 1443-1445, (1978).

- [59] Kojima, Akihiro, et al. "*Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells.*" *Journal of the American Chemical Society* 131.17: 6050-6051, (2009).
- [60] Liu, Lijia, et al. "*Tracking the formation of methylammonium lead triiodide perovskite.*" *Applied physics letters* 107.6: 061904, (2015).
- [61] Guo, Lei, Gang Tang, and Jiawang Hong. "*Mechanical properties of formamidinium halide perovskites  $FABX_3$  ( $FA= CH(NH_2)_2$ ;  $B= Pb, Sn$ ;  $X= Br, I$ ) by first-principles calculations.*" *Chinese Physics Letters* 36.5: 056201, (2019).
- [62] Bicak, Niyazi. "*A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate.*" *Journal of Molecular Liquids* 116.1: 15-18, (2005).
- [63] Mason, Philip E., et al. "*The structure of aqueous guanidinium chloride solutions.*" *Journal of the American Chemical Society* 126.37: 11462-11470, (2004).
- [64] Goto, T., et al. "*Elastic soft mode in perovskite-type layer-structure materials.*" *Physical Review B* 22.7: 3452, (1980).
- [65] Ruddlesden, S. N., and P. Popper. "*The compound  $Sr_3Ti_2O_7$  and its structure.*" *Acta Crystallographica* 11.1: 54-55, (1958).
- [66] Uma, S., and J. Gopalakrishnan. "*Polymerization of aniline in layered perovskites.*" *Materials Science and Engineering: B* 34.2-3: 175-179, (1995).
- [67] Mao, Lingling, et al. "*Hybrid Dion-Jacobson 2D lead iodide perovskites.*" *Journal of the American Chemical Society* 140.10: 3775-3783, (2018).
- [68] Aurivillius, Bengt. "*Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices I. The Structure Type of  $CaNb_2Bi_2O_9$ .*" *Arkiv kemi* 1: 463-480, (1949).
- [69] Burns, Gerald, and Bruce A. Scott. "*Lattice Modes in Ferroelectric Perovskites:  $PbTiO_3$ .*" *Physical Review B* 7.7: 3088, (1973).
- [70] Mizusaki, Junichiro, Kimiyasu Arai, and Kazuo Fueki. "*Ionic conduction of the perovskite-type halides.*" *Solid State Ionics* 11.3: 203-211, (1983).
- [71] Lin, Qianqian, et al. "*Electro-optics of perovskite solar cells.*" *Nature Photonics* 9.2: 106-112, (2015).
- [72] Piticescu, R. M., et al. "*Hydrothermal synthesis of perovskite based materials for microelectronic applications.*" *Journal of optoelectronics and advanced materials* 8.2: 543, (2006).
- [73] Uchino, Kenji. "*Glory of piezoelectric perovskites.*" *Science and technology of advanced materials* 16.4: 046001, (2015).
- [74] Moritomo, Y., et al. "*Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure.*" *Nature* 380.6570: 141-144, (1996).
- [75] Bhalla, A. S., Ruyan Guo, and Rustum Roy. "*The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology.*" *Materials research innovations* 4.1: 3-26, (2000).
- [76] Wang, Rui, et al. "*A review of perovskites solar cell stability.*" *Advanced Functional Materials* 29.47: 1808843, (2019).

## **CHAPITRE II**

*Aperçu sur les méthodes de calcul*

**II.1. Introduction**

La simulation numérique reçue une grande importance dans les sciences physiques. Parmi les outils les plus utilisés est le calcul ab-initio ou premier principe et particulièrement la théorie de la densité fonctionnelle (**DFT : Density Functional Theory**) qui transforme la grande complexité des interactions entre les particules rencontrées dans les systèmes qui contiennent un grand nombre d’atomes vers un système plus maniable décrit simplement par la densité électronique. Le chapitre suivant vise à donner un bref aperçu des concepts fondamentaux de la DFT, ses implémentations courantes, les approximations, les obstacles rencontrés et un bref aperçu du fonctionnement des programmes Wien2K.

**II.2. Equation de Schrödinger**

Le premier postulat de la mécanique quantique stipule que l’état et toutes les propriétés observables d’un système quantique sont en principe déterminés par sa fonction d’onde  $\Psi$  [1]. Celle-ci dépend des variables d’espace et de spin de chaque particule, L’équation de Schrödinger non-relativiste indépendante du temps d’un système d’électrons et d’ions s’écrit comme suit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{II-1}$$

Où  $\hat{H}$  l’hamiltonien et  $E$  est l’énergie totale du système. Si l’on veut décrire les propriétés électroniques d’un réseau d’atomes composés de  $M$  noyaux et de  $N$  électrons, cela revient à résoudre via l’équation (II-1), la fonction d’onde comptant  $(3N+3M)$  variables. L’équation citée précédemment, n’est plus exactement soluble que dans le cas de l’atome d’hydrogène. Alors, il est indispensable de recourir à des solutions approchées.

Notre point de départ pour décrire la méthode adoptée, est l’hamiltonien non-relativiste d’un système des électrons et noyaux isolé de toute interaction avec l’extérieur donné par l’expression suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + V_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} \tag{II-2}$$

Les différents opérateurs correspondant à (en adoptant les unités atomiques) :

$$\begin{aligned} \hat{T}_N &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 && \text{Énergie cinétique des ions} \\ \hat{T}_e &= -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 && \text{Énergie cinétique des électrons} \end{aligned}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Interaction coulombienne électron-électron}$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \text{Interaction coulombienne Noyau-Noyau}$$

$$\hat{V}_{e-N} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad \text{Interaction coulombienne électron-Noyau}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (\text{II-3})$$

Dans cette formule, Le caractère fermionique ou bosonique des particules n'apparaît pas dans cet opérateur et l'électrodynamique quantique n'est pas incluse et on pose ( $4\pi\epsilon_0 = 1$ ).

### II.3. L'approximation de Born- Oppenheimer

Etant donné que l'inertie de l'électron est plus petite par rapport à celle du noyau, selon l'approximation de Born-Oppenheimer [2], il est raisonnable de considérer la position des noyaux comme fixe, ce qui implique une énergie cinétique des noyaux nulle et un potentiel de répulsion inter-noyaux constant. L'hamiltonien du système se réduit à la formule suivante :

$$\hat{H}_{BO} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + C \quad (\text{II-4})$$

En résolvant l'équation de Schrödinger dans l'approximation Born-Oppenheimer, on exprime l'énergie et la fonction d'onde pour une position donnée des noyaux. L'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele} \Psi_{ele} \quad (\text{II-5})$$

Avec

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-6})$$

La fonction d'onde électronique dépend explicitement des coordonnées des électrons ( $3N$  coordonnées spatiales) et les positions des noyaux devenant des paramètres de l'hamiltonien. L'énergie totale du système pour les noyaux fixe doit également inclure l'énergie de répulsion nucléaire.

$$E_{tot} = E_{ele} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II-7})$$

**II.4. Le principe variationnel**

Soit un système physique dont  $\Phi_0$  est la fonction d'onde de l'état fondamentale et  $E_0$  est l'énergie associée, le principe variationnel stipule que pour n'importe quelle fonction d'onde  $\Phi$  différente à celle de l'état fondamentale et satisfaisant la condition d'orthonormalité  $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$

$$\text{On a : } \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E \geq E_0 \tag{II-8}$$

On cherche donc la fonction d'onde donnant le minimum d'énergie.

**II.5. Méthodes ab-initio**

Dans ce qui suit, nous allons rappeler les principales approximations fondamentales sur lesquelles reposent la majorité des méthodes ab initio pour rendre solubles les problèmes dits à *N corps*.

**II.5.1. L'approximation de Hartree et Hartree-Fock**

Dans son énonciation traditionnelle, la théorie de Hartree-Fock n'utilise pas le formalisme de la seconde quantification. Pour contourner le problème polyélectronique et de se rapprocher du problème à un électron, on fait appel à l'approximation monoélectronique qui consiste à considérer chaque électron comme étant indépendant mais subissant un potentiel effectif  $V_{eff}$ , qui doit tenir compte de toutes les interactions électroniques. Hartree [3] à proposer l'hypothèse du champ moyen qui stipule que chaque électron évolue dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons. Dans l'approximation de Hartree, la fonction d'onde totale  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_4)$  est remplacée par un produit direct d'orbitales moléculaires qui contient l'information de spin, ou plus simple spin-orbitales :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \tag{II-9}$$

Dans ce cas, chacune de ces fonctions d'onde mono-électronique est alors une solution de :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff} \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \tag{II-10}$$

Avec

$$V_{eff} = V_{Hartree} + V_{noyaux} \tag{II-11}$$

Où  $V_{noyaux}$  et  $V_{Hartree}$  sont respectivement le potentiel dû aux noyaux et le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons, appelé potentiel de Hartree. Les deux termes sont exprimés par :

$$V_{Hartree} = \int d\vec{r}' \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (\text{II-12})$$

$$V_{Noyaux} = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \quad (\text{II-13})$$

L'approximation proposée par Hartree a été corrigée par Fock [4], qui a expliqué que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli, selon lequel cette fonction doit être antisymétrique par permutation des électrons. Il a aussi montré que par des additions et soustractions appropriées de toutes les permutations des produits de type Hartree, on peut construire une fonction qui ait la propriété exigée par le Principe d'Exclusion. Le type de fonction proposé est connu aujourd'hui sous le nom de fonction de Hartree-Fock. Ensuite, Slater a remarqué que la fonction résultante est un simple déterminant d'une matrice, nommée le déterminant de Slater [5]. Afin de tenir en compte du spin, on considère des états à 1-particule de la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}, \sigma) = u_i(\vec{r}) \chi_i(\sigma) \quad (\text{II-14})$$

$u_i(\vec{r})$  est la partie spatiale ne dépendant que de la position et  $\chi_i(\sigma)$  la partie de spin. Avec une relation d'orthogonalité :

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{\sigma} \int d\vec{r} u_i^*(\vec{r}) u_j(\vec{r}) \chi_i^*(\sigma) \chi_j(\sigma) = \delta_{ij} \quad (\text{II-15})$$

Le déterminant de Slater peut s'écrire de la manière suivante :

$$\Psi_{ele}(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-16})$$

On cherche à calculer l'énergie, c'est-à-dire  $\langle \Psi_i | \hat{H}_{ele} | \Psi_j \rangle$ . Pour simplifier les calculs, on sépare l'hamiltonien en deux parties :

$$\hat{H}_{ele} = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-17})$$

$h_i$  est l'hamiltonien relatif à l'électron  $i$  associé à l'énergie cinétique ainsi qu'à l'interaction coulombienne avec les noyaux. L'énergie totale s'écrit :

$$\langle \Psi_i | \hat{H}_{ele} | \Psi_j \rangle = \sum_i \langle \Psi_i | h_i | \Psi_j \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \left\langle \Psi_i \Psi_j \left| \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right| \Psi_i \Psi_j \right\rangle - \left\langle \Psi_i \Psi_j \left| \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right| \Psi_j \Psi_i \right\rangle \quad (\text{II-18})$$

Par l'application du principe variationnel, on peut extraire l'équation de Hartree et Fock :

$$h_i u_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) u_i(\vec{r}) + \left[ \int d\vec{r}' V_{ex}(\vec{r}, \vec{r}') \right] u_i(\vec{r}) = \varepsilon_i u_i(\vec{r}) \quad (\text{II-19})$$

Où les potentiels  $V_H(\vec{r})$  et  $V_{ex}(\vec{r}, \vec{r}')$  sont respectivement :

$$V_H(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \left( \sum_i |u_i(\vec{r}')|^2 \right) \quad (\text{II-20})$$

$$V_{ex}(\vec{r}, \vec{r}') = - \sum_{i,j} \delta_{ij} \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} u_i^*(\vec{r}') u_j(\vec{r}') \quad (\text{II-21})$$

L'équation (II.19) est une équation integro-différentielle, qu'il faut la résoudre d'une façon auto-cohérente. Formellement, cette équation ressemble à une équation de Schrödinger d'une particule, à la différence que le potentiel  $V_{ex}(\vec{r}, \vec{r}')$  est appelé le terme de Fock ou le terme d'échange, il s'agit d'un potentiel *non-local* provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde.

## II.5.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

L'une des méthodes ab initio les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité. La DFT est une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Thomas et Fermi [6-7], sont les premiers à avoir une théorie qui va dans ce sens, mais elle s'est avérée défailante de nombreux points. Plus tard, Hohenberg, Kohn et Sham ont repris cette idée et proposée une théorie plus élaborée qui permet de mieux tenir compte de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange et corrélation.

### II.5.2.1. Une fonctionnelle et son développement en série de Taylor

Une fonctionnelle est une fonction  $f$  qui dépendant de toutes les valeurs que prend une autre fonction  $g$ . une fonctionnelle est donc une fonction d'une infinité de variables, les valeurs de  $g$  en une infinité de points  $P_i$  dans intervalle donné.

$$f[g] = f(g(P_1), g(P_2), \dots) = f(g_{P_1}, g_{P_2}, \dots) \quad (\text{II-22})$$

Nous pouvant faire un développement en série :

$$f[g_{P_1}, g_{P_2}, \dots] = f[g_{P_1}^0, g_{P_2}^0, \dots] + \sum_i \frac{\partial f}{\partial g_{P_i}} \delta g_{P_i} + \dots \quad (\text{II-23})$$

Si l'indice de sommation devient continu, alors nous pouvons écrire :

$$f[g] = f[g^0] + \int dP_i \frac{\delta f}{\delta g(P_i)} \delta g(P_i) + \frac{1}{2} \int dP_i dP_j \frac{\delta^2 f}{\delta g(P_i) \delta g(P_j)} \delta g(P_i) \delta g(P_j) \quad (\text{II-24})$$

### II.5.2.2. L'approximation de Tomas-Fermi

La démarche générale de cette approximation semi-classique, est de tenter d'écrire l'énergie totale d'un gaz d'électrons inhomogène dans son état fondamental comme une fonctionnelle de la densité électronique  $E_0 \equiv E_0[\rho]$ . Si la densité électronique d'un système quelconque est donnée, cette fonctionnelle permet de calculer explicitement l'énergie totale, qui l'on obtient par la minimisation de la fonctionnelle sur l'ensemble des densités possibles.

L'énergie d'interaction d'une densité de charge  $\rho(\vec{r})$  avec un potentiel extérieur  $V(\vec{r})$ , (par exemple le potentiel associé aux noyaux dans un solide) est donnée par :

$$\int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (\text{II-25})$$

Ce terme donne une première contribution à l'énergie totale. Pour tenir compte d'une façon approximative de l'interaction coulombienne entre les électrons, on ajoute le terme classique qui le potentiel de Coulomb, on a donc la deuxième contribution, s'écrit :

$$\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}) \rho'(\vec{r}') \quad (\text{II-26})$$

Nous voyons que ces deux premiers termes sont en effet des fonctionnelles de la densité  $\rho(\vec{r})$ .

Il manque encore, l'énergie cinétique des électrons ainsi que la différence entre l'énergie coulombienne exacte et le terme coulombien classique. Cette dernière contribution, qui contient en particulier l'énergie d'échange, est négligée dans l'approximation de Thomas-Fermi. Pour l'énergie cinétique, nous procédons par analogie avec le gaz d'électrons homogène, dans ce cas la densité d'énergie cinétique est proportionnelle à  $\rho^{5/3}(\vec{r})$  [7]. En regroupant les trois termes discutés ci-dessus, nous obtenons la fonctionnelle suivante :

$$E_{TF}[\rho] = \left( \frac{3^{5/3} \pi^{4/3} \hbar^2}{10 m_e} \right) \int d\vec{r} \rho^{5/3}(\vec{r}) + \int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}) \rho'(\vec{r}') \quad (\text{II-27})$$

Cette formule donne de mauvais résultats, essentiellement parce que la fonctionnelle (2.27) ne constitue pas une bonne approximation pour l'énergie cinétique. La théorie de Thomas-Fermi a été remplacée par la théorie de Hohenberg, Kohn et Sham [9-10]. Le modèle de Thomas-Fermi est intéressant dans le sens où il engendre le premier pas vers une théorie où le calcul de la fonction d'onde dépendant de  $3N$  coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées.

### II.5.2.3. Théorie de Hohenberg-Kohn-Sham

#### ➤ Théorèmes fondamentaux

La formulation développée par Hohenberg et Kohn [9], est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels :

- **Théorème 1** - L'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V(\vec{r})$  peut-être écrite sous la forme :

$$E_V[\rho_0] = F[\rho_0] + \int d\vec{r} V(\vec{r})\rho_0(\vec{r}) \quad (\text{II-28})$$

Où  $\rho_0(\vec{r})$  est la densité dans l'état fondamental et  $F[\rho_0]$  est une fonctionnelle *universelle* de  $\rho_0$  (c'est-à-dire indépendante de  $V$ ), qui peut s'écrire sous forme d'une addition de la fonctionnelle de l'énergie cinétique  $T[\rho_0]$  et celle l'interaction coulombien répulsif électron-électron  $E_{ee}[\rho_0]$ :

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (\text{II-29})$$

- **Théorème 2** - Si nous considérons la densité  $\rho(\vec{r})$  comme une variable dans  $E_V[\rho]$ , donc  $E_V[\rho_0]$  peut être obtenue en minimisant  $E_V[\rho]$ , sur l'ensemble des densités. En d'autre terme c'est la propriété variationnelle de la fonctionnelle énergie :

$$E_V[\rho_0] = \min E_V[\rho] \quad (\text{II-30})$$

#### ➤ Equation de Kohn et Sham

L'idée de base de Kohn et Sham [10], est de représenter un système de  $N$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V(\vec{r})$  par un système de  $N$  électrons sans interactions se remuant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$ . Pour des électrons sans interaction, la fonctionnelle

$F[\rho]$  se réduit à l'énergie cinétique de  $N$  électrons indépendants ; nous la nommerons  $T_0[\rho]$ . La fonctionnelle énergie s'écrit dans ce cas :

$$E_{V_{eff}}[\rho] = T_0[\rho] + \int d\vec{r} V_{eff}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (\text{II-31})$$

A cause de l'Indépendance des électrons, nous pouvons simplement résoudre l'équation de Schrödinger à une particule :

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

Et on calcule la densité qui est normalisée à  $N$  (c.-à-d.  $\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N$ ) comme :

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-33})$$

Ici le facteur 2 vient du spin. On cherche à minimiser la fonctionnelle d'énergie en utilisant la méthode des *multiplieurs de Lagrange*, sous la contrainte de normalisation de la densité :

$$\delta \{ E_{V_{eff}}[\rho] - \mu_{eff} \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \} = 0 \quad (\text{II-34})$$

$\mu_{eff}$  Sont les multiplieurs de Lagrange. Basant sur l'équation (II.31) on peut écrire :

$$\frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + V_{eff}(\vec{r}) - \mu_{eff} = 0 \quad (\text{II-35})$$

Nous réécrivons maintenant la fonctionnelle énergie des électrons en interaction comme :

$$E_V[\rho] = T_0[\rho] + \int d\vec{r} V(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II-36})$$

$$E_V[\rho] = T_0[\rho] + \int d\vec{r} [V(\vec{r}) + V_H[\rho](\vec{r})]\rho(\vec{r}) + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II-37})$$

Le potentiel de Hartree est défini comme dans l'équation (II.30) et nous avons explicitement indiqué qu'il dépend de  $\rho$ . La fonctionnelle  $E_{XC}[\rho]$ , appelé fonctionnelle d'échange-corrélation, il est définit comme suit :

$$E_{XC}[\rho] = F[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] \quad (\text{II-38})$$

L'application du principe variationnel, nous conduit à :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H[\rho](\vec{r}) + V_{XC}[\rho](\vec{r}) \quad (\text{II-39})$$

$V_{XC}(\vec{r})$  est le potentiel d'échange-corrélation, définit par :

$$V_{XC}[\rho](\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{II-40})$$

Les équations (II.32), (II.33), (II.39) et (II.40) sont les équations de Kohn-Sham. Elles doivent être résolues de façon auto-cohérente car le potentiel  $V_{eff}(\vec{r})$  qui permet de calculer la densité dépend lui-même de la densité.

#### **II.5.2.4. Traitement de la fonctionnelle échange-corrélation**

Un des enjeux essentiels de la DFT est de trouver la meilleure expression possible pour  $E_{XC}[\rho]$ . C'est l'exactitude de ce terme qui rendrait la modélisation selon la DFT exacte. En théorie, des différentes approximations sont proposées afin d'améliorer le traitement de cette fonctionnelle. Dans cette section nous allons donner un aperçu sur les fonctionnelles d'échange adoptées dans ce travail.

##### **II.5.2.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)**

L'approche la plus simple est la même que celle utilisée pour l'énergie cinétique dans l'approximation de Thomas-Fermi : on suppose que la densité d'énergie d'échange-corrélation est la même que celle d'un gaz d'électrons homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II-41})$$

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est la densité d'énergie par particule d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme de densité  $\rho(\vec{r})$ . Ce terme peut se diviser en deux parties : une contribution d'échange  $\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  et une contribution de corrélation  $\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ . La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [11] :

$$\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}\right)^{1/3} \quad (\text{II-42})$$

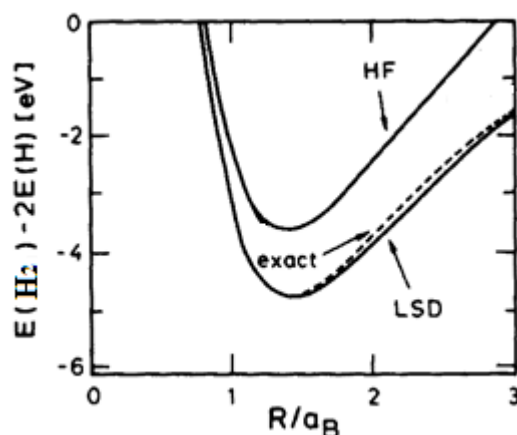
Dans l'approximation LDA, le potentiel d'échange-corrélation au point  $\vec{r}$  ne dépend que de la densité au point  $\vec{r}$ , il est donc local.

Pour la partie de corrélation, Plusieurs paramétrisations ont été proposées on cite :

La paramétrisation de von-Barth et Hedin (1972) [12], Vosko et al (1980) [13], et Perdew et Zunger (1981) [14], etc....

Jusqu'à présent, on est borné à un hamiltonien indépendant du spin et nous n'avons donc pas considéré la possibilité que  $\rho_{\uparrow}(\vec{r}) \neq \rho_{\downarrow}(\vec{r})$ , ce qui apparaît notamment en présence d'un champ magnétique  $\vec{H}$ . L'extension de la LDA aux systèmes à spin polarisé est l'approximation de la densité de spin locale (LSDA : Local Spin Density Approximation), qui consiste essentiellement à remplacer la densité d'énergie d'échange-corrélation par une expression à spin polarisé.

Sur la figure (II.1), nous pouvons voir l'énergie de liaison de la molécule  $H_2$  calculée avec l'approximation de Hartree-Fock et LSDA. Les résultats obtenus sont comparés avec le résultat exact.



**Figure II.1.** Energie de liaison de la molécule  $H_2$  en fonction de la distance interatomique  $R$  mesurée en rayons de Bohr  $a_B$ . Comparaison des approximations Hartree-Fock (HF) et LSDA avec le résultat exact [8].

En pratique, les fonctionnelles de la LDA sous-estiment l'énergie d'échange des atomes et molécules, parce qu'elles se basent sur un gaz uniforme d'électrons. Des corrections mettant en évidence la non uniformité de  $\rho$  ont été élaborées, par exemple en supposant que  $E_{XC}$  dépend également du gradient de la densité électronique (Generalized Gradient Approximation (GGA)).

#### II.5.2.4.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Les méthodes reposant sur l'approximation LDA supposent que dans chaque élément infinitésimal de volume  $dV$ , la densité électronique soit uniforme. Cette hypothèse est levée dans

la méthode du gradient généralisé, où l'on postule que la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais également du son gradient. De cette façon de procéder est souvent considérée comme une approche semi-locale. De façon générale, la fonctionnelle GGA d'échange-corrélation, s'exprime comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (\text{II-43})$$

Comme dans la LDA, l'échange et la corrélation GGA sont traités séparément :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_C^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (\text{II-44})$$

Dans le cadre de la GGA, l'énergie d'échange peut être décrite da la façon suivante :

$$E_X^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(\Theta_{\sigma})\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II-45})$$

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

$$\Theta_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})} \quad (\text{II-46})$$

Divers expressions de  $F(\Theta_{\sigma})$  ont été proposées dans les littératures. On peut citer : celles proposées par Perdew [15], Becke [16], Perdew et Wang [17], et par Perdew, Burke et Ernzerhof, sous sa forme initiale [18].

La fonctionnelle GGA représente, par rapport à LDA, une amélioration dans la description des liaisons chimiques (longueurs, angles, énergies de liaisons, ...). Cependant, la qualité des résultats obtenus par les approches LDA et GGA dans les semi-conducteurs est similaire et les calculs LDA donnent des meilleures tendances pour les paramètres de maille des métaux de transition [7].

#### **II.5.2.4.3. Formalisme de la méthode DFT+U (L(S)DA+U et GGA+U)**

L'idée de base de la DFT+U consiste à décrire les états électroniques *fortement corrélés* d'un système (généralement les orbitales localisées  $d$  ou  $f$ ) en utilisant un terme supplémentaire inspiré du modèle de Hubbard, comme un terme correctif. Dans la DFT+U la fonctionnelle d'énergie d'un système peut être écrite comme suit :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} - E_{dc} + E_{Hub} = E_{DFT} - \frac{U}{2}N_d(N_d - 1) + \frac{U}{2}\sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II-47})$$

Le deuxième terme est appelé le terme de *double comptage*. Parce qu'on ajoute explicitement le troisième terme (terme de Hubbard dans la théorie du champ moyen), nous devons supprimer la contribution de ces orbitales inclus dans la fonctionnelle  $E_{DFT}$ , afin de ne pas compter deux fois leurs contributions.  $N_d = \sum_i n_i$ ,  $n_i$  est l'ensemble des occupations des orbitales localisés. Il existe deux façons afin de formuler le terme double comptage : La première méthode est l'approximation de la limite complètement localisée (Fully Localized Limit (FLL)), aussi nommée la limite atomique,  $E_{dc}^{FLL}$  s'écrit [19] :

$$E_{dc}^{FLL} = \frac{1}{2}Un(n-1) - \frac{1}{2}J\sum_{\sigma}n^{\sigma}(n^{\sigma}-1) \quad (\text{II-48})$$

$U$  Représente l'énergie fournie pour déplacer un électron d'un atome à l'autre. Le paramètre  $J$  représente le terme d'échange des règles de Hund.

La seconde méthode est l'approximation des champs moyens (Around Mean Field (AMF)) [20] :

$$E_{dc}^{AMF} = \frac{1}{2}Un^{\uparrow}n^{\downarrow} - \frac{1}{2}\left((n^{\uparrow})^2 + (n^{\downarrow})^2\right)\frac{2l}{2l+1}(U-J) \quad (\text{II-49})$$

Où  $l$  est le nombre quantique associé au moment angulaire total.

#### II.5.2.4.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [20], a été récemment modifiée par Tran et Blaha. Il s'agit du potentiel Becke et Johnson modifié [21], qui a été implémenté dans le code *Wien2k*. Les potentiels LDA, GGA reproduisent relativement bien la structure de bande des systèmes métalliques, mais ils ne parviennent pas à procurer l'énergie de gap dans les semi-conducteurs. Afin d'améliorer les résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel Becke et Johnson, et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses. Le potentiel mBJ proposé par Tran et Blaha a la forme suivante [22] :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II-50})$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$  est le potentiel semi-local de Becke-Roussel (BR) [23], qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par les trous d'échange, il est défini comme suite :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})}\left(1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2}x_{\sigma}(\vec{r})e^{-x_{\sigma}(\vec{r})}\right) \quad (\text{II-51})$$

La fonction  $x_\sigma(\vec{r})$ , peut se calculer à partir de l'équation non-linéaire suivante :

$$\frac{x_\sigma(\vec{r})e^{-\frac{2x_\sigma(\vec{r})}{3}}}{x_\sigma(\vec{r})-2} = \frac{12}{3} \pi^{2/3} \frac{\rho_\sigma^{5/3}(\vec{r})}{(\nabla^2 \rho_\sigma(\vec{r}) - (4t_\sigma(\vec{r}) - \frac{|\nabla \rho_\sigma(\vec{r})|^2}{2\rho_\sigma(\vec{r})})} \quad (\text{II-52})$$

$t_\sigma(\vec{r})$  est la densité d'énergie cinétique, donnée par :

$$t_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma} \quad (\text{II-53})$$

Ainsi que le terme  $b_\sigma(\vec{r})$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(\vec{r}) = \left( \frac{x_\sigma^3(\vec{r})e^{-x_\sigma(\vec{r})}}{8\pi\rho_\sigma(\vec{r})} \right)^{1/3} \quad (\text{II-54})$$

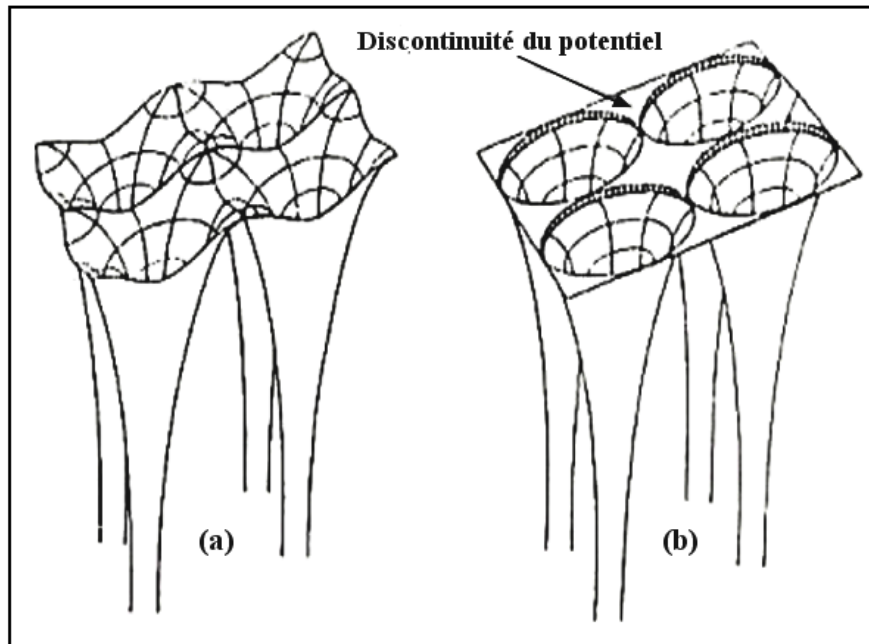
Dans l'équation ((II-50)  $c$ 'est un paramètre dépend linéairement du rapport  $\frac{\nabla \rho_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})}$ , il s'écrit sous la forme :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{\Omega} \int \frac{\nabla \rho_\sigma(\vec{r})}{\rho_\sigma(\vec{r})} d\vec{r} \right)^{1/2} \quad (\text{II-55})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables et  $\Omega$  est le volume de la maille élémentaire.

### II.5.2.5. Choix de potentiel et des bases

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des équations de Kohn et Sham d'une manière auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se résident au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. Pour le potentiel, on distingue ainsi deux catégories : les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels. Un potentiel tout électron peut être total (FP), dans le sens où il contient tous les électrons du système sans la moindre approximation, ou de type *Muffin-Tin* (MF), lorsqu'on suppose que le potentiel est sphérique autour de chaque noyau atomique du cristal et constant dans la région entre ces sphères figure (II.2). Dans le cas d'un pseudo-potentiel, seuls les électrons de valence seront traités explicitement lors du calcul, les autres états de cœur étant figés à l'intérieur d'un potentiel constant. Le choix d'un potentiel adapté au type de calcul envisagé conditionne l'exactitude du résultat.



**Figure II.2.** Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total, (b) potentiel Muffin-Tin [24].

A l'instar du choix du potentiel, le choix de la base des fonctions d'onde à calculer est essentiel, car il détermine l'efficacité du calcul en fonction des propriétés que l'on souhaite étudier. Différentes méthodes faisant appel à différents types de bases ont été établies selon le formalisme de la DFT. Quelle que soit la méthode utilisée, leur point commun est la résolution de manière auto-cohérente des équations de Kohn et Sham. De même que pour les potentiels, on distingue deux grandes classes de méthodes au sein de la DFT : les méthodes tout électron et les approches pseudo-potentiels. Parmi les méthodes tout électron, nous présenterons celle des ondes planes (PW) et des ondes planes augmentées (APW) puis décrirons la méthode des ondes planes linéarisées augmentées (LAPW).

#### II.5.2.5.1. Ondes planes (PW) et ondes planes augmentées (APW)

Une onde plane est une onde périodique appartenant à l'espace réel, sa périodicité étant définie par tout vecteur d'onde  $\vec{k}$  de l'espace réciproque. L'expression mathématique d'une onde plane est donnée par :

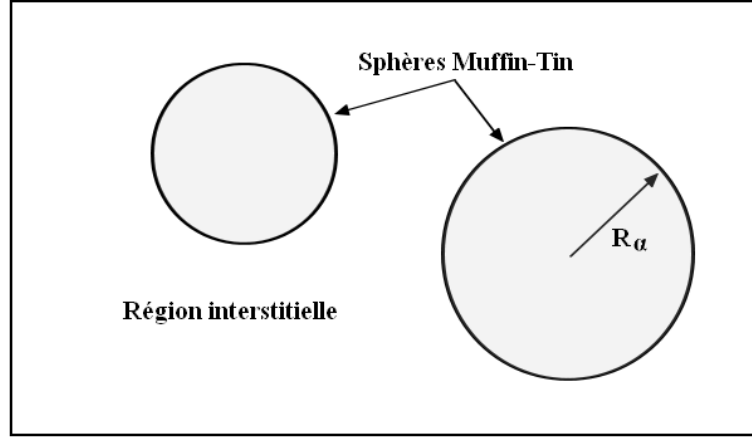
$$f_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II-56})$$

Le choix d'une base constituée d'ondes planes peut s'avérer judicieux, en majeure partie grâce à la simplicité de ces fonctions, qui ne requièrent aucune supposition sur la forme de la fonction d'onde finale. En effet, d'après le théorème de Bloch, toute fonction propre peut être

écrite comme le produit d'une fonction  $U_{\vec{g}}(\vec{r})$ , qui caractérise la périodicité du réseau (en d'autre terme la périodicité du potentiel) et d'une onde plane, telle que :

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II-57})$$

Slater [25] a proposé l'approximation Muffin-Tin afin d'améliorer le modèle décrit au-dessus en décomposant l'espace en deux zone : des sphères de rayon  $R_{\alpha}$  autour des atomes et une zone interstitielle entre les atomes, et de traiter séparément ces deux régions.



**Figure II.3.** Répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Ce modèle stipule que la solution de l'équation de Schrödinger, dans les régions proches du noyau ( $r < R_{\alpha}$ ) ou le potentiel a une symétrie sphérique est une combinaison d'une fonction radiale et des harmoniques sphériques (atomic like functions). Tandis qu'entre les sphères ( $r > R_{\alpha}$ ), le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes. Les fonctions d'onde qui possèdent à la fois la forme de l'onde plane dans la région interstitielle et la forme d'une combinaison des fonctions radiale et harmoniques sphériques dans la région de cœur, sont alors appelées les ondes planes augmentées (APW). Les deux régions sont définies par les fonctions d'onde suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Psi_s(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) Y_l^m(\vec{r}) & \text{si } r < R_{\alpha} \\ \Psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} & \text{si } r > R_{\alpha} \end{array} \right. \quad (\text{II-58})$$

$\Omega$  le volume de la maille unitaire,  $A_{lm}$  sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques de  $Y_l^m(\vec{r})$ .  $U_l(\vec{r}, E_l)$  est la solution radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r, E_l) = 0 \quad (\text{II-59})$$

Cette méthode était connue par un coût en temps prohibitif et essentiellement par le problème de discontinuité à la surface de la sphère MT.

### II.5.2.5.2. Les méthodes tout électron (FP-LAPW)

Les méthodes LAPW sont une amélioration des méthodes APW. Les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle sont toujours des ondes planes, mais cette fois-ci, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(\vec{r}, E_l)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$  par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques  $Y_l^m(\vec{r})$ . Les fonctions  $U_l(\vec{r}, E_l)$  sont définies exactement comme dans la méthode APW et les fonctions  $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$  doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{d\vec{r}^2} + \frac{l(l+1)}{\vec{r}^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] \vec{r} \dot{U}_l(\vec{r}, E_l) = \vec{r} U_l(\vec{r}, E_l) \quad (\text{II-60})$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\begin{cases} \Psi_s(\vec{r}) = \sum_{l,m} [A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(\vec{r}, E_l)] Y_l^m(\vec{r}) & \text{si } r < R_\alpha \\ \Psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & \text{si } r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-61})$$

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(\vec{r}, E_l)$ , ont la même nature de  $A_{lm}$ . En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT, signalé précédemment dans la méthode APW, ne se posera pas dans cette méthode.

## II.6. Le code de calcul WIEN2k

L'ensemble des calculs présentés dans ce travail ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique appelé WIEN2K, développé à l'origine en 1990 par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [26-27]. Il s'agit d'un code de calcul *ab initio* et il fait partie d'un ensemble de logiciels de simulation numériques.

Nous avons utilisé la version Wien2k (version 2014) qui a subi une amélioration notable. Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 [28-30], et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs Basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents. Avant de commencer chaque calcul, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le "case.struct" est le

fichier d'entrée maître qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace.

### II.6.1. L'initialisation du code

Après avoir généré le fichier "case.struct" l'étape est nommée "StructGen" figure (II.4.a) annexe (A), plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) (Self Consistent Filed). Et une initialisation doit être effectuée pour exécuter certains programmes auxiliaires qui génèrent figure (II.4.b) Annexe (A) :

- **NN** : C'est un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères Muffin-Tin.
- **SGROUP** : Ce programme nous aide à déterminer le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents et produit un nouveau fichier structural «*case.struct-sgroup*» avec le type de réseau approprié.
- **SYMMETRY** : Ce programme génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier «*case.struct\_st*». En outre, il détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques sphériques en fichier «*case.in2\_st*».
- **LSTART** : Est un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par «*dstart*» et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence.
- **KGEN** : Il génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). Ce nombre de points K est écrit dans le fichier «*case.klist*».
- **DSTART** : Ce programme il produit la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

### II.6.2. Calcul auto-cohérent

Dans un second temps, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto cohérent (ou self-consistent, noté SCF) figure (II.5) annexe (A). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la

densité de charge, les forces, etc...) soit atteint. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé :

- **LAPW0** : Calculer le potentiel comme étant la somme du potentiel de Coulomb  $V_C$  et du potentiel d'échange et corrélation  $V_{xc}$  à partir de la densité.
- **LAPW1** : Trouver les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres ainsi que l'énergie de Fermi.
- **LCORE** : Calcule les états et les densités de cœur.
- **MIXER** : Effectue le mélange les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

### II.6.3. Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent du « cycle *SCF* » est achevé, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : les propriétés structurales, magnétiques, la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés élastiques et thermodynamique...etc. L'utilisation des différents programmes du Wien2k sont présentés dans un organigramme dans Figures (II.6) annexe (A).

### II.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord évoqué les distincts aspects de la théorie de l'état fondamental sur lesquels reposent toutes les méthodes de calcul actuellement usées. Nous avons ensuite décrit le principe de fonctionnement des méthodes de calcul ab-initio. L'évolution de ces méthodes associées aux progrès informatiques a permis la description de systèmes de plus en plus complexes. Aujourd'hui, les méthodes de calcul constituent un formidable outil dans l'étude d'un matériau, soit en justifiant ou en complétant les informations fournies par l'expérience, soit en anticipant sur de nouvelles propriétés jusque-là inexplorées. Aussi nous avons présenté un bref aperçu du principe de fonctionnement et l'utilisation d'interface de logiciel Wien2K.

**Références**

- [1] E. Schrödinger, Ann. Physik 79, 361 (1926).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84-457, (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24-89, (1928).
- [4] V. Fock. Z. Phys., 61-126, (1930).
- [5] J. C. Slater, Phys. Rev. 32 (1928) 339.
- [6] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23-542, (1928).
- [7] E. Fermi. Z. Phys, 48: i3 (1928).
- [8] B. Giovannini, Proprieties électroniques des métaux, DUNOD, (2000).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864, (1964).
- [10] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133, (1965).
- [11] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc., 26, 376, (1930).
- [12] U. Van Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [13] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200, (1980).
- [14] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, (1981).
- [15] J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 33, 8822, (1986).
- [16] A. D. Becke, J. Chem. Phys, 84, 4524, (1986).
- [17] J. P. Perdew and Y.Wang, Phys. Rev.B 45 (1992).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).
- [19] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov and J. Zaanen, Phys. Rev. B 52, 5467–5470, (1995).
- [20] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, Phys. Rev. B 43, 7570–7574, (1991).
- [21] A.D. Becke and E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101, (2006).
- [22] F. Tran, P. Blah, Phy. Rev. lett, 124 (2009).
- [23] A. D. Becke, and M. R. Roussel, Phys. Rev. A: At. Mol, Opt. Phys. 39, 3761, (1989).
- [24] C.Pisani, Quantum-mechanical ab-initio calculation of the properties of crystalline materials. Lecture notes in Chemistry, (1996).
- [25] J.C.Slater, Phys Rev, vol. 51.10, 846-851, (1937).
- [26] K.Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phy Rev B. 42, 2051-2061, (1990).
- [27] P.Blah , K. Schwarz, and R. Augustyn, WIEN93. Technische Universität Wien, (1993).
- [28] B.Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, American Mineralogist, 81. 545-549, (1996).
- [29] K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Mater. Sci. 28, 259, (2003).
- [30] P.Blah, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz: WIEN2k userguide (2012).

## **CHAPITRE III**

### *Résultats et discussion*

**III.1. Introduction**

L'objectif de ce présent travail est de fournir le maximum d'informations et de réaliser à la fois une étude complémentaire et comparative des travaux qui ont déjà été réalisés expérimentalement. Le présent travail est subdivisé en quatre parties :

- Le fluoro-pérovskite  $\text{RbCdF}_3$
- Le Pérovskite magnétique  $\text{InMnBr}_3$
- Le double pérovskite  $\text{CsTiCl}_3$
- L'antipérovskite  $\text{Ca}_3\text{AsP}$

Le choix de ces matériaux pérovskites a été fait grâce à d'une part leur grande importance technologique, notamment dans les domaines optique, électronique et magnétique. Et d'une autre ces matériaux ne disposent pas beaucoup d'études théoriques traitant leurs propriétés physiques.

Basant sur la méthode FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k [1], Nous avons adopté comme des fonctionnelles d'échange et corrélation l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) dans le cadre de (PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof) et (WC : Wu-Cohen), et l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) [2-4]. Ainsi nous avons utilisé le potentiel d'échange de Beck-Johnson modifié (mBJ : Modified Beck-Johnson) [5-6] pour calculer les structures des bandes et les diagrammes de la densité des états électroniques. Pour mettre l'accent sur l'effet de l'interaction spin-orbite, nous avons calculé les propriétés électroniques du composé  $\text{Ca}_3\text{AsP}$  en présence et en absence de cette interaction.

**III.2. Détails de calcul**

Dans la méthode LAPW l'espace est divisé en sphères Muffin-Tin qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques avec un rayon de coupure  $l_{max} = 10$  autour des sites atomiques et en série de Fourier dans la région interstitielle. Après une étude de convergence sur les paramètres d'entrée qui gouvernent la fiabilité des résultats de calcul, ses paramètres sont : Le produit entre le plus petit rayon  $R_{MT}$  des sphères MT et  $K_{max}$  est le maximum du vecteur d'onde ( $R_{MT} \times K_{max}$ ), ce produit détermine le nombre des ondes planes dans la région interstitiel.

Le deuxième paramètre est le nombre de des points spéciaux  $k$  utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Un test de convergence est une étude de la variation de l'énergie du système en fonction d'un paramètre d'entrée quelconque, avec un critère de choix des paramètres

qui est la tolérance d'énergie  $\frac{\Delta E}{E}$  (dans ce travail  $\frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-6}$ ). Le choix des valeurs des rayons des sphères Muffin-Tin  $R_{MT}$  est effectué de telle façon que la région interstitielle soit la plus petite possible, en vue d'assurer la rapidité de convergence. Le nombre de k-points dans la première zone de Brillouin (BZ) est réalisé pour 120 k points de  $15 \times 15 \times 15$  de la mailles.

Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale du cristal converge vers  $10^{-6}$  Ry. Les rayons Muffin-Tin et les états de valences adoptés dans notre travail sont regroupés dans le tableau III.1

**Tableau III.1 :** *Les états de valences et les rayons  $R_{MT}$  des atomes qui composent les matériaux étudiés.*

	<b>Configuration électronique</b>	<b><math>R_{MT}</math> (a.u)</b>
<b>Rb</b>	[Kr] 5s <sup>1</sup>	2.2
<b>Cd</b>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	2.15
<b>F</b>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	1.7
<b>In</b>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	2.3
<b>Mn</b>	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	2.25
<b>Br</b>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	2.25
<b>Cs</b>	[Xe] 6s <sup>1</sup>	2.3
<b>Tl</b>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	2.3
<b>Cl</b>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	2.0
<b>Ca</b>	[Ar] 4s <sup>2</sup>	2.3
<b>As</b>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	2.5
<b>P</b>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	2.0

III.3. Le Fluoro-pérovskite  $RbCdF_3$

Les fluorures qui cristallisent dans la structure pérovskite, appelés aussi fluoro-pérovskites possèdent des propriétés physiques remarquables en raison de la simplicité de leur structure. Ces matériaux sont caractérisés par un large gap énergétique et une transparence dans le domaine ultraviolet, ce qui leur offre une grande potentialité pour être employés dans diverses applications technologiques. Le fluoro-pérovskite  $RbCdF_3$  a été synthétisé pour la première fois par M. *Rousseau* en 1975 [7], c'est un cubique simple et appartient au groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  (No 221) figure III-1. L'atome de Rubidium (Rb) occupe le centre du cube ( $1/2, 1/2, 1/2$ ), le cadmium (Cd) occupe les sommets ( $0, 0, 0$ ), et l'atome du fluor (F) dans les centres des faces du cube ( $1/2, 0, 0$ ), ( $0, 1/2, 0$ ) et ( $0, 0, 1/2$ ).

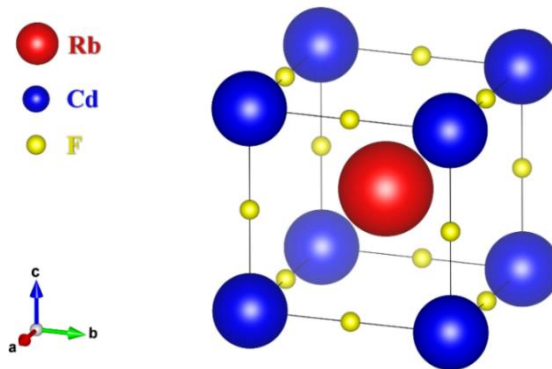


Figure III.3.1 : Structure cristalline de composé  $RbCdF_3$

Le réseau réciproque associé à la structure de type pérovskite idéale est cubique simple. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure III-2 Les points de haute symétrie sont :  $\Gamma : \pi/a (0.0.0)$ ,  $X : \pi/a (1.0.0)$ ,  $M : \pi/a(1.1.0)$  et  $R : \pi/a (1.1.1)$  [8].

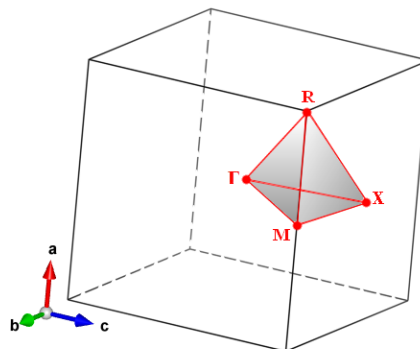


Figure III.3.2 : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.

### III.3.1. Propriétés structurales

Une structure optimisée correspond à une énergie minimale, avec des atomes relaxés c.-à-d. pour atteindre cette structure, on doit calculer la variation de l'énergie en fonction du volume de la maille. Nous avons effectué une optimisation structurale pour le matériau RbCdF<sub>3</sub>. En ajustant la courbe à l'équation de Murnaghan donnée par [9] :

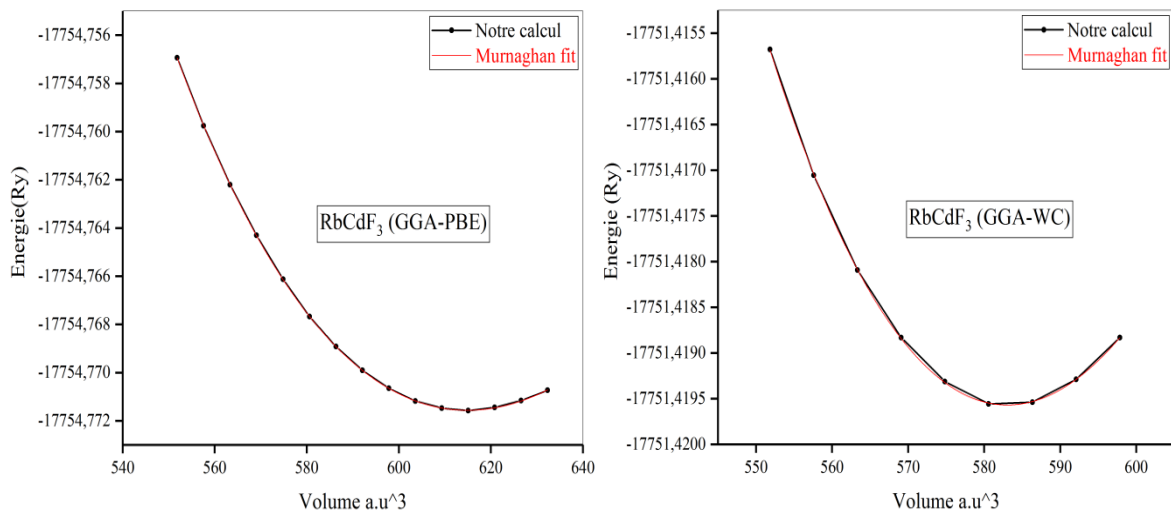
$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[ B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \frac{V_0^{B'}}{V} - 1 \right], \quad (III.1)$$

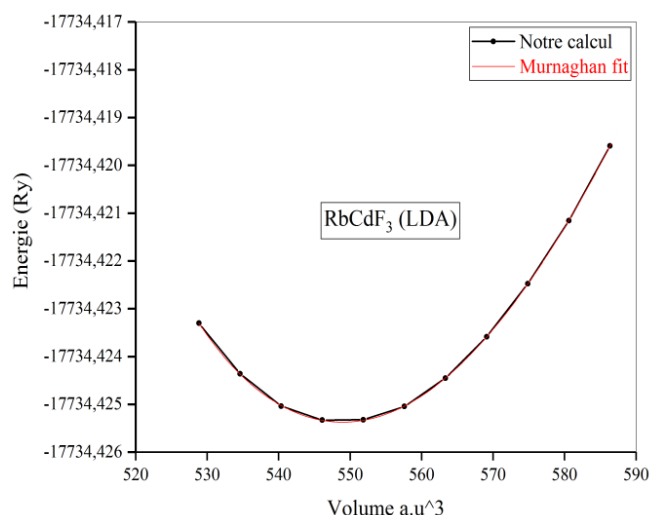
Où  $V_0, E_0$  sont respectivement le volume et l'énergie d'équilibre.

$$B = V_0 \left. \frac{d^2E}{dV^2} \right|_{V=V_0}, \quad (III.2)$$

$B$  est le module compressibilité à l'équilibre, et sa première dérivée  $B'$  par rapport à la pression.

Dans la figure III.3.3, ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé RbCdF<sub>3</sub>, obtenue par les potentiels d'échange et corrélation. GGA-PBE, GGA-WC et LDA





**Figure III.3.3 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé  $RbCdF_3$  obtenue par l'approximation (GGA-PBE, GGA-WC et LDA).

**Tableau III.3.1 :** Les valeurs de paramètre de maille et volume obtenus à l'équilibre.

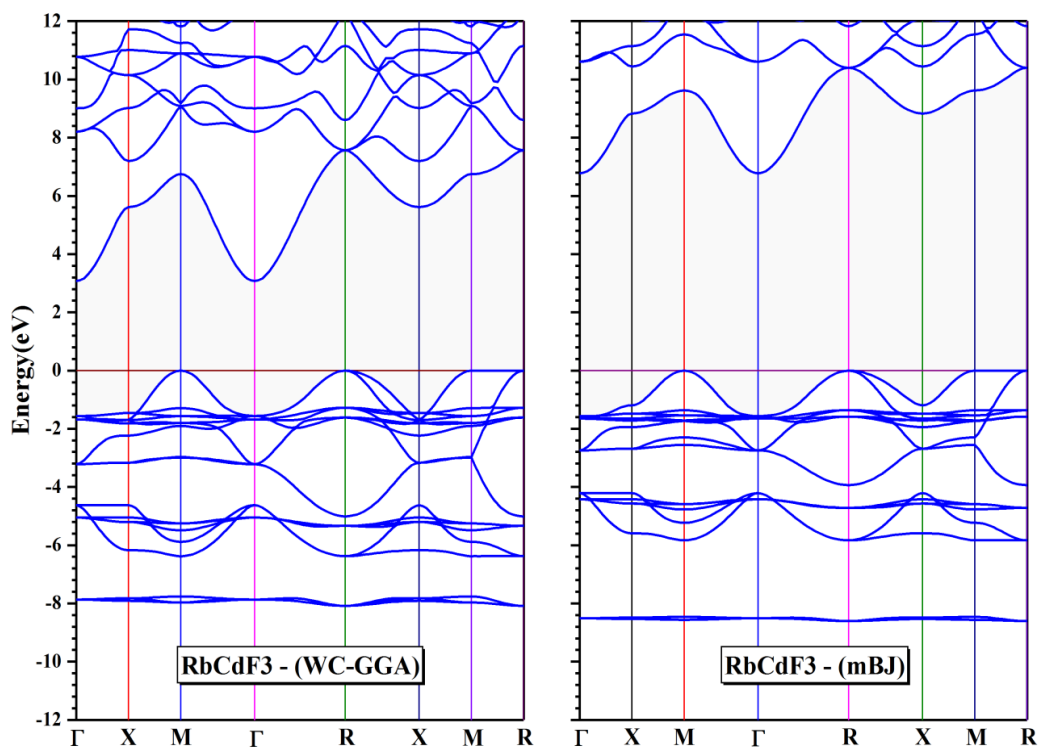
Composé		Méthodes	$a_0$ [Å]	B [GPa]	B'	$\Delta a/a$ (%)
RbCdF <sub>3</sub>	Cal.	GGA –PBE	4.500	53.36	4.92	+2.29
		GGA –WC	4.420	60.86	5.28	+0.47
		LDA	4.332	76.61	5.40	-1.52
	Exp. [7]		4.399			

D'après ces résultats, nous constatons que les paramètres de maille calculés sont en bon accord avec les données disponibles pour le composé étudié, particulièrement l'approximation WC-GGA donne des valeurs très proches de l'expérimental. Les valeurs obtenues par GGA-PBE sont sur estimées par rapport à celles de l'expérimental, par contre à l'approximation LDA. Pour les résultats obtenus par l'approximation WC-GGA on peut les considérer comme la médiane entre ces deux autres approximations.

### III.3.2. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

La théorie de bandes d'énergie des solides est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui la mène pour les classifier suivant le degré de remplissage des bandes d'énergies dans leur état fondamentale. Dans la figure III.3.4, nous avons tracé la structure de bandes suivant les points à hautes symétries dans la première zone de Brillouin en utilisant les approximations GGA-WC et mBJ dans le cadre de Tran et Blaha (TB) [6]. Nos résultats obtenus illustrent que la structure des bandes du  $\text{RbCdF}_3$  montre un gap d'énergie indirecte dans la direction M- $\Gamma$  avec une valeur de 6,77 (eV) par l'approximation TB-mBJ ce qui indique que ce matériau est un isolant, et de 3,07 (eV) par l'approximation WC-GGA ce qui indique un caractère typique d'un semi-conducteur.



**Figure III.3.4 :** La structure des bandes du composé  $\text{RbCdF}_3$  en utilisant : GGA-WC et TB-mBJ.

Afin de mieux comprendre la structure électronique de ce matériau étudié, nous avons complété les spectres de la structure de bandes électroniques par les diagrammes des densités d'états électroniques correspondantes. L'analyse des courbes des densités d'états partielles d'un matériau permet de connaître les états électroniques contribuant aux différents pics et sous-bande es de la densité d'états totale du matériau. Nous avons tracé les densités d'états totaux et partiels (TDOS et PDOS), et les résultats sont ornés sur la figure III.3.5.

D'après cette figure, le diagramme de DOS est constitué de trois régions nous avons les présenté dans le tableau III.3.2

Tableau III.3.2 : Localisation des gammes énergétiques et contributions des états pour  $RbCdF_3$ .

Régions	Intervalle et contribution des états (WC-GGA)		Intervalle et contribution des états (mBJ)	
1	De -7,9 à 7,6 eV	Principalement p-Rb	De -8,7 à -8,4 eV	Principalement p-Rb
2	De -6,4 à 0 eV	Hybridation d-Cd et p-F	De -5,9 à 4,1 eV	Principalement d-Cd
3	> 3,2 eV	Principalement d-Rb	De -3,9 à 0 eV	Hybridation d-Cd et p-F
4	-	-	> 6,8 eV	Principalement d-Rb

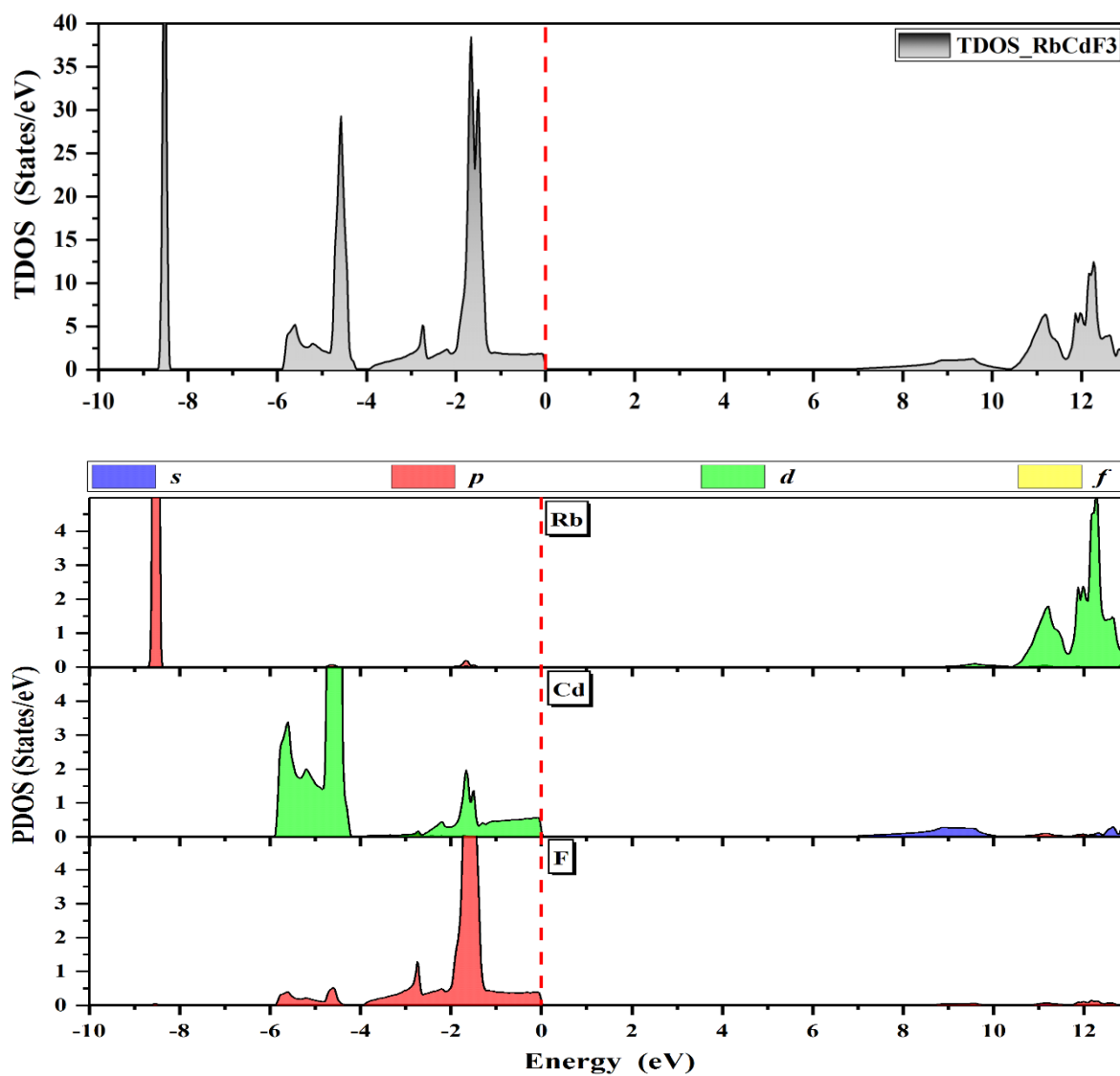
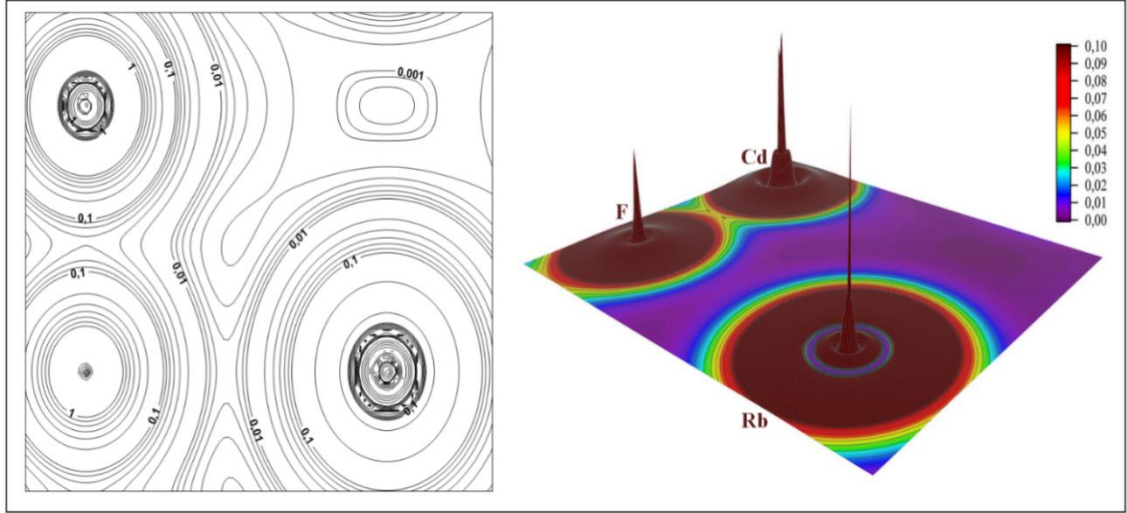


Figure III.3.5 : DOS total et Partielle du composé  $RbCdF_3$  obtenu par l'approche TB-mBJ

La densité électronique dans un plan contient les trois atomes Cd, F et Rb est présenté sur la Figure III.6. On remarque que la forme de la densité électronique entre les atomes F et Cd indiquant le caractère covalent de la liaison entre ces deux atomes, en revanche, la forme circulaire de la densité électronique autour de Rb indique la tendance ionique de la liaison de ces atomes.



**Figure III.3.6 :** La densité électronique du composé  $RbCdF_3$  obtenue par l'approche TB-mBJ

### III.3.3. Propriétés optiques

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons.

La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l'impulsion. Elle met en contribution une partie réelle et une autre imaginaire, donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (III.3)$$

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  est donnée par la relation suivante [10]:

$$\varepsilon_2 = \frac{2 \cdot e^2 \cdot \pi}{\Omega \cdot \varepsilon_0} \sum_{k,v,c} \left| \langle \psi_k^c | \hat{u} \times r | \psi_k^v \rangle \right|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E) \quad (III.4)$$

Où  $e$  est la charge électronique, et  $\psi_k^c, \psi_k^v$  sont les fonctions d'onde de la bande de conduction et la bande de valence à, respectivement. La partie réelle de la fonction diélectrique décrit par la relation Kramers-Kronig.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega) d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III.5})$$

On peut alors déduire les autres propriétés comme la réflectivité  $R(\omega)$ , l'absorption  $I(\omega)$ , la perte d'énergie (energy-loss)  $L(\omega)$  et l'indice de réfraction  $n(\omega)$  qui sont donnés par les relations suivantes [11] :

$$I(\omega) = 2.k.\omega / c \quad (\text{III.6})$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III.7})$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.8})$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (\text{III.9})$$

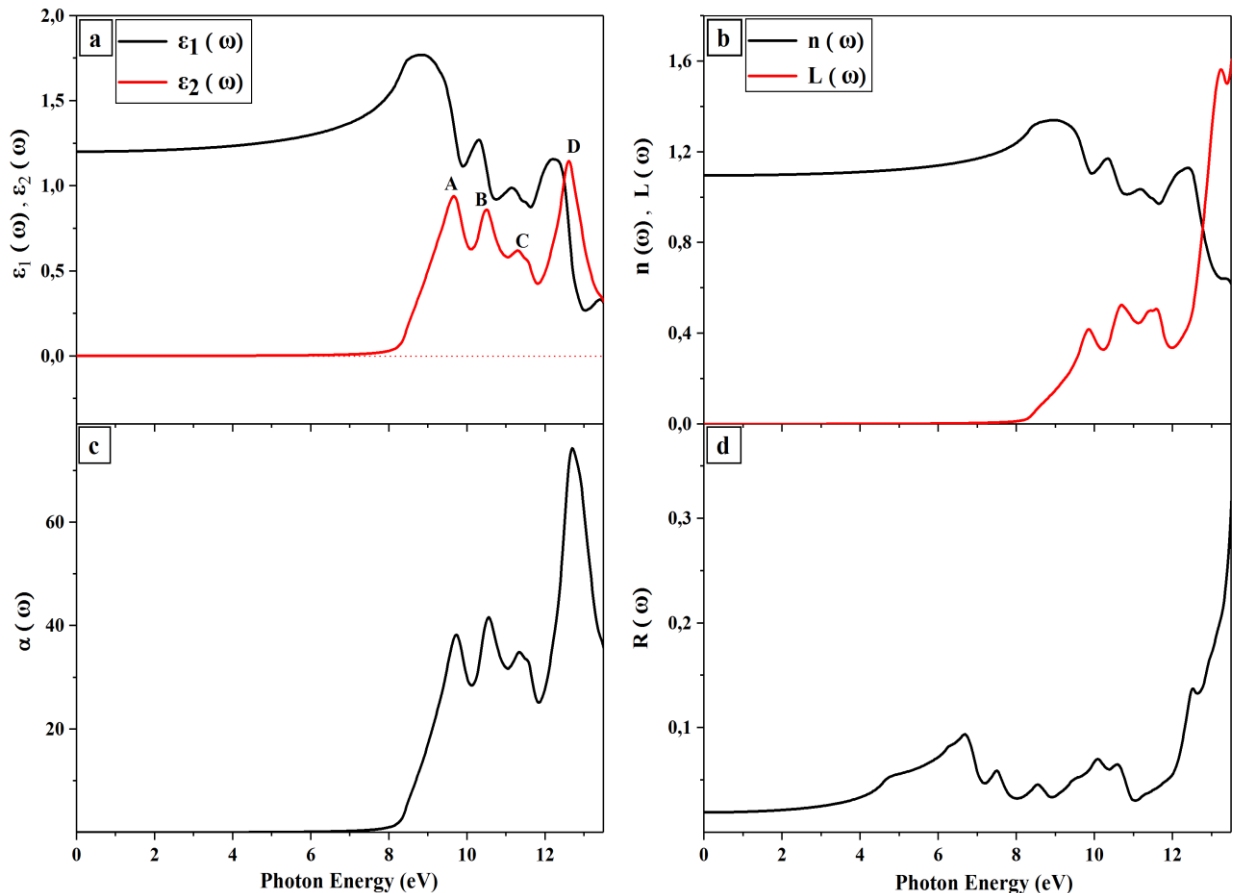
Où  $k(\omega)$  est le coefficient d'extinction donné par :

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (\text{III.10})$$

Les deux parties de la fonction diélectrique pour le matériau RbCdF<sub>3</sub> obtenus par l'approche TB-mBJ, sont représentées sur la Figure III.3.7.a. Dans la partie imaginaire, il y a quatre pics essentiels. Les deux premiers pics (A) se situent à 9,67 eV et (B) à 10,49 eV correspondent principalement au passage des états de valence Cd-d et F-p aux états de conduction Cd-s, les deux derniers sont situés à (C) 11,31 eV et D 12,61 eV sont dus à la transition des états de valence F-p aux états de conduction Rb-d avec une certaine contribution de la transition des états de valence Cd-d aux états de conduction Cd-s.

On note qu'un pic dans une partie imaginaire de la fonction diélectrique ne correspond pas à une seule transition inter-bandes car de nombreuses transitions électroniques directes et indirectes peuvent se produire avec une énergie correspondant au même pic. La limite de

fréquence nulle  $\epsilon_1(0)$  est la quantité la plus importante dans le spectre  $\epsilon_1(\omega)$ . Cette quantité fournit la constante diélectrique statique dans les limites de fréquence zéro. Il prend la valeur de 1,11. Les autres propriétés optiques telles que : le coefficient d'absorption, la réflectivité, la fonction de perte d'énergie et les indices de réfraction sont également présentés sur les Figure III.3.7. (a,b,c et d).



**Figure III.3.7 :** (a) La fonction diélectrique, (b) l'indice de réfraction et la perte d'énergie (c) absorption, (d) la réflectivité, en fonction de l'énergie du photon incident (eV)

On remarque que l'indice de réfraction augmente très longtemps jusqu'à 8 eV. La perte d'énergie électronique  $L(\omega)$  est un facteur important décrivant la perte d'énergie d'un électron rapide traversant un matériau. Il existe quatre pics situés à 9,8 eV, 10,9 eV, 11,7 eV et 13,2 eV, ces pics correspondent à la réduction brutale de la réflectivité. Sur la base des spectres d'absorption, les bords d'absorption sont situés à 7,9 eV (156,94 nm), indiquant ainsi que ce matériau est transparent jusqu'aux ultraviolets moyens, ce qui en fait un matériau potentiel pour plusieurs applications, tel que l'utilisation dans des dispositifs optiques et optoélectroniques fonctionnant dans cette gamme du spectre énergétique.

**III.3.4. Propriétés élastiques**

Dans cette étude, nous avons utilisé le modèle théorique de Thomas Charpin [12], implémenté dans le code WIEN2k pour calculer les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) de  $RbCdF_3$ . Ainsi, dans les systèmes cubiques, on distingue trois composantes indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , le calcul de ces derniers exige la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Les valeurs de ces constantes élastiques est obtenu par l'approximation GGA-WC les résultats de calcul sont présenter dans le tableau III.3.3.

**Tableau III.3.3 :** Les constantes élastiques  $C_{ij}(GPa)$  du matériau  $RbCdF_3$ .

		$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
<b>RbCdF<sub>3</sub></b>	<b>Calcul</b>	117.2	33.6	17.4
	<b>EXP. [16]</b>	109.6	37.3	20.4

On peut noter que les  $C_{ij}$  obtenus satisfaisant au critère de stabilité mécanique traditionnel dans les cristaux cubiques donné ci-dessous [13] :

$$(C_{11}-C_{12})>0; (C_{11}+2C_{12}) >0; C_{11}> 0; C_{44}> 0; C_{12}<B<C_{11} \tag{III.11}$$

Il peut être montré à partir de ce tableau que les résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux correspondants. La valeur élevée de  $C_{11}$  par rapport à  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , indique que ce matériau est plus résistive à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation par cisaillement. Et la valeur élevée de la constante élastique  $C_{11}$  reflète la liaison forte F-Cd selon les directions principales  $\langle 100 \rangle$ .

Le facteur d'anisotropie élastique  $A$ , qui donne une mesure de l'anisotropie de propagation de la vitesse d'onde dans un cristal, il est définit par [14] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \tag{III.12}$$

La valeur  $A \neq 1$ , indique une anisotropie élastique, Si  $A < 1$ , le cristal est plus rigide suivant les directions  $\langle 100 \rangle$ , tandis que pour  $A > 1$ , le cristal est plus rigide suivant les directions diagonales  $\langle 111 \rangle$ . Pour notre cas,  $A < 1$  ce qui signifie que les alliages sont plus rigides dans les directions  $\langle 111 \rangle$ . Les constantes élastiques sont liées aux paramètres macroscopiques. Le comportement élastique dans la phase polycristalline peut décrire par : Le module de

compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G_H$ , le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\sigma$ . Ces deux derniers sont exprimés en fonction de  $B$  et  $G_H$  par les relations [15] :

$$E = \frac{9BG_H}{3B+G_H} \quad (III.13)$$

$$\sigma = \frac{3B-2G_H}{2(3B+G_H)} \quad (III.14)$$

Le module de compressibilité  $B$ , mesure la résistance à la modification du volume dans les solides. Pour un système cubique, il est défini par l'équation suivante :

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (III.15)$$

et le module de cisaillement  $G_H$  est défini dans le voit de Reuss - Voigt - Hill [16-18] par :

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} ; \quad G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} ; \quad G_H = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (III.16)$$

Où les indices  $V$ ,  $R$  et  $H$  se réfèrent respectivement à Voigt, Reuss et Hill.

**Tableau III.3.4 :** Module compressibilité  $B$ (GPa), modules de cisaillements  $G_V$ ,  $G_R$  et  $G_H$  (GPa), module de young  $E$ (GPa), coefficient de poisson  $\sigma$ , facteur d'anisotropie  $A$  et le rapport  $B/G_H$ .

	$B$	$G_V$	$G_R$	$G_H$	$E$	$\sigma$	$A$	$B/G_H$
<b>RbCdF<sub>3</sub></b>	61.515	27.196	22.765	24.980	66.002	0.321	0.9732	2.461

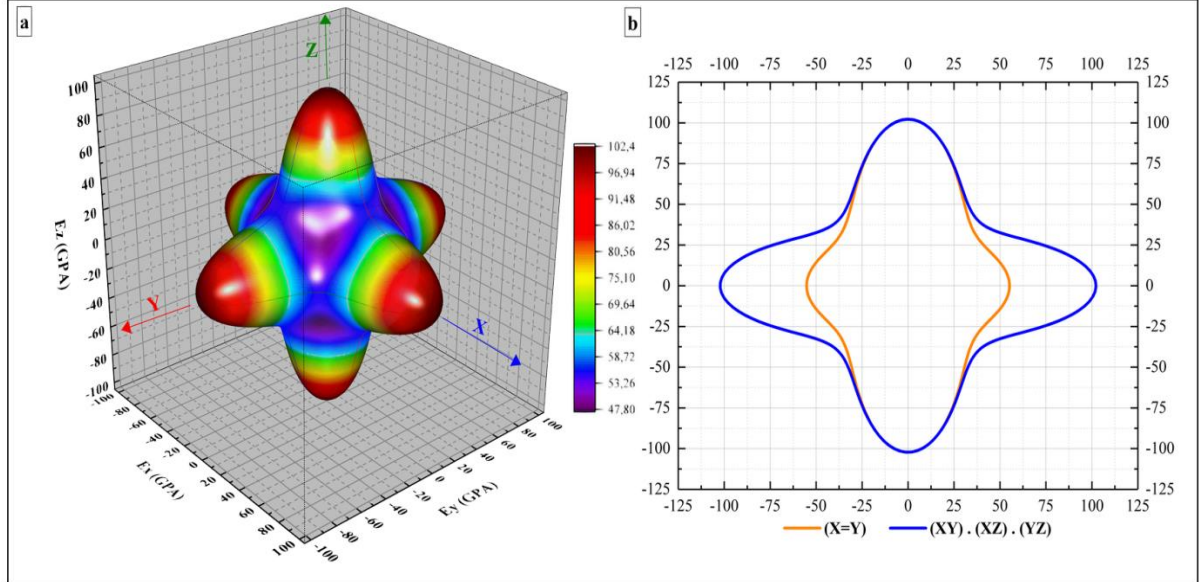
Le module de compressibilité  $B$  calculé à partir des constantes élastiques dans l'approximation WC-GGA est en bon accord avec celui obtenu à partir de la minimisation de l'énergie totale. Nous avons examiné la ductilité du RbCdF<sub>3</sub> en utilisant le rapport ( $B/G_H$ ), selon Pugh [19], si  $B/G_H > 1,75$ , le matériau a un comportement ductile.

Nous avons calculé la matrice des compliances élastique de RbCdF<sub>3</sub>,  $S_{ij}$  qui est l'inverse de la matrice élastique  $C_{ij}$  ( $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$ ). À partir de cette matrice, nous pouvons calculer les modules élastiques. Il est plus approprié de décrire l'anisotropie élastique du module d'Young avec un diagramme polaire sphérique, L'expression de la surface dans la représentation 3D du module de Young, pour les systèmes cubiques est donnée par [20] :

$$\frac{1}{E} = S_{11}-2(S_{11}-S_{12}-\frac{1}{2}S_{44})(l_1^2l_2^2 + l_2^2l_3^2 + l_3^2l_1^2) \quad (III.17)$$

$l_1$ ,  $l_2$  and  $l_3$  sont les cosinus directionnels par rapport aux axes x-, y- et z- .La représentation 3D et la section transversale du module de Young pour RbCdF<sub>3</sub> sont illustrées respectivement sur la

Figure III.3.8. Il est clair que le module de Young de ce composé montre une forte anisotropie. Puisque  $(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})$  est positif, la valeur du module de Young est un maximum dans les directions  $\langle 100 \rangle$ , ce qui implique que ce matériau est plus rigide dans cette direction.



**Figure III.3.8 :** Représentation 3D du module de Young ( $E$ ) et sa projection sur les plans  $(x=y)$ ,  $(xy)$ ,  $(xz)$  et  $(yz)$ .

La température de Debye ( $\Theta_D$ ) est un paramètre important qui détermine les propriétés thermodynamiques des matériaux. Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, les atomes du solide entrent progressivement en vibration jusqu'à à cette température. Celle-ci représente la température à laquelle les vibrations atteignent leur maximum de modes possibles.

En raison de sa relation avec de nombreuses constantes physiques, telles que la dilatation thermique, la chaleur spécifique et les constantes élastiques, et peut s'écrire sous la forme [21] :

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (III.18)$$

Où :  $h$  est la constante de Plank,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n$  est le nombre d'atomes par molécule,  $\rho$  est la densité de masse,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $M$  est la masse moléculaire. La vitesse moyenne du son  $v_m$  est donnée par les équations [22] :

$$v_l = \sqrt{\frac{(3B + 4G)}{3\rho}}; \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}; \quad v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (III.19)$$

Dans laquelle  $v_l$  et  $v_t$  sont respectivement les vitesses des ondes acoustiques longitudinale et transversale, Les valeurs calculées sont énumérées au tableau III.3.6.

**Tableau III.3.5 :** La densité  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>), La vitesse du son longitudinale  $v_l$  (m/s) transversale  $v_t$ (m/s) et moyenne  $v_m$  (m/s) et température de Debye  $\theta_D$  en (K) du matériau RbCdF<sub>3</sub>

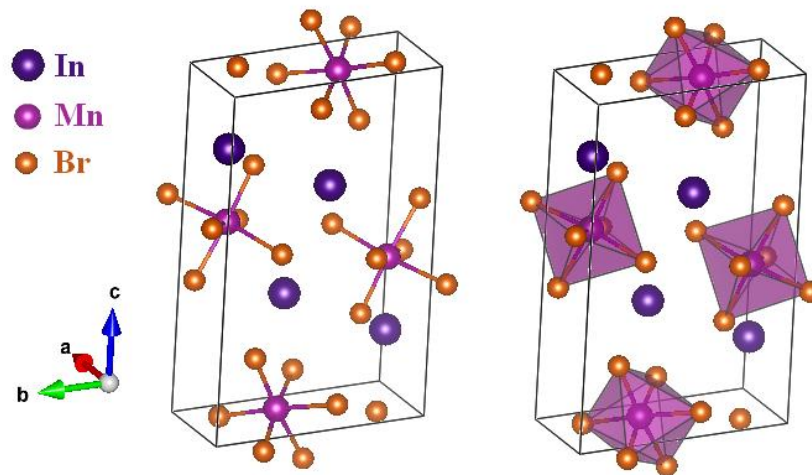
	$\rho$	$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\theta_D$
<b>RbCdF<sub>3</sub></b>	4.9	4397.72	2257.59	2528.52	271.06

On peut montrer à partir de ce tableau que la température de Debye est directement reliée aux constantes élastiques via la vitesse moyenne de l'onde élastique, les deux propriétés sont corrélées avec le rayon atomique, on note qu'il y a un ajustement proportionnel entre la vitesse du son, la température de Debye et le rayon atomique, la même observation a été rapportée pour le composé RbCdF<sub>3</sub> qui a également une température de Debye basse.

III.4. Le Pérovskite magnétique  $\text{InMnBr}_3$

La famille des pérovskites  $\text{AMnX}_3$  présente une variété de propriétés : Ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité, optoélectronique, supraconductivité, magnétorésistance géante et offrant une vaste gamme d'applications potentielles, surtout dans la spintronique [23-25]. Dans cette étude, on s'intéresse à l'étude propriétés structurale, électroniques et magnétiques du composé  $\text{InMnBr}_3$ .

Le matériau  $\text{InMnBr}_3$  qui appartient à la famille  $\text{AMnX}_3$  forme l'objet de ce partie, l'intérêt de ce matériau est largement dû à la coexistence de l'ordre ferromagnétique (ou AFM) et ferroélectriques. Son grand moment magnétique due aux éléments de Mn, élucide le caractère antiferromagnétique [26]. Il a synthétisé pour la première fois par Richard Dronskowsk en 1994 il cristallise dans système orthorhombique de groupe d'espace  $Pnma$  ( $N^\circ= 62$ ) à la température ambiante [27]. Les ions de l'indium sont entourés par des octaèdres de  $\text{MnBr}_6$ . Dans notre cas, l'atome de In est situé à la position du orthorhombique  $(0, 1/4, z)$ , l'atome Mn au centre du corps  $(0, 0, 1/4)$  et trois atomes Br au centre de la face les positions  $(0, 1/4, z)$  ;  $(1/4 y, 1/4)$  formant un octaèdre régulier comme le montre la figure III.4.1.



**Figure III.4.1 :** Représentation de la maille unitaire et les octaèdres du composé  $\text{InMnBr}_3$

Pour l'intégration on a utilisé une maille de  $8 \times 20 \times 5$  points-k dans la première zone de Brillouin. La configuration électronique des éléments de composé  $\text{InMnBr}_3$  et les rayons de muffin-tin illustrés dans le tableau III.1.

III.4.1 Les propriétés structurales

Nous avons effectué une optimisation structurale en minimisant l'énergie totale, cette dernière se réalise en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables « $V$ », « $c/a$ » et « $b/a$ ». Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction du volume. Nous avons effectué des optimisations structurales avec l'approximation WC-GGA sur la pérovskite pour trois états à la fois, l'état ou antiferromagnétiques (AFM1), (AFM2) et l'état ferromagnétique (FM). Les configurations de spin les états AFM1 et AFM2 adoptées sont représentées dans la figure III.4.2.

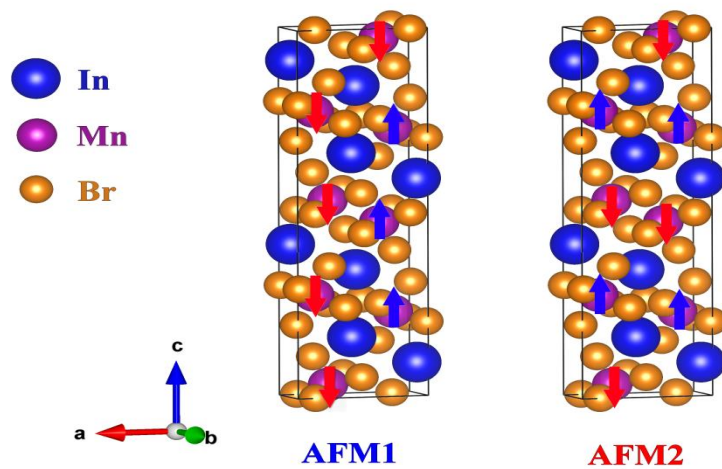


Figure III.4.2 : Représentation de la structure cristalline du  $\text{InMnBr}_3$  et leur configuration ferromagnétique, antiferromagnétiques AFM1 et AFM2.

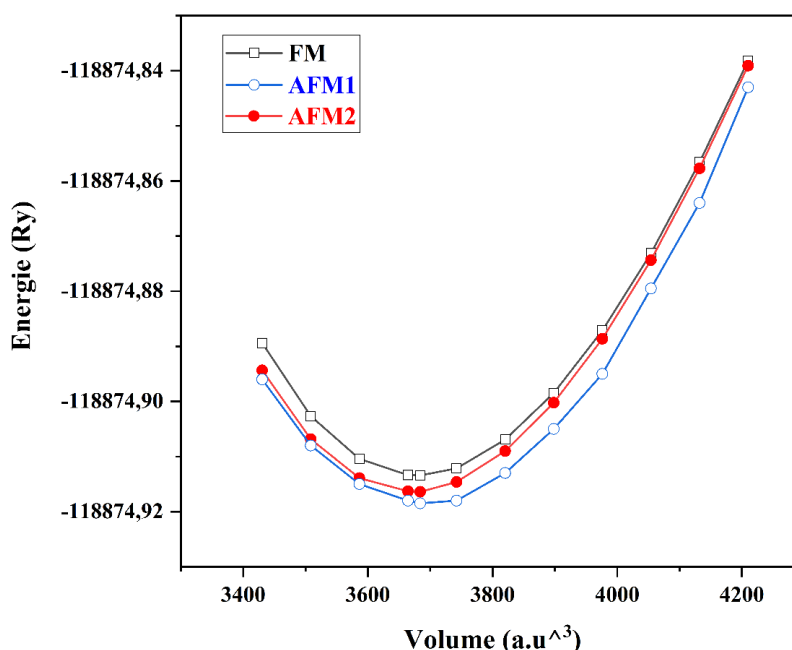
Les valeurs de la différence d'énergie entre les états FM, AFM1 et AFM2 sont aussi indiquées dans le tableau III.4.1.

Tableau III.4.1 : Les valeurs de l'énergie des états FM et AFM 1 et AFM2 et paramètres de maille et volume, obtenus par l'approximation WC-GGA

	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	Volume (Å°) <sup>3</sup>	Energie (eV)
Exp [27]	9.431	3.943	15.141	563.039	-
FM	9.343	3.891	14.989	544.904	-118874.913
AFM1	9.342	3.892	14.988	544.949	-118874.916
AFM2	9.342	3.892	14.988	544.949	-118874.719

La figure III.4.3 montre les variations des énergies totales pour les trois configurations FM et AFM1 et AFM2 en fonction du volume, de la maille élémentaire, pour  $\text{InMnBr}_3$ . D'après cette figure, on constate que la pérovskite adoptent un état antiferromagnétique (AFM1) vu que l'énergie correspondante est la plus basse contrairement à la phase antiferromagnétique (AFM2) et ferromagnétique (FM). Par conséquent, dans ce qui suit, nous allons déterminer les différentes propriétés de complexe dans la phase AFM1.

D'après ces résultats, on voit bien que la méthode GGA (FP-LAPW) sous-estime les paramètres a, b et c, c'est la sous-estimation de la WC- GGA du paramètre a, b et c, ce qui est contraire à la tendance générale de la GGA.



**Figure III.4.3 :** L'énergie totale en fonction du volume, antiferromagnétique (AFM1), antiferromagnétique (AFM2) et ferromagnétique (FM) du composé  $\text{InMnBr}_3$ .

### III.4.2. Les propriétés magnétiques

Nous avons calculé les moments magnétiques existant dans les atomes de manganèse et le moment magnétique total, et interstitiels, les résultats sont énumérés dans le tableau III.4.2, en utilisant l'approximation WC- GGA.

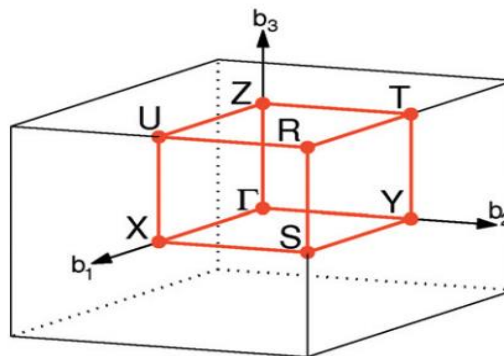
**Tableau III.4.2 :** Les valeurs des moments magnétiques total et local pour les états FM et AFM1 et AFM2.

Etat magnétique	$\mu_{\text{tot}}$	$\mu_{\text{Mn}}$
Exp <sup>(*)</sup> [27]	-	5.92
FM	20	4.14
AFM1	0	4.13
AFM2	0	4.14

(\*) Pour l'état magnétique dans l'étude expérimentale adoptée pour la comparaison est l'état antiferromagnétique. Selon cette étude le matériau présente un changement de phase en dessus de 15 K.

### III.4.3 Propriétés électroniques

La figure III.4.4 montre la zone de Brillouin liée à la structure orthorhombique, avec les points de haute symétrie utilisés sont ( $\Gamma$ -X-S-Y- $\Gamma$ -L-Z-U-R-T-Z) [8]. Nous avons utilisé de l'approximation TB-mBJ, pour calculer les structure de bandes des spins up et down associées à la configuration antiferromagnétique AFM1.



**Figure III.4.4 :** Zone de Brillouin pour le réseau orthorhombique.

D'après La figure III.4.5, on constate que le maximum de bandes de valence se trouve au point Z tandis que le minimum de bandes de conduction se trouve au point T, et par conséquent le composé InMnBr<sub>3</sub> possède un gap indirect (Z-T). Sa valeur énergétique vaut 1.39 eV.

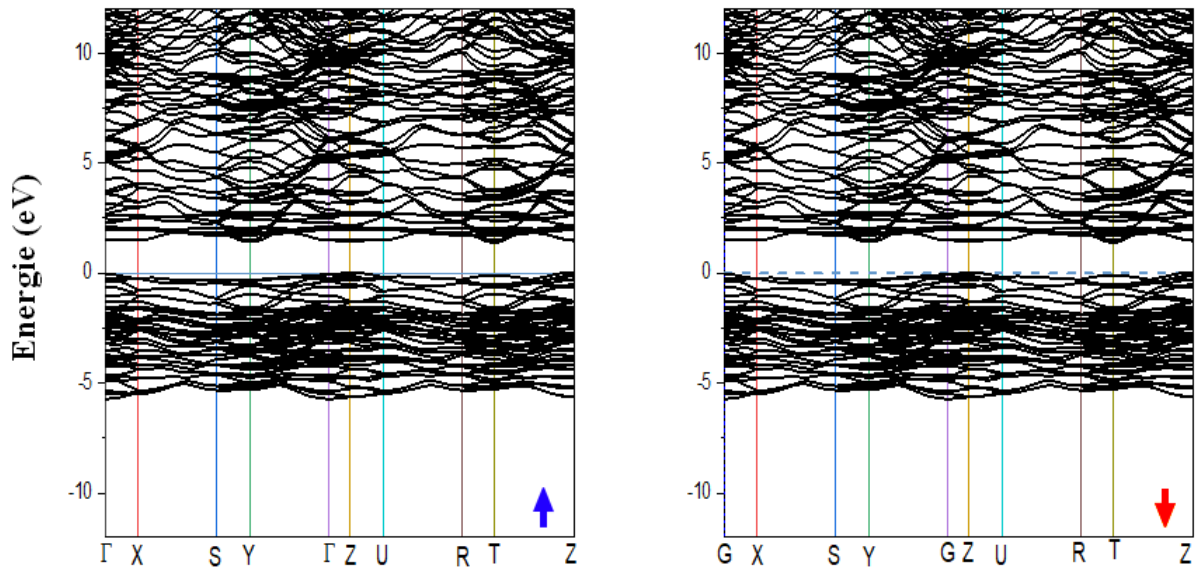


Figure III.4.5 : Structure de bande du composé  $InMnBr_3$  obtenue par TB-mBJ.

Dans le but d'identifier avec précision les états formant chaque bande nous avons tracé les densités TDOS et PDOS, les résultats sont représentés sur la figure (III.4.6) pour le composé  $InMnBr_3$  par l'approximation TB-mBJ perpétuellement. On peut remarquer que la bande de valences est confinée à une plage étendue de -5.85 à -0.185 et composés par l'hybridation des états 4-p de (Br) et 3-d de (Mn), avec une faible contribution des états 5-s de (In).

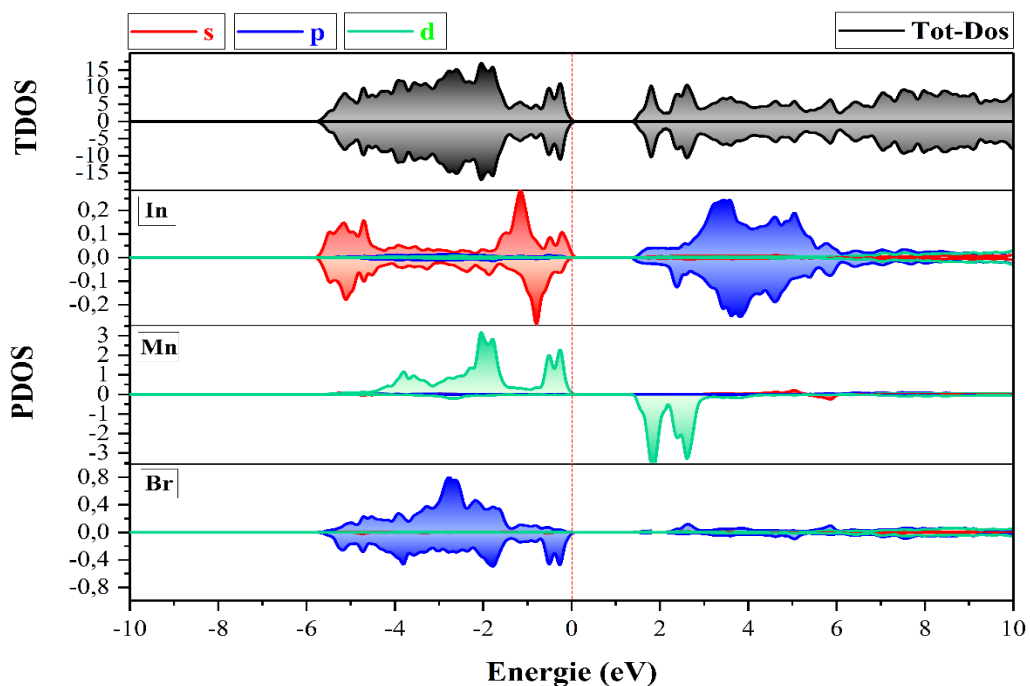
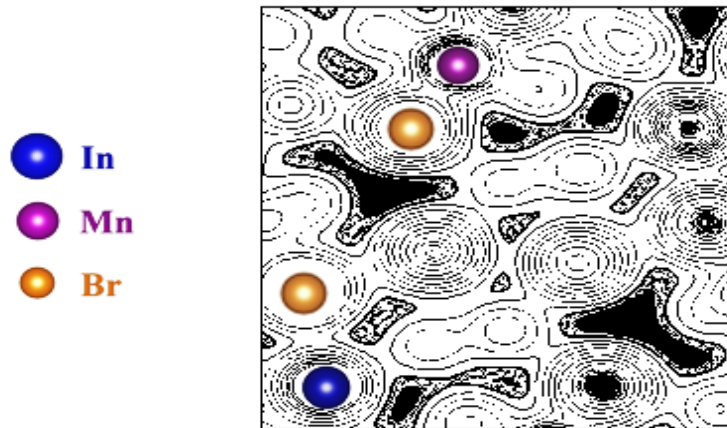


Figure III.4.6 : Densité d'états Totale et Partielle du composé  $InMnBr_3$  calculée par TB-mBJ dans la phase AFMI.

Pour donner une bonne description pour les liaisons chimiques dans  $\text{InMnBr}_3$ , nous avons calculé la densité de charge de notre matériau avec d'approximation TB-mBJ. La figure III.4.7 présente la répartition des charges (cartes ou contours de charge) avec le programme XCrysden pour la phase AFM1, elle montre une répartition de charge entre l'atome de In et l'atome Br ce qui indique la présence d'un double caractère ionique-covalent de la liaison In-Br. Le même constat est observé entre les atomes de Mn et Br. On signale que le caractère ionique dans la liaison In-Br est plus grand que celui dans la liaison Mn-Br.



**Figure III.4.7 :** *Densité des charges électroniques de la structure AFM1*

#### III.4.4. Les propriétés optiques

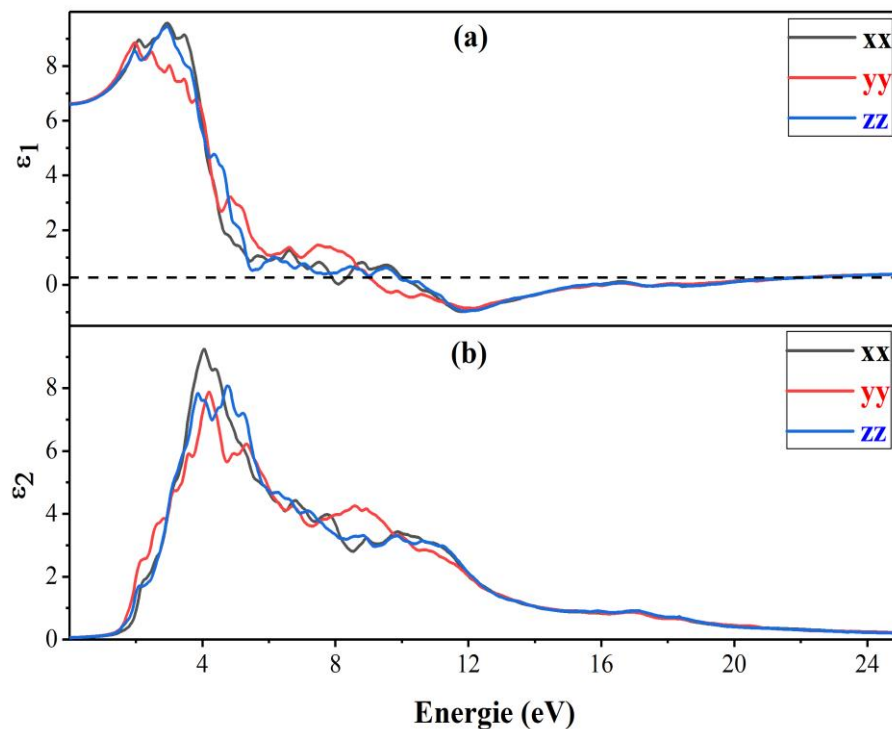
Le calcul des propriétés optiques doit se faire avec un maillage plus dense que celui utilisé pour le calcul des propriétés structurales et électroniques, alors il fallait utiliser un nombre de 120 points  $k$  dans la première zone de Brillouin. Les courbes de dispersion des propriétés optiques : la fonction diélectrique (partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  et partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$ ), la réflectivité  $R(\omega)$ , l'absorption  $I(\omega)$ , la perte d'énergie  $L(\omega)$  et les indices de réfraction  $n(\omega)$  le long des trois directions cristallographiques  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont présentées dans la figure III.4.8.

Les calculs du spectre électronique ont été effectués pour un rayonnement d'énergie dans l'intervalle 0 à 25 eV.

La partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  est représentée sur la Figure.III.4.8.a. Elle explique largement la polarisabilité électronique de ce matériau. Dans l'intervalle d'étude 0 à 25 eV, il y a la présence d'une région négative localisée entre 10 et 20.25 eV suivant les directions cristallographiques  $[100]$  et  $[001]$  ; et de 9 et 20.25 eV suivant la direction  $[010]$ . Ceci signifie qu'une partie de l'onde électromagnétique (onde évanescence) se propage à la surface de notre

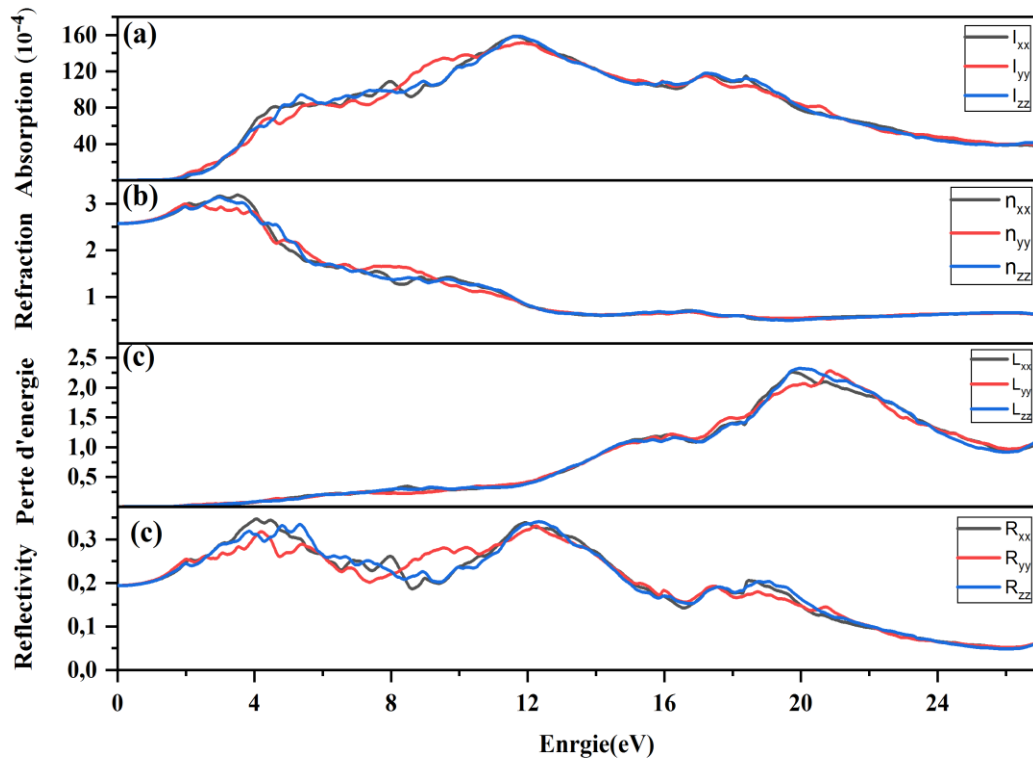
matériau, ce qui explique l'augmentation de la réflectivité dans cette gamme d'énergie. L'autre partie de cette onde électromagnétique se propage à l'intérieur du matériau.

La constante diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$ , obtenue à partir de la partie réelle a pour valeur 6.61 pour les trois directions cristallographiques, le long des axes (x, y, z). Ces résultats confirment clairement l'anisotropie des propriétés optiques. À partir de la limite de fréquence zéro, la constante diélectrique statique  $\epsilon(0)$  commence à décroître pour atteindre la valeur maximale de 1.96 eV pour la direction [010], et de 2.94 eV pour les directions [100] [001] respectivement.



**Figure III.4.8 :** La fonction diélectrique : (a) partie réelle (b) partie imaginaire, en fonction de l'énergie du photon incident.

La partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  (figure.III.4.8.b), est capable de nous informer sur le taux d'absorption de matériau InMnBr<sub>3</sub>. Le seuil d'énergie de la fonction diélectrique est à 1.35 eV. C'est exactement la valeur du gap de structure de bande calculée avec TB-MBJ. D'après cette figure, de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$ , il est clair qu'il existe de forts pics d'absorption dans l'intervalle d'énergie de 3-10.5 eV, ces pics reflètent certaines transitions entre différentes orbitales. Et on peut reconnaître que les pics autour de 3.6-5.7 eV sont principalement dus aux transitions des bandes de valence (Mn-d, Br-p) aux bandes de conduction (Mn-d, In-p).



**Figure III.4.9 :** Les propriétés optiques en fonction de l'énergie du photon incident (eV): (a) absorption  $I$ , (b) l'indice de réfraction  $n$ , (c) la perte d'énergie  $L$ , et (d) la réflectivité  $R$ .

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  enregistre ses valeurs maximales  $158.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  à 11.66 eV pour les directions cristallographiques [100] et [001] ; et  $155 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  à 11.9 eV pour la direction [010]. On a pu constater aussi que notre matériau est totalement transparent dans la gamme 0 à 1.35 eV, ne peut pas absorber la lumière en dessous des valeurs du gap de bande d'énergie aux long des 3 axes .Alors qu'au-delà de cette valeur, son absorption croît rapidement. On peut conclure que notre matériau est hautement absorbant dans la gamme ultraviolet (Vacuum UV), peut être utilisé dans les détecteurs comme spectrophotomètre ultraviolet spécialement dans la technologie spatiale.

L'indice de réfraction calculé  $n(\omega)$  dans la plage d'énergie 0-25 eV est représenté sur la figure III.4.9.b. D'après cette figure l'indice de réfraction statique  $n(0)$  est de 2.57 pour les trois directions cristallographiques. L'indice de réfraction maximum se trouve dans la transition indirecte de la bande de valence à la bande de conduction. Après cette valeur de crête, l'indice de réfraction diminue par rapport aux énergies plus élevées, ceci est dû au fait que les photons de plus haute énergie sont absorbés par le matériau et que ce dernier devient progressivement opaque.

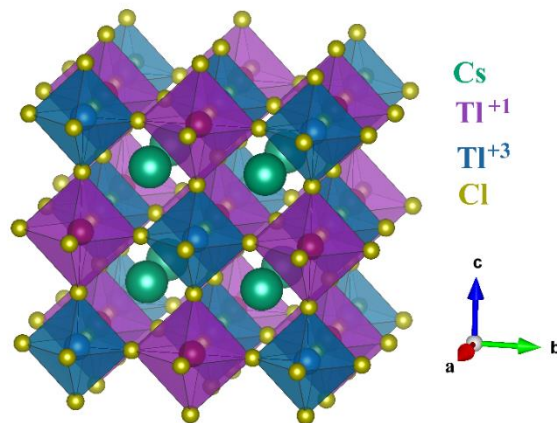
La fonction de perte d'énergie  $L(\omega)$  est représentée sur la Figure.III.4.9.c, il est évident à partir de la figure que pour un photon ayant une énergie inférieure à la bande interdite d'un matériau, aucune perte d'énergie ne se produit, ce qui signifie qu'aucune dispersion ne se produit. On observe dans la gamme d'énergie 18.4-23.5 eV que la perte d'énergie est maximale, où il y a deux pics à 19.8 eV suivant les directions cristallographiques [100] et [001], et 20.85 eV suivant la direction [010]. Ces pics dans le spectre de perte d'énergie correspondent à la résonance du plasma.

Le coefficient de réflectivité  $R(\omega)$  représenté sur la figure III.9.d, la valeur de réflectivité à fréquence zéro est de 20 % pour les trois directions cristallographiques. Les valeurs de réflectivité maximales sont d'environ 34.6, 34.05 et 32,7% ce qui se produit à 4.12 eV pour [100], 5.37 eV, 12.23 eV pour [010] et [001] respectivement. Fait intéressant, la forte réflectivité est entre 11.5 et 13.5 eV

### III.5. Le Double pérovskite CsTlCl<sub>3</sub>

Les études expérimentales disponibles du composé CsTlCl<sub>3</sub> ont révélé que Tl était disproportionné en Tl<sup>+</sup> (Tl c'est un ion avec plus de charge que nous identifions comme correspondant à l'état d'oxydation formel +1) et Tl<sup>3+</sup> (Tl c'est un ion avec moins de charge que nous identifions comme correspondant à l'état d'oxydation formel +3), Cette valence mixte en fait une double pérovskite Cs<sub>2</sub>Tl<sup>+1</sup>Tl<sup>+3</sup>X<sub>6</sub> [28]. En jugeant par les études précédentes, nous avons effectué les calculs avec une structure avec une distorsion du mode respiratoire sans inclinaison (groupes d'espace Fm $\bar{3}$ m (225) [29]. Le but de cette partie est d'étudier les propriétés structurales et électroniques de composé synthétisé CsTlCl<sub>3</sub>.

La cellule unitaire de nos composés, qui contient dix atomes, se cristallise dans le groupe d'espace de structure cubique, décrite par  $a = b = c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Les positions des atomes Cs, Tl et Cl sont : (0.25, 0.25, 0.25), (0, 0, 0), (0.5, 0, 0) et  $(\pm u, 0, 0)$  respectivement. En utilisant le programme de visualisation 3D VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*)[30], nous avons illustré sur la Figure III.5.1. La structure cubique de CsTlCl<sub>3</sub> et la structure cristalline avec les octaèdres joint dans ce matériau.



**Figure III.5.1 :** Représentation de la structure cristalline de CsTlCl<sub>3</sub>.

Le réseau réciproque associé à la structure de type pérovskite idéale est cubique à face centrée. Sa maille élémentaire qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure III-5.2

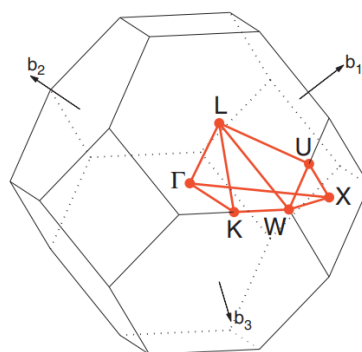


Figure III.5.2 : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique  $Fm-3m$ .

### III.5.1. Propriétés structurales

La figure III.5.3, Ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé  $RbCdF_3$ , par l'utilisation de l'approximation GGA-PBE comme potentiel d'échange et de corrélation. Exceptionnellement, le résultat de la constante cristalline est inférieur à la valeur expérimentale, ce qui est considéré comme une déviation par rapport à la tendance habituelle.

Tableau III.5.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé  $CsTiCl_3$  obtenue par l'approximation GGA-PBE.

Composé	Méthode	$a_0$ [Å]	B [GPa]	B'	$\Delta a/a$ (%)
CsTiCl <sub>3</sub>	Calcul.	10.61	19.60	4.87	-1.94
	Exp. [28]	10.82	-	-	-

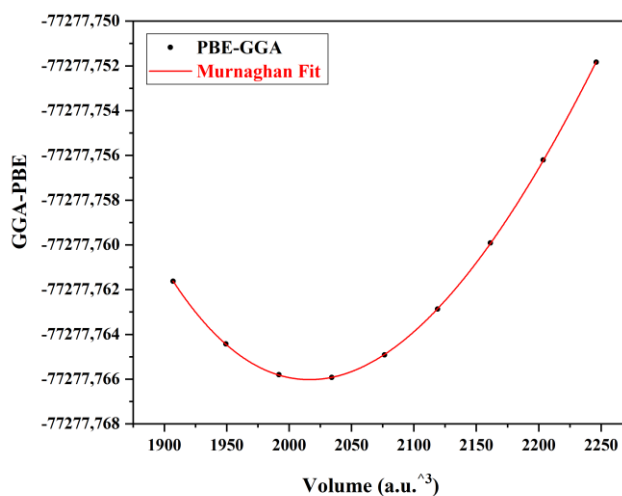
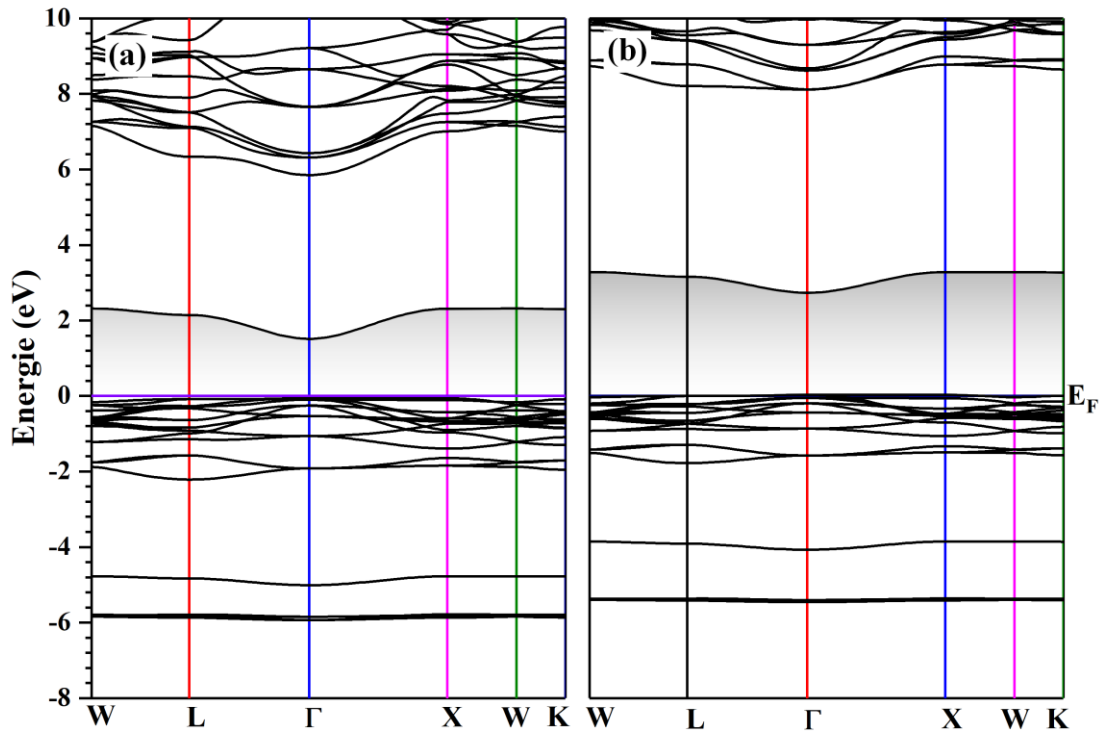


Figure III.5.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé  $CsTiCl_3$  obtenue par l'approximation (GGA-PBE).

### III.5.2 Propriétés électroniques

D'après la Figure III.5.4 on constate que le maximum de bandes de valence se trouve au point  $\Gamma$  tandis que le minimum de bandes de conduction se trouve au point  $\Gamma$ , et par conséquent le composé  $\text{CsTiCl}_3$  possède un gap direct dans le point gamma ( $\Gamma$ ). Sa valeur énergétique a été calculée à l'aide de l'approximation GGA-PBE et TB-mBJ elle vaut 1.91 eV et 2.73 respectivement.



**Figure III.5.4 :** Structure de bande du composé  $\text{CsTiCl}_3$  obtenue par l'approximation (a) GGA-PBE. (b) TB-mBJ

Nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de composé  $\text{CsTiCl}_3$  à l'aide d'approximation TB-mBJ (Figure III.5.5). On peut remarquer que les états de valences sont divisés en quatre régions.

- La 1ère région qui se situe dans l'intervalle  $[-5.46, -5.25]$  eV : est composé des états 5-p de (Cs).
- La 2ème région de l'intervalle  $[-4.2, -3.93]$  eV : est composés des états 3-s de (Cl) et 6-s de (Ti).
- La 3ème région de l'intervalle  $[-2, -1.4]$  eV : est composés des états 3-p de (Cl) et les états 5-d de (Ti).

- La quatrième région est de l'intervalle  $[-1.15, 0]$  eV : est composés d'une hybridation des états 3-p de (Cl) et les états 5-d de (Tl).

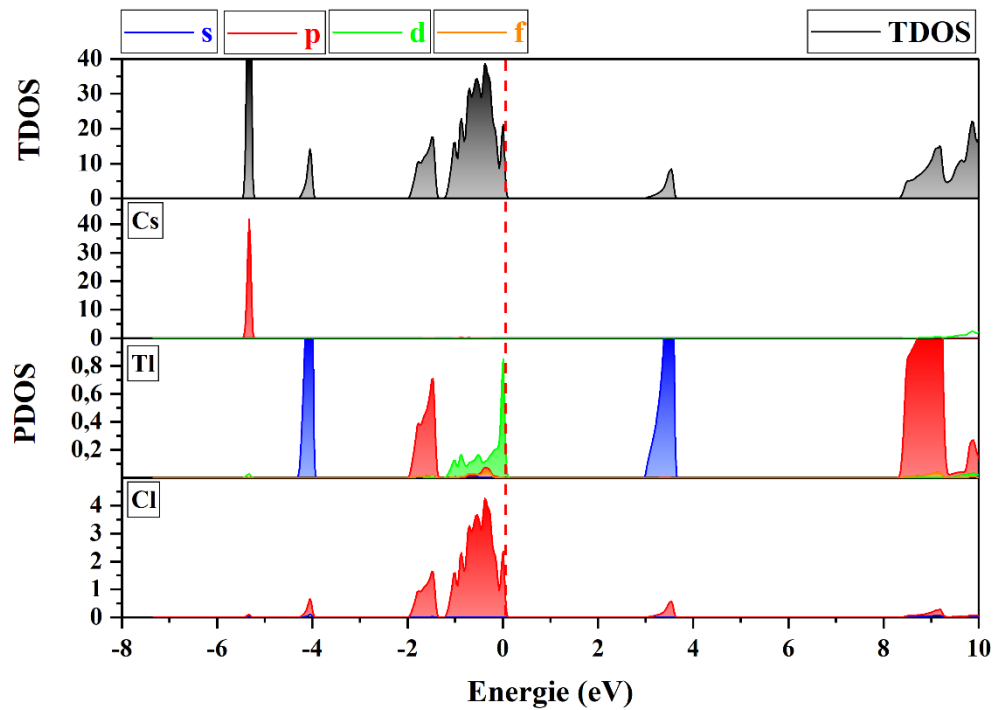


Figure III.5.5 : Densité d'états Totale et Partielle du composé CsTlCl<sub>3</sub> calculée par TB-mBJ

### III.6. L'antipérovskite $\text{Ca}_3\text{AsP}$

L'étude des antipérovskites est devenue un axe de recherche attirant et croissant, à cause que peu de cette classe de composés ont été synthétisés. Ces composés sont technologiquement très importants en raison de leur grande stabilité et dureté, ce qui les rend utiles pour les environnements à haute température et pour les applications comme outils de coupe et les revêtements durs [31-33]. Les propriétés remarquables de ces matériaux et ses diverses applications technologiques font un domaine de recherche vivant, fertile et attirant des chercheurs chimistes et physiciens. La figure III.6.1 présente la structure cristalline du composé  $\text{Ca}_3\text{AsP}$ , l'atome métallique **P** occupe la position de l'anion de la structure idéale de pérovskite, alors que les atomes **Ca** occupent les positions octaédriques  $\text{PCa}_6$  et l'atome **As** occupé les sommets du cube [34].

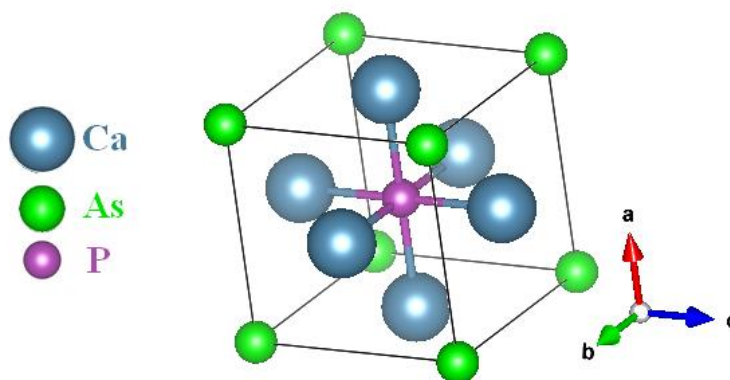


Figure III.6.1 : Structure cristalline du composé  $\text{Ca}_3\text{AsP}$

Le réseau réciproque associé à la structure de type pérovskite idéale est cubique simple. Le tableau III.5.1 présente la configuration électronique des atomes individuels et les rayons de muffin-tin utilisés.

#### III.6.1. Propriétés structurales

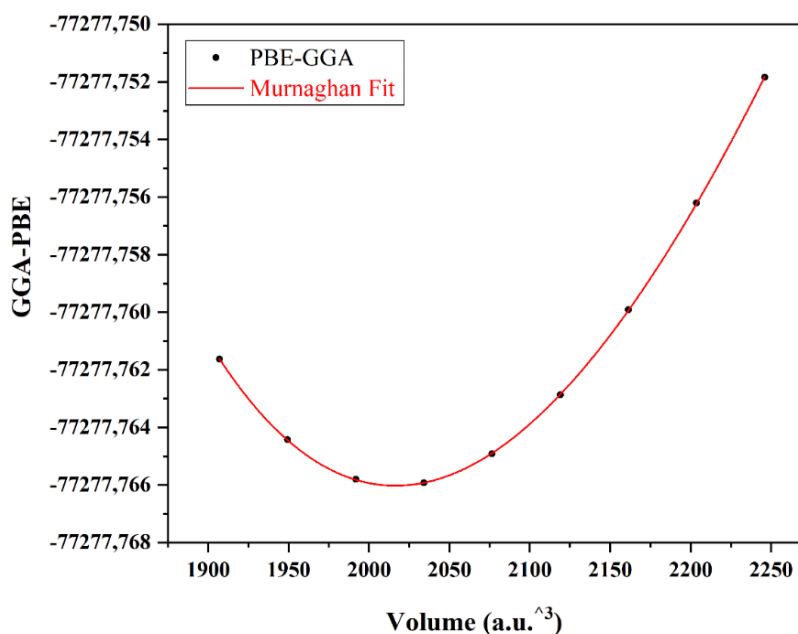
La figure III.6.2, Ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé  $\text{Ca}_3\text{AsP}$ , par l'utilisation de l'approximation GGA-PBE comme potentiel d'échange et de corrélation. D'après les résultats dans le tableau III.6.1, nous constatons que les paramètres de maille calculés avec l'approximation PBE-GGA sont en bon

accord avec les données théoriques disponibles pour ce composé, qui donne des valeurs très proches.

**Tableau III.6.1 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé  $Ca_3AsP$  obtenue par l'approximation GGA-PBE.

	Méthode	$a_0$ [Å]	B [Gpa]	B'	E (Ry)
Ca <sub>3</sub> AsP	PBE-GGA	5.342	38.78	4.07	-9289.109930
	Autre[a]	5.340	-	-	-

a = [33] : GGA-PBE (PP)



**Figure III.6.2 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé  $Ca_3AsP$  obtenue par l'approximation (GGA-PBE).

### III.6.2. Propriétés électroniques avec et sans interaction spin-orbite (SOC)

En mécanique quantique, l'interaction spin-orbite aussi appelée (couplage spin-orbite) qualifie toute interaction entre le spin d'une particule et son mouvement. Le premier et le plus connu des exemples de cette interaction est la production de décalages dans les niveaux d'énergie électroniques, en raison de l'interaction entre le spin de l'électron et le champ électrique nucléaire dans lequel il se meut. Un effet similaire, dû à la relation entre moment angulaire et la force nucléaire forte, se produit pour les mouvements des protons et neutrons dans le noyau atomique, conduisant à un décalage dans leurs niveaux d'énergie dans le modèle en

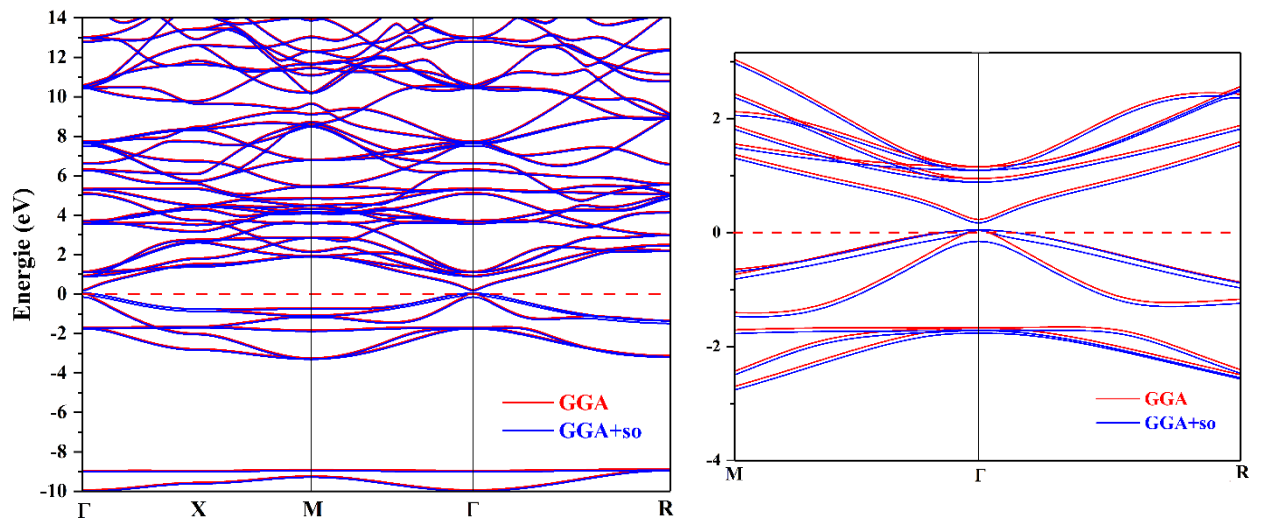
couches du noyau. En spintronique, les effets spin-orbite pour les électrons dans les semi-conducteurs et autres matériaux sont étudiés et exploités technologiquement.

La structure des bandes du matériau  $\text{Ca}_3\text{AsP}$  montre un gap direct dans le point  $\Gamma$  avec une valeur de 0.453 (eV) selon l'approximation GGA-PBE et un gap de 1.165 (eV) calculé par l'approximation TB-mBJ, ce qui indique que ce matériau est un semi-conducteur. En présence de l'interaction SOC, le gap a diminué de 13.02 % et 5.06 % par rapport aux approximations GGA-PBE et TB-mBJ sans SOC, respectivement. Un autre effet de l'interaction spin-orbite, c'est le phénomène de *splitting* autour des points de haute symétrie  $\Gamma$  et X.

**Tableau III.6.2 :** Energie de gap du matériau  $\text{Ca}_3\text{AsP}$  avec GGA-PBE et TB-mBJ et en présence de SOC.

	$E_g$ (eV) [PBE-GGA]	$E_g$ (eV) [PBE-GGA SOC]	$E_g$ (eV) [TB-mBJ]	$E_g$ (eV) [TB-mBJ+SOC]
<b>Notre calcul</b>	0.453	0.394	1.165	1.106
<b>Autre étude[b]</b>	0.150	0.09	/	/

**a = [34] :** GGA-PBE (PP)



**Figure III.6.3 :** Structure de bande du composé  $\text{Ca}_3\text{AsP}$  obtenue par l'approximation GGA-PBE sans et avec l'effet du spin-orbite-coupling

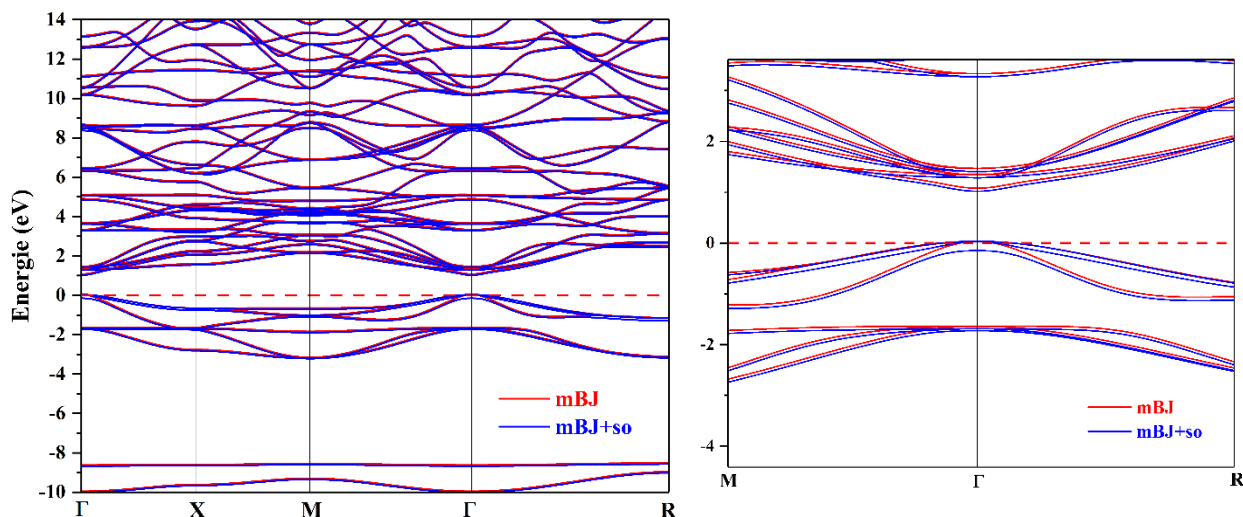


Figure III.6.4 : Structure de bande du composé  $\text{Ca}_3\text{AsP}$  obtenue par l'approche TB-mBJ sans et avec l'effet du spin-orbite-coupling

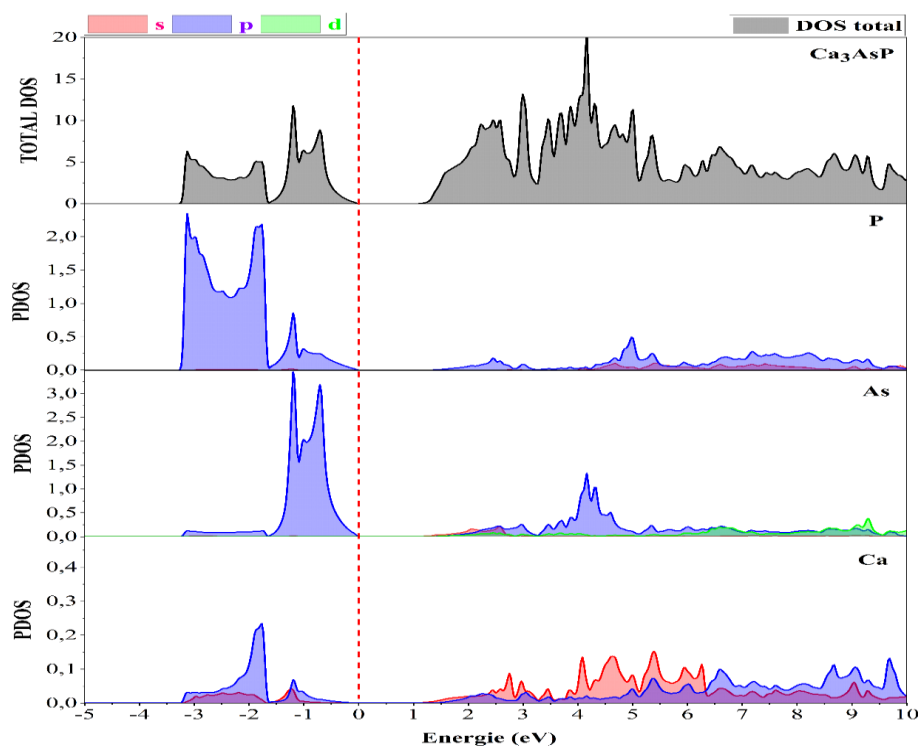


Figure III.6.5 : Densité d'états Totale et Partielle du composé  $\text{Ca}_3\text{AsP}$  calculée par TB-mBJ+SOC

### III.6.3 L'effet de pression sur les propriétés structurales et électroniques

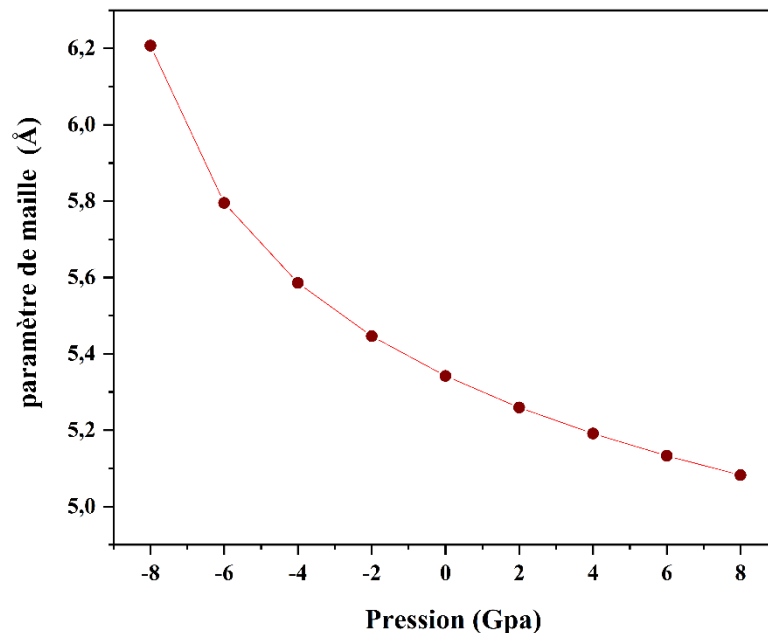
L'étude des matériaux sous effet de pression hydrostatique est un sujet très important et plus attractif. Le phénomène le plus important qui se produit sous effet d'une pression appliquée est le changement soudain dans l'arrangement des atomes dans le cristal, par exemple la

transition de phase structurale. La pression élevée peut engendrer une réduction dans le volume de maille élémentaire et par conséquent provoque des changes énormes dans la liaison interatomique.

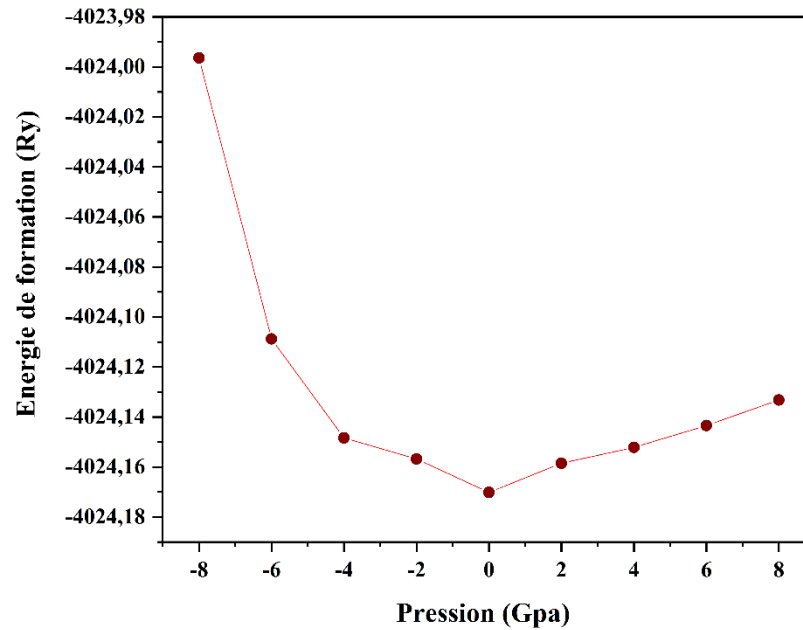
Dans le but d'étudier l'effet de la pression sur les propriétés électroniques de notre matériau, nous avons effectué des calculs FP-LAPW sur des différents volumes (dépression-pressions). Notons que les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation GGA-PBE. La variation du paramètre de maille en fonction de la pression hydrostatique est donnée par l'expression suivante [9] :

$$P(V) = \frac{B}{B'} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (\text{III.20})$$

Où  $B$  est le module de compressibilité,  $B'$  sa première dérivé,  $V$  est le volume sous pression de pression et  $V_0$  le volume à la pression nulle. Nous avons également évoqué dans le présent travail l'étude des propriétés structurales et électroniques sous l'effet de la pression hydrostatique dans la gamme (-8 – 8 GPa) pour le matériau  $\text{Ca}_3\text{AsP}$ . Les figures (III.6.6), présente la variation du paramètre de maille en fonction de la pression, et nous calculons l'énergie de formation correspondante pour chaque volume  $V$ , figure (III.6.7).

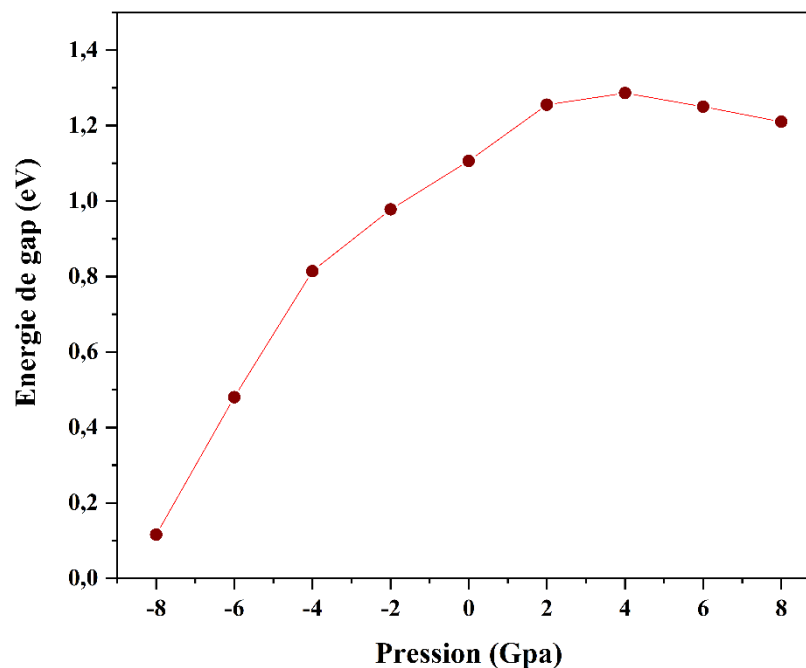


**Figure III.6.6 :** Variation du paramètre de maille en fonction de pression TB-mBJ+SOC



**Figure III.6.7 :** Variation d'énergie de formation en fonction de pression TB-mBJ+SOC

La figure III.6.8 représente la variation d'énergie de gap en fonction de la pression, on remarque que les valeurs du gap diminuent quasi-linéairement sur toute la gamme de pression de -8 à 0 GPa. En revanche, les valeurs d'énergie de gap s'accroissent avec l'accroissement de la pression appliquée dans l'intervalle (0-4 GPa), ces valeurs d'énergie diminuent après la valeur 4 GPa. La déviation du gap direct peut être justifié qu'il y un changement de phase possible pour ce matériau à pression égale 4 GPa.



**Figure III.6.8 :** Variation de l'énergie de gap en fonction de pression TB-mBJ+SOC.

**III.4. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons effectué une série de calculs basée sur DFT en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k, avec les approximations GGA dans le cadre des travaux de Perdew-Burke-ErnzerhofWu-Cohen. Ainsi, nous avons adopté TB-mBJ comme potentiel d'échange pour déterminer notamment les propriétés électroniques des différents types des matériaux pérovskites qui sont  $\text{RbCdF}_3$ ,  $\text{InMnBr}_3$ ,  $\text{CsTiCl}_3$  et  $\text{Ca}_3\text{AsP}$ .

Pour clore ce chapitre et ainsi synthétiser l'ensemble des conclusions des quatre parties qui en découlent, revenons-y brièvement.

- En premier lieu et d'après l'étude structurale ; les résultats de nos calculs concernant les paramètres de maille calculées sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques. Ce qui reflète la fiabilité des calculs *ab initio* et montre aussi la performance du code de calcul Wien2k
- L'étude des propriétés électroniques, et à travers la structure de bande, montrent le matériau fluoro-pérovskite à base de cadmium  $\text{RbCdF}_3$  a un large gap. La densité d'état électronique DOS et la densité électronique calculées montrent l'existence du caractère covalente-ionique dans les liaisons Rb-F et Cd-F.
- Les résultats des propriétés magnétiques dans le matériau  $\text{InMnBr}_3$  montrent un grand moment magnétiques de  $20\mu_B$  par maille et  $4,14 \mu_B$  par l'atome de manganèse pour la phase antiferromagnétique de type AFM1, ces valeurs du moment magnétique résultent essentiellement et directement aux ions de manganèse  $\text{Mn}^{+3}$ .
- L'étude des propriétés électroniques de la double pérovskite  $\text{CsTiCl}_3$  et l'antipérovskite  $\text{Ca}_3\text{AsP}$  montrent que les deux matériaux sont des semi-conducteurs avec un gap de 2.73 eV et 1.03 respectivement.
- L'application de l'effet spin-orbite coupling sur les propriétés électroniques du matériau  $\text{Ca}_3\text{AsP}$  montre un décalage dans la relation de dispersion par présence de magnétisation, et à travers les cônes de Dirac ce matériau est un candidat d'être un isolant topologique.

**Références**

- [1] P. Blaha, et al, Wien2k, T.U. Wien, Editor. Vienna, (2001).
- [2] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, (1981).
- [3] Z. Wu and R. E. Cohen, More Accurate generalized gradient approximation for solids, Physical Review B, 73 (23) 235116, (2006).
- [4] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77-3865, (1996).
- [5] A.D. Becke and E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101, (2006).
- [6] F. Tran, P. Blah, Phy. Rev. Lett, 124 (2009).
- [7] M. Rousseau, J. Y. Gesland, J. Julliard and J. Nouet, Phys. Rev. B, 12, 1579- 1579, (1975).
- [8] Setyawan, Wahyu, and Stefano Curtarolo. "High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools." Computational materials science 49.2: 299-312, (2010).
- [9] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390, (1944).
- [10] Q-J. Liu, Z-T. Liu, L-P. Feng, Comp. Materials. Sci. 47, 1016, (2010).
- [11] S. Saha, T. P. Sinha, Phys. Rev. B. 62, 8828, (2000).
- [12] T. Charpin, A package for calculating elastic tensors of cubic phases using Wien laboratory of geometrics', F-75252, Paris, France (2001).
- [13] J. Wang, S. Yip, R. Phillpot and D. Wolf, Crystal instabilities at finite strain, Physical Review Letters, 71 (25) 4182, (1993).
- [14] M. Born, On the stability of crystal lattices, Proc, Cambridge Philos, Soc, 36, 160-172, (1940).
- [15] O.L Anderson, Phys, Chem, Solids, 24, 909, (1963).
- [16] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, B.G. Taubner, Leipzig, (1928).
- [17] A. Reuss, and Z. Angew, Math, Mech, 9, 49-58, (1929).
- [18] R. Hill, Proc, Phys, Soc, A, 65, 349-354, (1952).
- [19] S.F. Pugh, Phil. Mag, 45, 823-843, (1954).
- [20] J.F. Nye, Properties of Crystals, Oxford University Press, New York, (1985).
- [21] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic constants and measurements, M.C Graw Hill, New York, (1973).
- [22] O.L Anderson, Phys, Chem, Solids, 24, 909, (1963).
- [23] Fedorova, Natalya S., et al. "Relationship between crystal structure and multiferroic orders in orthorhombic perovskite manganites." Physical Review Materials 2.10: 104414, (2018).
- [24] Hill, Nicola A., and Karin M. Rabe. "First-principles investigation of ferromagnetism and ferroelectricity in bismuth manganite." Physical Review B 59.13: 8759, (1999).

- [25] Filippetti, Alessio, and Nicola A. Hill. "First principles study of structural, electronic and magnetic interplay in Ferro-electromagnetic yttrium manganite." *Journal of magnetism and magnetic materials* 236.1-2: 176-189, (2001).
- [26] Fedorova, Natalya S., et al. "Biquadratic and ring exchange interactions in orthorhombic perovskite manganites." *Physical Review B* 91.16: 165122, (2015).
- [27] Dronskowski, Richard. "InFeBr<sub>3</sub> and InMnBr<sub>3</sub>: Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Properties, and Electronic Structure." *Inorganic Chemistry* 33.25: 5927-5933, (1994).
- [28] Retuerto, Maria, et al. "Synthesis and properties of charge-ordered thallium halide perovskites, CsTl<sup>+</sup><sub>0.5</sub>Tl<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>X<sub>3</sub> (X=F, Cl): Theoretical precursors for superconductivity" *Chemistry of Materials* 25.20: 4071-4079, (2013).
- [29] Schoop, Leslie M., et al. "Lone pair effect, structural distortions, and potential for superconductivity in Tl perovskites." *Inorganic chemistry* 52.9: 5479-5483, (2013).
- [30] Momma, Koichi. "Visualization for Electronic and Structural Analysis." (2019).
- [31] Chern, Ming Y., D. A. Vennos, and F. J. DiSalvo. "Synthesis, structure, and properties of anti-perovskite nitrides Ca<sub>3</sub>MN, M= P, As, Sb, Bi, Ge, Sn, and Pb." *Journal of Solid State Chemistry* 96.2: 415-425, (1992).
- [32] Iqbal, Samad, et al. "Electronic and Optical Properties of Ca<sub>3</sub>MN (M= Ge, Sn, Pb, P, As, Sb and Bi) Antiperovskite Compounds. *Journal of Electronic Materials* 45.8: 4188-4196, (2016).
- [33] Goh, Wen Fong, and Warren E. Pickett. "Survey of the class of isovalent antiperovskite alkaline-earth pnictide compounds." *Physical Review B* 97.3: 035202, (2018).
- [34] Goh, Wen Fong, and Warren E. Pickett. "Topological nature of the class of antiperovskite alkaline earth-pnictide compounds." (2016).

## CHAPITRE IV

### *Prédiction du paramètre de maille des pérovskites cubiques*

**IV.1. Introduction**

La connaissance détaillée des corrélations entre les différentes propriétés fondamentales intrinsèques (telles que les rayons atomiques et ionique) constitutifs à l'intérieur de la pérovskite est la clé de cette compréhension. La prédiction du paramètre de maille cubique ou pseudo-cubique des matériaux pérovskites est importante en partie pour leur utilisation théoriquement dans l'investigation des propriétés physique de ces composées, et suggérer-les pour différentes applications technologiques. Aussi pour ouvrir la voie à l'étude des matériaux pérovskites non synthétisés auparavant.

Quelques modèles empiriques ont été établis qui peut prévoir la constante de réseau des pérovskites en faisant recours aux propriétés atomiques de leurs éléments constitutifs.

Dans cette partie nous présentons, un bref historique sur les modèles qui sont utilisés récemment pour la prédiction de paramètre de maille des pérovskites cubiques. Ensuite, un petit aperçu sur la méthode de régression linéaire (MLR). Après, les résultats liés à un modèle développé à base de ce dernier, et une comparaison entre les valeurs expérimentales et prédites.

**IV.2. Modèles de prédiction du paramètre de maille des pérovskites cubiques**

En 2002, Ye et Chenzhou ont déduit que [1], le paramètre de maille (en Angstrom) des pérovskites oxydes idéaux  $ABO_3$  peut être linéairement corrélé avec quelques paramètres atomiques comme donnant l'équation :

$$a_{pred} = 0,3166 \cdot r_A + 1,422 \cdot r_B - 0,1708 \cdot X_A + 0,0562 \cdot X_B - 0,0066 \cdot (Z_B - Z_A) + 2,706 \quad (IV.1)$$

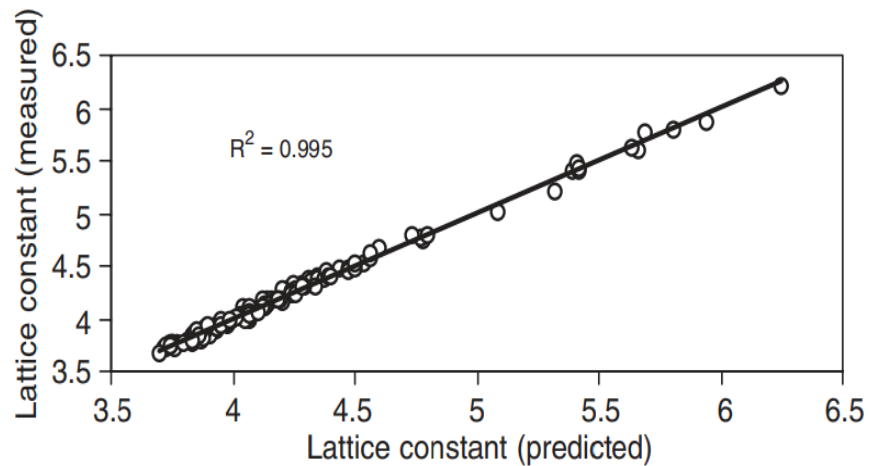
Où  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $X_A$ ,  $X_B$ ,  $Z_A$  et  $Z_B$  sont les rayons ioniques, l'électronégativité et le nombre atomique de  $A$  et  $B$ , respectivement. Ce modèle a donné une erreur moyenne égale à 1,07 %

Après, Jiang et son équipe [2], ont prévu le paramètre de maille des pérovskites cubiques en employant les rayons ioniques (cationiques et anioniques). Ils ont proposé un modèle empirique pour la prédiction de la constante de réseau de nouveaux composés à partir du rayon des ions, et basé sur le facteur de tolérance ( $t$ ) qui présenté par Goldschmidt [3]. Selon eux, ce dernier est déterminé par la relation suivante :

$$a_{pred} = 1,8836 \cdot (r_B - r_X) + 1,4898 \cdot \left[ \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \right] - 1,2062 \quad (IV.2)$$

Là où  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$  sont les rayons ioniques de A, de B et de  $X_3$  ( $X = O, F, Cl, Br$  et  $I$ ) respectivement. Ils ont appliqué ce model sur un total de 132 pérovskites idéales et leur constante de réseau sont collectées à partir de diverses références, ce sont :

77 oxydes, 43 fluorures, 8 chlorures, 3 bromures et 1 iodure. Ils ont trouvé que l'erreur moyenne est de 0,655 % avec un coefficient de régression  $R^2 = 0,995$ . Figure IV.1.



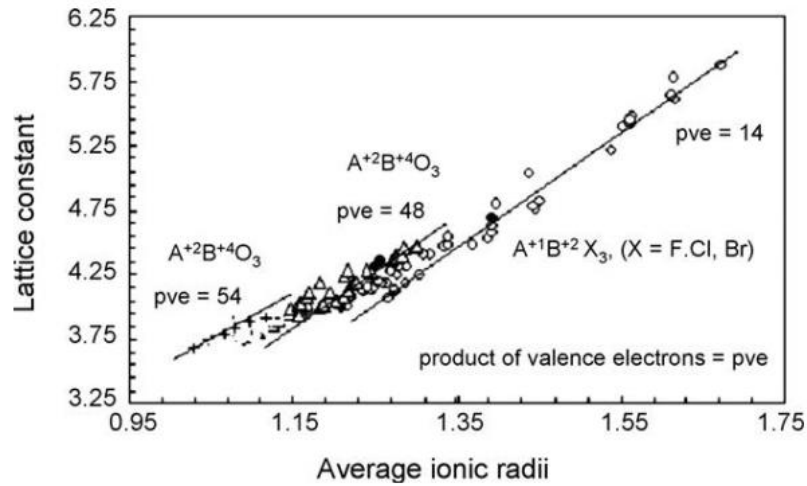
**Figure IV.1 :** Comparaison entre les paramètres des mailles mesurées et prédites selon le modèle de Jiang pour 132 pérovskites idéales de type  $ABX_3$  en ( $\text{Å}$ ) [2]

En 2007, A.S. Verma et V.K. Jindal [4], ont rapporté, qu'y a une relation entre les rayons ioniques et le produit du nombre des électrons de valence et le paramètre de maille d'une structure pérovskite. Ils ont suggéré une formule simple pour déterminer ce dernier, définie comme :

$$a_{pred} = K.(V_A.V_B.V_X)^S \cdot r_{av} \quad (IV.3)$$

Où  $V_A$ ,  $V_B$  et  $V_X$  sont les électroniques de valence de A, B et X respectivement, K et S sont des constantes, ont pour valeurs pour les solides pérovskites cubiques 2.45 et 0.09 respectivement,  $r_{av}$  est le rayon ionique moyen (en  $\text{Å}$ ) obtenu par :

$$r_{av} = \frac{(r_A + r_B + r_X)}{3} \quad (IV.4)$$



**Figure IV.2 :** Comparaison entre les paramètres des mailles mesurées en fonction de rayon ionique moyen pour 132 pérovskites idéales de type  $ABX_3$  en  $(\text{Å})$  [4]

Le produit des électrons de valence est 14 pour les pérovskites halogénures  $A^{1+}B^{2+}X_3$ , 30 pour des pérovskites oxydes ayant l'état de valence  $A^{1+}B^{5+}O_3$ , 48 pour  $A^{2+}B^{4+}O_3$  et 54 pour  $A^{3+}B^{3+}O_3$ . Le paramètre des mailles évaluées dans ce travail s'écarte de 0,1 à 11 % des données expérimentales.

Dans la même année, Ubic [5] a publié un modèle empirique basé sur les rayons ioniques destinés à prédire les paramètres de maille des pérovskites cubiques/pseudo-cubiques  $ABX_3$ . Le modèle Ubic peut être présenté sous la forme d'équation (IV.4), où :  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$  sont les rayons ioniques pour les ions A, B et X, respectivement ; u, v et w sont les paramètres empiriques.

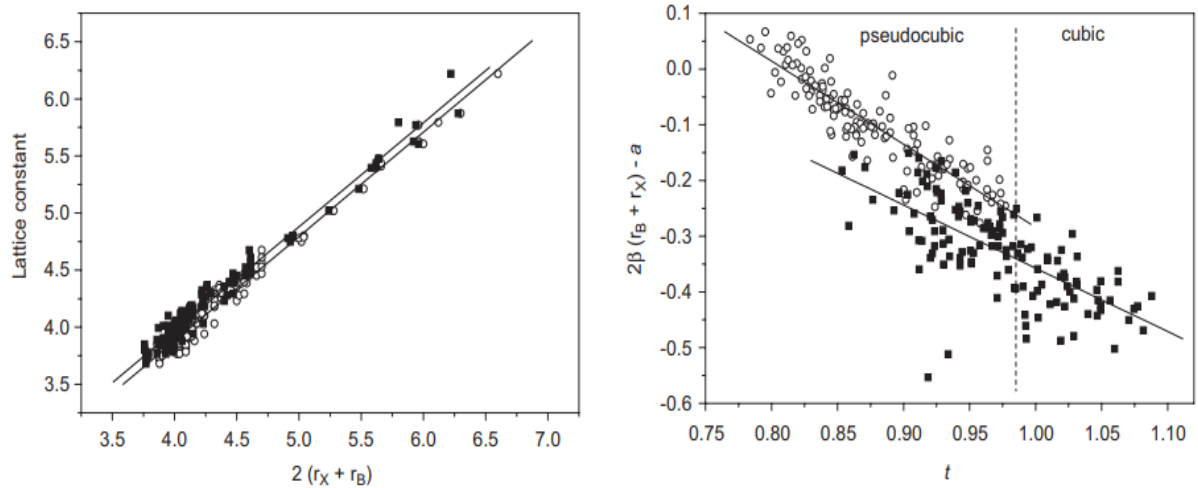
$$a_{pred} = u.(r_A + r_X) + v.(r_B + r_X) + w \quad (IV.5)$$

L'erreur relative moyenne de ce modèle est 0,62 %, avec :

$$u = 0,49533, v = 1,2856 \text{ et } w = 0,06742$$

Après, Moreira et Dias ont ajouté une correction à l'équation de Jiang [6], en effet ils ont basé sur le changement des paramètres de (fit) entre le terme  $2.(r_B+r_X)$ ,  $1,8836.(r_B - r_X)$  et le facteur de tolérance (t) Figure IV.2. Ce nouveau fit donner la relation suivante :

$$a_{pred} = 1,8218.(r_B - r_X) + 1,1359 \cdot \left[ \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \right] - 0,7785 \quad (IV.6)$$



**Figure IV.3 :** Comparaison entre les paramètres des mailles mesurées en fonction de facteur de tolérance et  $2(r_A+r_B)$  pour 132 pérovskites idéales de type  $ABX_3$  en  $(A^\circ)$  [6]

Suivant cette relation, quand on l'applique sur les 132 pérovskites qui sont proposés par Jiang on trouve que l'erreur moyenne est de 0,64 %

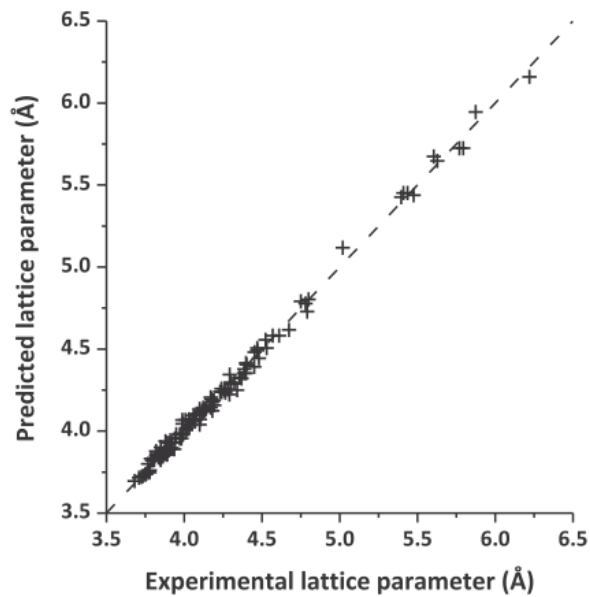
**V.Sidey en 2019 [7]**, basé sur les différents modèles précédents de Jiang et Ubic, a été constaté que l'existence de fortes corrélations linéaires entre les paramètres de maille des pérovskites cubiques/pseudo-cubiques  $ABX_3$  et les rayons ioniques à travers la somme de ces derniers.

Il a basé dans son travail sur les valeurs des rayons ioniques Shannon et Prewitt [8], qui proposent des valeurs qui semblent le mieux correspondant à la taille réelle des ions dans les cristaux et qui prennent en compte la coordinance des ions. Il a utilisé l'analyse par la méthode de régression linéaire (MLR) [9,10]. Selon cette méthode, il a développé l'équation suivante :

$$a_{pred} = X.r_A + Y.r_B + Z.r_X \tag{IV.7}$$

$$a_{pred} = 0,50437.r_A + 1,3030.r_B + 1,81251.r_X \tag{IV.8}$$

Lorsqu'il a appliqué ce modèle basé des données recueillies par Jiang et al (132 composés). Il obtenu une erreur relative moyenne est de 0,639 %.



**Figure IV.4 :** Comparaison des paramètres de maille expérimentaux et prédits pour les pérovskites cubiques/pseudo-cubiques  $ABX_3$ . [7]

### IV.3. Méthodologie

L'analyse descriptive des données repose sur une démarche en plusieurs étapes. On définit tout d'abord les caractéristiques des variables prises une à une, puis on observe les liens qui les caractérisent pour finir par l'observation des structures multiples liant plusieurs variables. On distingue alors deux familles principales, la première consiste à observer les liens unissant une variable avec plusieurs autres ( $1 \rightarrow n$ ), la seconde considère simultanément les structures multiples liant différentes variables ( $n \rightarrow n$ , analyse factorielle).

L'analyse par régression linéaire multiple est une des solutions qui existe pour observer les liens entre une variable quantitative dépendante et  $n$  variables quantitatives indépendantes.

Dans cette partie, on cherche à modéliser la relation entre plus de 2 variables quantitatives. Selon le modèle de Sidey (la corrélation entre les paramètres des mailles et la somme des rayons ioniques) et basant sur la méthode de régression linéaire multiple avec un modèle de forme suivante :

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^p \beta_j x_j + \varepsilon \quad (\text{IV.9})$$

Où :

- $Y$  est la variable à expliquer (à valeurs dans  $\mathbb{R}$ ).
- $x_0, x_1, \dots, x_p$  sont les variables explicatives (à valeurs dans  $\mathbb{R}$ ).
- $\varepsilon$  est le terme d'erreur aléatoire du modèle.
- $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_p$  sont les paramètres à estimer.

Pour  $n$  observations, on peut écrire le modèle de régression linéaire multiple sous la forme :

$$y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^p \beta_j x_{ij} + \varepsilon_i \quad ; \text{ Pour } i = 1, \dots, n \quad (\text{IV.10})$$

Dans ce travail, on suppose que :  $\varepsilon_i$  est une variable aléatoire, non observée,  $x_{ij}$  est observé et non aléatoire,  $y_i$  est observé et aléatoire.

On peut écrire en forme matriciel l'équation (IV.10) de la manière suivante :

$$Y = X\beta + \varepsilon \quad (\text{IV.11})$$

Où :

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix}, X = \begin{pmatrix} 1 & x_{11} & \cdots & x_{1p} \\ 1 & x_{21} & \cdots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & x_{n1} & \cdots & x_{np} \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_p \end{pmatrix}, \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{pmatrix} \quad (\text{IV.12})$$

Avec :

$y$  désigne le vecteur à expliquer de taille  $n$ .

$x$  la matrice explicative de taille  $(P + 1) \times n$  et  $\varepsilon$  le vecteur d'erreurs de taille  $n$ .

Il est important de bien faire la différence entre l'expression :  $E(y_i) = \beta_0 + \sum_{j=1}^p \beta_j x_{ij}$  qui désigne l'espérance d'une variable aléatoire scalaire, et l'expression  $E(y) = X.\beta$  qui désigne l'espérance d'une variable aléatoire vectorielle : on obtient dans un cas un scalaire, dans l'autre cas un vecteur de  $\mathbb{R}^n$ .

Pour estimer  $\beta = \beta_0, \beta_1, \dots, \beta_p$  on peut utiliser la méthode des moindres carrés qui ne nécessite pas d'hypothèse supplémentaire sur la distribution de  $\varepsilon_i$ . L'estimation de  $\beta$  par les

moindres carrés effectuée quand on cherche  $\hat{\beta} \in \mathbb{R}^{p+1}$  qui minimise la somme des erreurs quadratiques.

$$\varepsilon_i^2 = (y_i - \beta_0 - \beta_{i1} - \dots - \beta_p x_{ip})^2 \quad (\text{IV.13})$$

On doit donc résoudre le problème d'optimisation par la relation suivante :

$$\hat{\beta} = \arg \min_{\beta \in \mathbb{R}^{p+1}} \sum_{i=1}^n [y_i - (\beta_0 + \sum_{j=1}^p \beta_j x_{ij})]^2 \quad (\text{IV.14})$$

Donc le problème d'optimisation est :

$$\min_{\beta \in \mathbb{R}^{p+1}} F(\beta) \quad (\text{IV.15})$$

Avec :  $F(\beta) = \sum_{i=1}^n [y_i - (\beta_0 + \sum_{j=1}^p \beta_j x_{ij})]^2$  est le minimum est atteint pour :

$$\frac{\partial F(\beta)}{\partial \beta} = 0. \quad (\text{IV.16})$$

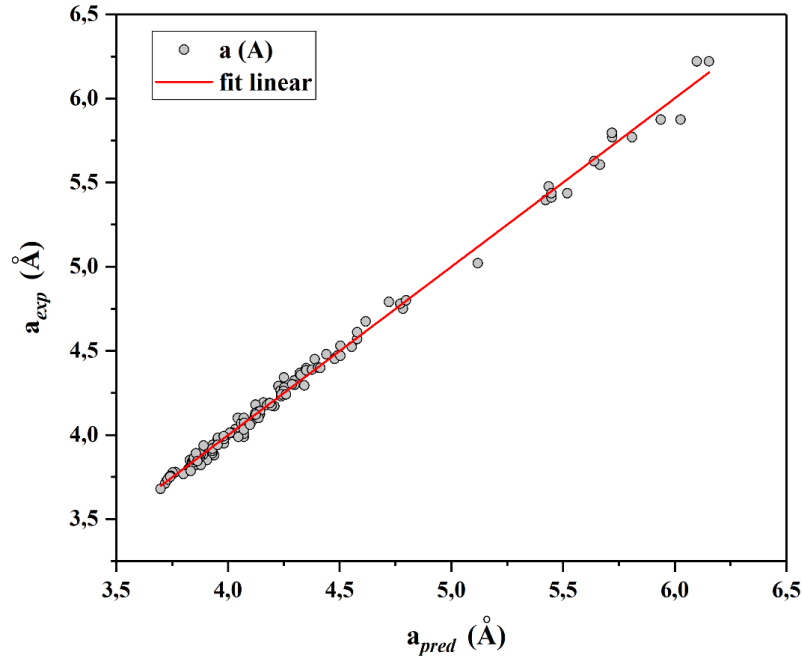
#### IV.4. Résultats

Dans ce chapitre, en utilisant la méthode MLR pour effectuer les calculs avec une matrice de taille (800x4). Nous avons collecté les paramètres de maille expérimentale en référant à différentes bases de données disponibles [11-13]. Nous avons trouvé que la formule prédictive du paramètre de maille des pérovskites cubique et pseudocubique à écrire comme suivant :

$$a_{pred} = 0,51.r_A + 1,28.r_B + 1,81.r_X + 0,015 \quad (\text{IV.17})$$

Nous avons appliqué l'équation (IV.17) sur (132) matériaux pérovskites proposée par Jiang et par l'utilisation des rayons ioniques de Shannon et Prewitt. Annexe (B).Tableau.1.

La figure IV.5 présente une comparaison entre les paramètres de mailles expérimentaux ( $a_{exp}$ ) et nos résultats ( $a_{pred}$ ) Nous avons trouvé que l'erreur moyenne est de 0,635 % avec un coefficient de régression  $R^2 = 0,995$ .



**Figure IV.5 :** Comparaison des paramètres de maille expérimentaux et prédits pour les pérovskites cubiques/pseudo-cubiques  $ABX_3$ .

Nous avons partagé cette base de données des matériaux pérovskites selon l'anion (X), 77 oxydes, 43 fluorures, 8 chlorures, 3 bromures et 1 iodure. Nous l'avons donc recalculé par la méthode (MLR) pour chaque groupe des matériaux basé sur l'anion ( $X = O, F, Cl, Br$  et  $I$ ), pour que l'équation (IV.17) soit devenue comme suivant :

$$a_{pred} = 0,51 \cdot r_A + 1,28 \cdot r_B + 1,81 \cdot r_X + \varepsilon \quad (IV.18)$$

A travers les valeurs de l'erreur relative illustré dans le tableau (IV.2), nous avons remarqué qu'il y a une corrélation entre le rayon ionique des anions  $r_X$  et le terme  $\varepsilon$ .

**Tableau. IV.2 :** l'erreur moyenne en fonction de  $\varepsilon$ , calculé par l'eq (IV.18)

	$r_O$	$r_F$	$r_{Cl}$	$r_{Br}$	$r_I$
$\varepsilon$	0.02	0.015	-0.01	0.065	0,08
$\frac{\Delta a}{a}$ (%)	0.628	0.451	0.578	0.789	0

A travers de ce travail et ces résultats, nous avons développé une base de données basée sur les autres modèles précédents et ce nouveau modèle. Où nous l'avons développé sous la forme d'un site web, avec la validation de toutes les conditions de stabilité des pérovskites. Annexe (C) Figure IV.6.

### III.5. Conclusion

Nous avons développé un modèle de prédiction de paramètre de maille des pérovskites cubiques et pseudo-cubiques  $ABX_3$  basées sur différents rayons ioniques par la méthode de régression linéaire multi variables (MLR). Ce modèle est très précis et simple et direct qui nécessite moins par rapport à de nombreuses autres méthodes de modélisation. Le modèle s'applique à une large gamme de pérovskite cubique  $ABX_3$  et les antipérovskite  $A_3BX$ .

Par la comparaison aux modèles prédictifs empiriques rapportés précédemment, on trouve que c'est l'un des meilleurs parmi ces derniers. Compte tenu des performances et de la simplicité de l'équation (IV.17), ce modèle prédictif peut sûrement être recommandé pour les chercheurs étudiant pour les systèmes inorganiques dans lesquels une phase pérovskite cubique/pseudo cubique  $ABX_3$ .

**Références**

- [1] Ye, Chenzhou, et al. "Regularities of formation and lattice distortion of perovskite-type compounds." *Chinese science bulletin* 47.6 : 458-460, (2002).
- [2] Jiang, L. Q., et al. "Prediction of lattice constant in cubic perovskites." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67.7 : 1531-1536, (2006).
- [3] Goldschmidt, Victor Moritz. "Die gesetze der krystallochemie." *Naturwissenschaften* 14.21 : 477-485, (1926).
- [4] Verma, A. S., and V. K. Jindal. "Lattice constant of cubic perovskites." *Journal of alloys and compounds* 485.1-2 : 514-518, (2009).
- [5] Ubic, Rick. "Revised method for the prediction of lattice constants in cubic and pseudocubic perovskites." *Journal of the American Ceramic Society* 90.10 : 3326-3330, (2007).
- [6] Moreira, Roberto L., and Anderson Dias. "Comment on "Prediction of lattice constant in cubic perovskites"." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68.8 : 1617-1622, (2007).
- [7] Sidey, V. "A simplified empirical model for predicting the lattice parameters of the cubic/pseudocubic perovskites." *Journal of Solid State Chemistry* 279 : 120951, (2019).
- [8] Shannon, Robert D. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides." *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography* 32.5: 751-767, (1976).
- [9] Rawlings, John O., Sastry G. Pantula, and David A. Dickey. *Applied regression analysis: a research tool*. Springer Science & Business Media, (2001).
- [10] P. Bastien, V. Esposito. Vinzi, M. Tenenhaus, " PLS generalised linear regression", *Computational Statistics Data Analysis* 48, 17-46, (2005).
- [11] Li C, Soh KCK, Wu P . Formability of  $ABO_3$  perovskites. *J. Alloy and Compounds* 372:40–48, (2004).
- [12] Li C, et al. Formability of  $ABX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) halide perovskites. *Acta Cryst. B* 64:702–707, (2008).
- [13] Filip, Marina R., et al. "Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps." *Nature communications* 5.1: 1-9, (2014).

# **CONCLUSION GENERALE**

Dans le présent travail, nous avons effectué une série de calculs de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Avec l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisée GGA et TB-mBJ comme potentiel d'échange-corrélation pour déterminer les propriétés : structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et optiques des matériaux pérovskites  $ABX_3$  ( $RbCdF_3$ ,  $InMnBr_3$ ,  $CsTiCl_3$  et  $Ca_3AsP$ ).

L'optimisation structurale montre que les matériaux pérovskites étudiés sont dans les phases cubiques  $pm-3m(221)$  et  $Fm-3m(225)$  pour le ( $Ca_3AsP$ ,  $RbCdF_3$ ) et  $CsTiCl_3$  respectivement. L'étude des propriétés structurales pour le matériau  $InMnBr_3$  montre que la phase stable est orthorhombique  $pnma$  (62) dans l'ordre antiferromagnétique AFM1. Les moments magnétiques calculés s'accordent parfaitement avec les résultats expérimentaux. Et d'après ces calculs s'il s'avère que ce matériau a présente un changement de phase en dessus de 15 K. Les calculs effectués par TB-mBJ sur la structure électroniques indiquent que le  $InMnBr_3$ , double pérovskite  $CsTiCl_3$  et l'antiperovskite  $Ca_3AsP$  sont des semi-conducteurs à un gap de 1,39 eV, 2,73 eV et 1.165 eV respectivement. Et les matériaux  $RbCdF_3$  est un semi-conducteur de large gap. L'application de l'effet spin-orbite coupling sur les propriétés électroniques du matériau  $Ca_3AsP$  montre un décalage dans la relation de dispersion par présence de magnétisation, et à travers les cônes de Dirac ce matériau est un candidat d'être un isolant topologique.

Les valeurs des constantes élastiques pour le matériau  $RbCdF_3$ , calculées à 0 GPa, obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, ce qui nous a permis de déduire la stabilité mécaniques de ces composés. La représentation en trois dimensions du module de Young présente une forte anisotropie. D'après les valeurs du module de Young le matériau  $RbCdF_3$  présentent une rigidité considérable. Selon le critère de Pugh, ce dernier est ductile.

Pour les propriétés optiques nous avons fait des études qualitatives pour certaines constantes optiques, c'est-à-dire que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, coefficient d'extinction et la réflectivité, ont été évalués dans la gamme d'énergie (0-25) eV et nous avons identifié l'origine microscopique des principaux comportements des spectres optiques à partir des schémas de bandes. L'étude des propriétés optiques pour le  $RbCdF_3$ , montre que ce matériau est transparent jusqu'aux ultraviolets moyens, et aussi pour le  $InMnBr_3$  on peut conclure que ce matériau est hautement absorbant dans la gamme ultraviolette (Vacuum UV : 100 – 190 nm), d'après ces résultats, les deux matériaux  $RbCdF_3$  et  $InMnBr_3$  sont un grand potentiel pour

plusieurs applications optoélectroniques, peut être utilisé dans les détecteurs comme spectrophotomètre ultraviolet spécialement dans la technologie spatiale.

Nous avons modélisé un modèle mathématique pour prédire du paramètre de maille de pérovskite cubique/pseudocubique, Ce qui nous a donné des résultats très acceptables pour qu'il ait prouvé son efficacité lorsqu'il est appliqué à une large gamme de différents matériaux pérovskites.

Finalement, les résultats de notre travail semblent très satisfaisants et nous ne pouvons témoigner de la fiabilité et la puissance de la méthode FP-LAPW. Les résultats obtenus sont encourageants et nous ont permis la prédiction de certaines caractéristiques de ces matériau et aussi d'ouvrir un champ de recherche plus large pour des nouveaux matériaux pérovskites.

En guise de conclusion, nous espérons que notre étude théorique motivera les chercheurs à concevoir d'autres études complémentaires sur les autres propriétés physiques de ces matériaux et envisager l'étude expérimentale de ces propriétés.

# **Annexes**

*Annexe A, B et C*

## Annexe (A)

**Title:**  (a)

**Lattice:**  
Type: P

F  
B  
CXY  
CYZ  
CXZ  
R  
H  
1\_P1

[\[ Spacegroups from Bilbao Cryst Server \]](#)

Lattice parameters in

a=  b=  c=   
 $\alpha$ =   $\beta$ =   $\gamma$ =

**Inequivalent Atoms: 2**

**Atom 1:**   Z=  RMT=  [\[ remove atom \]](#)  
 Pos 1: x=  y=  z=  [\[ remove \]](#) [\[ split \]](#)  
[\[ add position \]](#)

**Atom 2:**   Z=  RMT=  [\[ remove atom \]](#)  
 Pos 1: x=  y=  z=  [\[ remove \]](#) [\[ split \]](#)  
[\[ add position \]](#)

[\[ add an atom \]](#)

Number of symmetry operations: generate

You have to click "Save Structure" for changes to take effect!

## Initialize calculation

(b)

## Fast mode:

This is in general the recommended way of initialization (except for supercells and slabs).  
**Specify RKMAX and K-mesh, adopted to your problem.**  
 Check STDOUT for errors. When errors occur, run in individual mode (at least the symmetry programs)

- select spin-polarized calculation
- RMT reduction by X % (default: RMT not changed)
- VXC option (13=PBE, 5=LDA, 11=WC, 19=PBEsol) [default=13]
- energy separation between core/valence (default: -6.0 Ry)
- RKMAX (default: 7.0) [\[ Click here for more info \]](#)
- use TEMP with smearing by X Ry (default: TETRA)
- use X k-points in full BZ (default: 1000; [\[ Click here for more info \]](#))

## Individual mode (phase 1)

For self-generated structures, supercells and surfaces we recommend to run at least the first steps (until instgen) manually and accept the recommendations of the symmetry programs.

set RKmax (usually 5.0-9.0). [\[ Click here for more info \]](#)

set Fermi-method and GMAX

and view outputs

vide.inst needs to be generated by instgen\_lapw   interactively

Figure II.4 : Interface Wien2k dans le w2web. (a) StructGen, (b) cycle SCF

**Options:** (  help)

parallel  
 optimize positions (MSR1a)  
 iterative diag  
 iter. after full-diag  
 iter.diag (no Hinv)  
 vec2pratt with iter.diag  
 spinorbit  
 spin polarized  
 constrain moment to 0  
 AFM calc.  
 dm  
 orbital pot (DFT+U)  
 eece (hybrid-DFT for correlated e)  
 DFT-D3 (dispersion corrections)  
 hf (full hybrid-DFT, expensive! )  
 diaghf (diagonal-only full hybrid-DFT )  
 non-scf full hybrid-DFT)  
 newklist (full hybrid-DFT with new k-list )  
 redklist (full hybrid-DFT with red. k-list)

no HNS   
 in1new   
 q-limit   
 It-number   
 FSM

**Expert options:**

**Scratch Directory:**

**Convergence criteria:**

Energy:  Ry  
 Force:  mRy/au  
 Charge:  e

Type of execution:  ▼

E-mail notification  to

only save parameters

**Figure II.4 :** *Interface du cycle SCF dans le w2web.*



## Annexe (B)

**Tableau. IV.1 :** Les paramètres des mailles expérimentaux  $a_{exp}$  des pérovskites cubiques /pseudocubiques  $ABX_3$ , les rayons ioniques  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$ , Les paramètres des mailles expérimentaux  $a_{pred}$  calculés, et l'erreur relative.

N°	Composé	a (exp)	$r_A$	$r_B$	$r_X$	t	a (Jiang)	a (Moreira)	a (Sidey)	a (pred)	$\frac{\Delta a}{a}$ (%)
1	CsIO <sub>3</sub>	4,674	1,67	0,95	1,4	0,92	4,596	4,552	4,618	4,617	1,205
2	RbUO <sub>3</sub>	4,323	1,52	0,76	1,4	0,95	4,286	4,242	4,294	4,297	0,660
3	KUO <sub>3</sub>	4,29	1,38	0,76	1,4	0,91	4,218	4,190	4,224	4,226	1,542
4	RbPaO <sub>3</sub>	4,368	1,52	0,78	1,4	0,94	4,311	4,269	4,321	4,323	1,087
5	KPaO <sub>3</sub>	4,341	1,38	0,78	1,4	0,90	4,243	4,217	4,250	4,251	2,098
6	KTaO <sub>3</sub>	3,988	1,38	0,64	1,4	0,96	4,072	4,033	4,067	4,072	1,993
7	BaFeO <sub>3</sub>	3,994	1,35	0,59	1,4	0,97	3,998	3,957	3,987	3,993	0,170
8	BaMoO <sub>3</sub>	4,04	1,35	0,65	1,4	0,94	4,068	4,034	4,065	4,070	0,628
9	BaNbO <sub>3</sub>	4,08	1,35	0,68	1,4	0,93	4,104	4,073	4,104	4,108	0,600
10	BaSnO <sub>3</sub>	4,116	1,35	0,69	1,4	0,93	4,117	4,086	4,118	4,121	0,037
11	BaHfO <sub>3</sub>	4,171	1,35	0,71	1,4	0,92	4,141	4,112	4,144	4,146	0,658
12	BaZrO <sub>3</sub>	4,193	1,35	0,72	1,4	0,91	4,154	4,126	4,157	4,159	0,868
13	BaIrO <sub>3</sub>	4,1	1,35	0,63	1,4	0,95	4,045	4,008	4,039	4,044	1,480
14	EuTiO <sub>3</sub>	3,905	0,95	0,67	1,4	0,80	3,889	3,904	3,890	3,891	0,392
15	NaWO <sub>3</sub>	3,85	1,02	0,62	1,4	0,84	3,861	3,864	3,860	3,863	0,256
16	SnTaO <sub>3</sub>	3,88	1,02	0,68	1,4	0,82	3,937	3,945	3,938	3,940	1,496
17	SrMnO <sub>3</sub>	3,806	1,18	0,53	1,4	0,94	3,837	3,811	3,823	3,829	0,454
18	SrVO <sub>3</sub>	3,89	1,18	0,61	1,4	0,90	3,932	3,914	3,928	3,932	0,965
19	SrFeO <sub>3</sub>	3,85	1,18	0,59	1,4	0,91	3,908	3,888	3,901	3,906	1,337
20	SrTiO <sub>3</sub>	3,905	1,18	0,61	1,4	0,90	3,932	3,914	3,928	3,932	0,577
21	SrTcO <sub>3</sub>	3,949	1,18	0,65	1,4	0,88	3,981	3,967	3,980	3,983	0,776
22	SrMoO <sub>3</sub>	3,975	1,18	0,65	1,4	0,88	3,981	3,967	3,980	3,983	0,117
23	SrNbO <sub>3</sub>	4,016	1,18	0,68	1,4	0,87	4,018	4,007	4,019	4,021	0,068
24	SrSnO <sub>3</sub>	4,034	1,18	0,69	1,4	0,87	4,031	4,021	4,032	4,034	0,055
25	SrHfO <sub>3</sub>	4,069	1,18	0,71	1,4	0,86	4,056	4,048	4,058	4,060	0,275
26	BaPbO <sub>3</sub>	4,265	1,35	0,78	1,4	0,89	4,229	4,206	4,235	4,236	0,708
27	BaPrO <sub>3</sub>	4,354	1,35	0,85	1,4	0,86	4,319	4,302	4,326	4,326	0,643
28	BaCeO <sub>3</sub>	4,397	1,35	0,87	1,4	0,85	4,346	4,330	4,352	4,351	1,022
29	BaAmO <sub>3</sub>	4,357	1,35	0,85	1,4	0,86	4,319	4,302	4,326	4,326	0,712
30	BaNpO <sub>3</sub>	4,384	1,35	0,87	1,4	0,85	4,346	4,330	4,352	4,351	0,729
31	BaUO <sub>3</sub>	4,387	1,35	0,89	1,4	0,84	4,372	4,358	4,378	4,377	0,202

## ANNEXES

32	<b>BaPaO<sub>3</sub></b>	4,45	1,35	0,9	1,4	0,84	4,386	4,372	4,391	4,390	1,322
33	<b>BaThO<sub>3</sub></b>	4,48	1,35	0,94	1,4	0,83	4,439	4,428	4,443	4,441	0,820
34	<b>SrTbO<sub>3</sub></b>	4,18	1,18	0,76	1,4	0,84	4,121	4,116	4,123	4,124	1,364
35	<b>SrAmO<sub>3</sub></b>	4,23	1,18	0,85	1,4	0,81	4,240	4,242	4,240	4,239	0,242
36	<b>SrPuO<sub>3</sub></b>	4,28	1,18	0,86	1,4	0,80	4,253	4,256	4,253	4,252	0,624
37	<b>SrCoO<sub>3</sub></b>	3,85	1,18	0,53	1,4	0,94	3,837	3,811	3,823	3,829	0,694
38	<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	4,012	1,35	0,61	1,4	0,96	4,021	3,982	4,013	4,018	0,032
39	<b>CaTiO<sub>3</sub></b>	3,84	1	0,61	1,4	0,84	3,838	3,842	3,837	3,840	0,085
40	<b>CeAlO<sub>3</sub></b>	3,772	1,01	0,54	1,4	0,87	3,757	3,754	3,751	3,755	0,568
41	<b>EuAlO<sub>3</sub></b>	3,725	0,95	0,54	1,4	0,85	3,724	3,729	3,720	3,725	0,126
42	<b>EuCrO<sub>3</sub></b>	3,803	0,95	0,62	1,4	0,82	3,824	3,836	3,825	3,827	0,567
43	<b>EuFeO<sub>3</sub></b>	3,836	0,95	0,645	1,4	0,81	3,856	3,870	3,857	3,859	0,551
44	<b>GdAlO<sub>3</sub></b>	3,71	0,94	0,54	1,4	0,85	3,719	3,725	3,715	3,720	0,142
45	<b>GdCrO<sub>3</sub></b>	3,795	0,94	0,62	1,4	0,81	3,819	3,832	3,820	3,822	0,646
46	<b>GdFeO<sub>3</sub></b>	3,82	0,94	0,645	1,4	0,80	3,851	3,866	3,852	3,854	0,840
47	<b>KNbO<sub>3</sub></b>	4,007	1,38	0,64	1,4	0,96	4,072	4,033	4,067	4,072	1,510
48	<b>LaAlO<sub>3</sub></b>	3,778	1,03	0,54	1,4	0,88	3,768	3,762	3,761	3,766	0,459
49	<b>LaCrO<sub>3</sub></b>	3,874	1,03	0,62	1,4	0,85	3,866	3,868	3,865	3,868	0,235
50	<b>LaFeO<sub>3</sub></b>	3,92	1,03	0,645	1,4	0,84	3,898	3,901	3,897	3,900	0,575
51	<b>LaGaO<sub>3</sub></b>	3,874	1,03	0,62	1,4	0,85	3,866	3,868	3,865	3,868	0,235
52	<b>LaRhO<sub>3</sub></b>	3,94	1,03	0,67	1,4	0,83	3,930	3,936	3,930	3,932	0,252
53	<b>LaTiO<sub>3</sub></b>	3,92	1,03	0,67	1,4	0,83	3,930	3,936	3,930	3,932	0,256
54	<b>LaVO<sub>3</sub></b>	3,91	1,03	0,64	1,4	0,84	3,891	3,895	3,891	3,894	0,487
55	<b>NaTaO<sub>3</sub></b>	3,881	1,02	0,64	1,4	0,83	3,886	3,891	3,886	3,888	0,127
56	<b>NdAlO<sub>3</sub></b>	3,752	0,98	0,54	1,4	0,86	3,740	3,741	3,735	3,740	0,441
57	<b>NdCoO<sub>3</sub></b>	3,777	0,98	0,55	1,4	0,86	3,753	3,754	3,748	3,753	0,755
58	<b>NdCrO<sub>3</sub></b>	3,835	0,98	0,62	1,4	0,83	3,840	3,848	3,840	3,842	0,122
59	<b>NdFeO<sub>3</sub></b>	3,87	0,98	0,645	1,4	0,82	3,872	3,882	3,872	3,874	0,058
60	<b>PrAlO<sub>3</sub></b>	3,757	0,99	0,54	1,4	0,87	3,746	3,745	3,740	3,745	0,440
61	<b>PrCrO<sub>3</sub></b>	3,852	0,99	0,62	1,4	0,83	3,845	3,852	3,845	3,848	0,189
62	<b>PrFeO<sub>3</sub></b>	3,887	0,99	0,645	1,4	0,82	3,877	3,886	3,877	3,880	0,250
63	<b>PrGaO<sub>3</sub></b>	3,863	0,99	0,62	1,4	0,83	3,845	3,852	3,845	3,848	0,473
64	<b>PrMnO<sub>3</sub></b>	3,82	0,99	0,645	1,4	0,82	3,877	3,886	3,877	3,880	1,500
65	<b>PrVO<sub>3</sub></b>	3,89	0,99	0,64	1,4	0,82	3,871	3,879	3,871	3,873	0,494
66	<b>SmAlO<sub>3</sub></b>	3,734	0,96	0,54	1,4	0,86	3,729	3,733	3,725	3,730	0,232
67	<b>SmCoO<sub>3</sub></b>	3,75	0,96	0,55	1,4	0,85	3,742	3,746	3,738	3,743	0,310
68	<b>SmVO<sub>3</sub></b>	3,89	0,96	0,64	1,4	0,81	3,855	3,867	3,856	3,858	0,883
69	<b>SmFeO<sub>3</sub></b>	3,845	0,96	0,645	1,4	0,81	3,861	3,874	3,862	3,864	0,447

## ANNEXES

70	<b>SrZrO<sub>3</sub></b>	4,101	1,18	0,72	1,4	0,86	4,069	4,061	4,071	4,072	0,735
71	<b>YAlO<sub>3</sub></b>	3,68	0,9	0,54	1,4	0,83	3,697	3,708	3,695	3,699	0,410
72	<b>YCrO<sub>3</sub></b>	3,768	0,9	0,62	1,4	0,80	3,798	3,816	3,799	3,802	0,832
73	<b>YFeO<sub>3</sub></b>	3,785	0,9	0,645	1,4	0,79	3,831	3,850	3,832	3,834	1,239
74	<b>CsCdF<sub>3</sub></b>	4,47	1,67	0,95	1,33	0,93	4,475	4,432	4,491	4,490	0,466
75	<b>CsCaF<sub>3</sub></b>	4,523	1,67	1	1,33	0,91	4,539	4,500	4,556	4,554	0,729
76	<b>CsHgF<sub>3</sub></b>	4,57	1,67	1,02	1,33	0,90	4,565	4,528	4,582	4,580	0,263
77	<b>CsSrF<sub>3</sub></b>	4,75	1,67	1,18	1,33	0,84	4,781	4,754	4,791	4,784	0,853
78	<b>TiCoF<sub>3</sub></b>	4,138	1,5	0,74	1,33	0,96	4,133	4,091	4,131	4,135	0,158
79	<b>TiFeF<sub>3</sub></b>	4,188	1,5	0,78	1,33	0,94	4,181	4,143	4,184	4,186	0,106
80	<b>TiMnF<sub>3</sub></b>	4,26	1,5	0,83	1,33	0,92	4,243	4,209	4,249	4,250	0,265
81	<b>TiCdF<sub>3</sub></b>	4,4	1,5	0,95	1,33	0,87	4,396	4,372	4,405	4,403	0,115
82	<b>NH<sub>4</sub>ZnF<sub>3</sub></b>	4,115	1,48	0,74	1,33	0,95	4,123	4,083	4,121	4,124	0,154
83	<b>NH<sub>4</sub>CoF<sub>3</sub></b>	4,129	1,48	0,74	1,33	0,95	4,123	4,083	4,121	4,124	0,185
84	<b>NH<sub>4</sub>FeF<sub>3</sub></b>	4,177	1,48	0,78	1,33	0,94	4,171	4,135	4,173	4,176	0,084
85	<b>NH<sub>4</sub>MnF<sub>3</sub></b>	4,241	1,48	0,83	1,33	0,92	4,233	4,201	4,239	4,240	0,056
86	<b>RbZnF<sub>3</sub></b>	4,122	1,52	0,74	1,33	0,97	4,143	4,098	4,142	4,145	0,474
87	<b>RbCoF<sub>3</sub></b>	4,141	1,52	0,74	1,33	0,97	4,143	4,098	4,142	4,145	0,013
88	<b>RbVF<sub>3</sub></b>	4,17	1,52	0,79	1,33	0,95	4,203	4,163	4,207	4,209	0,880
89	<b>RbFeF<sub>3</sub></b>	4,174	1,52	0,78	1,33	0,95	4,191	4,150	4,194	4,196	0,471
90	<b>RbMnF<sub>3</sub></b>	4,24	1,52	0,83	1,33	0,93	4,252	4,216	4,259	4,260	0,443
91	<b>RbCdF<sub>3</sub></b>	4,398	1,52	0,95	1,33	0,88	4,405	4,379	4,415	4,414	0,390
92	<b>RbCaF<sub>3</sub></b>	4,452	1,52	1	1,33	0,86	4,471	4,449	4,480	4,478	0,636
93	<b>RbHgF<sub>3</sub></b>	4,47	1,52	1,02	1,33	0,85	4,498	4,477	4,506	4,503	0,814
94	<b>KCdF<sub>3</sub></b>	4,293	1,38	0,95	1,33	0,84	4,341	4,330	4,345	4,342	1,201
95	<b>KMgF<sub>3</sub></b>	3,989	1,38	0,72	1,33	0,93	4,048	4,018	4,045	4,048	1,400
96	<b>KNiF<sub>3</sub></b>	4,013	1,38	0,69	1,33	0,94	4,012	3,979	4,006	4,009	0,180
97	<b>KZnF<sub>3</sub></b>	4,056	1,38	0,74	1,33	0,92	4,072	4,044	4,071	4,073	0,368
98	<b>KCoF<sub>3</sub></b>	4,071	1,38	0,74	1,33	0,92	4,072	4,044	4,071	4,073	0,002
99	<b>KVF<sub>3</sub></b>	4,1	1,38	0,79	1,33	0,90	4,134	4,110	4,136	4,137	0,880
100	<b>KFeF<sub>3</sub></b>	4,121	1,38	0,78	1,33	0,90	4,121	4,097	4,123	4,125	0,050
101	<b>KMnF<sub>3</sub></b>	4,189	1,38	0,83	1,33	0,88	4,184	4,164	4,188	4,189	0,019
102	<b>AgMgF<sub>3</sub></b>	3,918	1,15	0,72	1,33	0,85	3,930	3,928	3,929	3,930	0,277
103	<b>AgNiF<sub>3</sub></b>	3,936	1,15	0,69	1,33	0,86	3,892	3,888	3,890	3,892	1,175
104	<b>AgZnF<sub>3</sub></b>	3,972	1,15	0,74	1,33	0,84	3,955	3,955	3,955	3,956	0,430
105	<b>AgCoF<sub>3</sub></b>	3,983	1,15	0,74	1,33	0,84	3,955	3,955	3,955	3,956	0,705
106	<b>AgMnF<sub>3</sub></b>	4,03	1,15	0,83	1,33	0,81	4,072	4,079	4,072	4,071	1,047
107	<b>NaVF<sub>3</sub></b>	3,94	1,02	0,79	1,33	0,78	3,955	3,974	3,954	3,954	0,368

## ANNEXES

108	<b>RbPdF<sub>3</sub></b>	4,298	1,52	0,86	1,33	0,92	4,290	4,257	4,298	4,298	0,002	
109	<b>NH<sub>4</sub>MgF<sub>3</sub></b>	4,06	1,48	0,72	1,33	0,96	4,099	4,057	4,095	4,099	0,869	
110	<b>TlPdF<sub>3</sub></b>	4,301	1,5	0,86	1,33	0,91	4,280	4,249	4,288	4,288	0,307	
111	<b>LiBaF<sub>3</sub></b>	3,992	1,35	0,68	1,33	0,94	3,984	3,954	3,978	3,981	0,361	
112	<b>RbYbF<sub>3</sub></b>	4,53	1,52	1,02	1,33	0,85	4,498	4,477	4,506	4,503	0,521	
113	<b>CsEuF<sub>3</sub></b>	4,78	1,67	1,17	1,33	0,84	4,767	4,740	4,777	4,772	0,052	
114	<b>CsPbF<sub>3</sub></b>	4,8	1,67	1,19	1,33	0,84	4,795	4,769	4,804	4,797	0,074	
115	<b>CsYbF<sub>3</sub></b>	4,61	1,67	1,02	1,33	0,90	4,565	4,528	4,582	4,580	0,607	
116	<b>RbPbF<sub>3</sub></b>	4,79	1,52	1,19	1,33	0,79	4,732	4,721	4,728	4,721	1,296	
117	<b>CsCaCl<sub>3</sub></b>	5,396	1,67	1	1,81	0,87	5,391	5,335	5,426	5,423	0,556	
118	<b>CsPbCl<sub>3</sub></b>	5,605	1,67	1,19	1,81	0,82	5,667	5,619	5,674	5,666	1,223	
119	<b>CsHgCl<sub>3</sub></b>	5,41	1,67	1,02	1,81	0,86	5,420	5,365	5,452	5,448	0,777	
120	<b>TlMnCl<sub>3</sub></b>	5,02	1,5	0,83	1,81	0,88	5,087	5,038	5,119	5,119	1,967	
121	<b>CsEuCl<sub>3</sub></b>	5,627	1,67	1,17	1,81	0,82	5,637	5,588	5,647	5,640	0,364	
122	<b>CsTmCl<sub>3</sub></b>	5,476	1,67	1,01	1,81	0,87	5,406	5,350	5,439	5,436	0,675	
123	<b>CsYbCl<sub>3</sub></b>	5,437	1,67	1,02	1,81	0,86	5,420	5,365	5,452	5,448	0,277	
124	<b>CsHgBr<sub>3</sub></b>	5,77	1,67	1,02	1,96	0,86	5,690	5,629	5,724	5,720	0,799	
125	<b>CsPbBr<sub>3</sub></b>	5,874	1,67	1,19	1,96	0,81	5,941	5,886	5,945	5,938	1,216	
126	<b>CsSnBr<sub>3</sub></b>	5,795	1,67	1,02	1,96	0,86	5,690	5,629	5,724	5,720	1,227	
127	<b>CsSnI<sub>3</sub></b>	6,219	1,67	1,02	2,2	0,84	6,125	6,053	6,159	6,154	0,966	
128	<b>CsYbCl<sub>3</sub></b>	5,437	1,88	1,02	1,79	0,92	5,463	5,390	5,522	5,519	1,558	
129	<b>CsHgBr<sub>3</sub></b>	5,77	1,88	1,02	1,95	0,91	5,747	5,668	5,812	5,809	0,723	
130	<b>CsPbBr<sub>3</sub></b>	5,874	1,88	1,19	1,95	0,86	5,993	5,922	6,033	6,027	2,711	
131	<b>CsSnBr<sub>3</sub></b>	5,795	1,88	0,95	1,95	0,93	5,648	5,566	5,720	5,719	1,286	
132	<b>CsSnI<sub>3</sub></b>	6,219	1,88	0,95	2,16	0,91	6,020	5,931	6,101	6,099	1,895	
<b>Erreur moyenne (%)</b>							<b>0,655</b>	<b>0,895</b>	<b>0,639</b>	<b>0,635</b>		

Annexe (C)



Figure IV.6 : Base de données basée sur différents modèles de prédiction.



**Résumé.** Dans cette thèse nous avons étudié les propriétés structurales, optoélectroniques et magnétiques des matériaux pérovskites  $ABX_3$  en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA) sont utilisées pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation.

Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données disponibles. Il s'est avéré que les matériaux étudiés ( $RbCdF_3$ ,  $InMnBr_3$ ,  $CsTiCl_3$  et  $Ca_3AsP$ ) sont des semi-conducteurs avec des gaps intéressants. Les propriétés optiques ont été étudiées en déterminant la fonction diélectrique complexe à partir de laquelle sont obtenus les autres paramètres qui en dérivent. Nous avons modélisé un modèle mathématique pour prédire du paramètre de maille de pérovskite cubique/pseudocubique. Les résultats obtenus s'accordent très bien avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

**Mots clés :** pérovskite, DFT, Propriétés optoélectroniques,  $ABX_3$

---

**Abstract.** In this thesis we have studied the structural, optoelectronic and magnetic properties of the perovskite materials  $ABX_3$  using the method of linearized augmented plane waves with a total potential (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT). The generalized gradient approximation (GGA) and the local density approximation (LDA) are used to deal with the exchange and correlation potential.

Structural properties such as lattice parameters, bulk modulus and its derivative are in good agreement with the available data. It turned out that the materials studied ( $RbCdF_3$ ,  $InMnBr_3$ ,  $CsTiCl_3$  and  $Ca_3AsP$ ) are semiconductors with interesting gaps. The optical properties have been studied by determining the complex dielectric function from which the other parameters, which are derived from them, are obtained. We have modelled a mathematical model to predict cubic/pseudocubic perovskite lattice parameter. The results obtained agree very well with other theoretical and experimental work.

**Key words:** perovskite, DFT, Optoelectronic properties,  $ABX_3$

---

**ملخص.** درسنا في هذه الأطروحة الخصائص البنيوية، الكهروضوئية والمغناطيسية لمواد البيروفسكايت  $ABX_3$  باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطياً ذات الكمون الكلي (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تم استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) لحساب كمون التبادل والترابط.

تتوافق الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط ومشتقته بشكل جيد مع البيانات المتاحة. لقد اتضح لنا أن المواد المدروسة ( $RbCdF_3$ ,  $InMnBr_3$ ,  $CsTiCl_3$  and  $Ca_3AsP$ ) عبارة عن أنصاف نواقل بفجوات طاقة مهمة. تمت دراسة الخواص الضوئية عن طريق تحديد دالة العزل المركبة التي يتم من خلالها الحصول على المعلومات الأخرى المشتقة منها. لقد قمنا بنمذجة نموذج رياضي للتنبؤ بمعامل الشبكة للبيروفسكايت المكعب / شبه مكعب. تتفق النتائج التي تم الحصول عليها بشكل جيد مع الأعمال النظرية والتجريبية الأخرى.

**الكلمات المفتاحية:** بيروفسكايت , نظرية دالية الكثافة , الخصائص الكهروضوئية ,  $ABX_3$

---