

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

قسم علوم المادة

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique Appliquée

Par :

Mlle. AZZOUZI Adila

THEME

Etude quelques propriétés physique des fluoro-
pérovskites KXF_3 (X=Mg, Zn)

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. LEFKEIR I. K.

Mr. BOUCHENAF A. M.

Mr. BENGHIA A.

Mr. ARAR R.

Pr.

MAA

Dr

MCB

Président

Examineur

Examineur

Rapporteur

Année Universitaire 2018- 2019

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*La mémoire de mon père qui reste toujours à mon
cœur.*

*A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse,
Qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à
ma mère.*

A mes frères et à mes sœurs,

A toute la famille,

A tous mes amis,

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.

AZZOUZI ADILA

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience d'accomplir ce modeste travail.

J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon encadreur de mémoire Monsieur Mr. ARAR Rabie. Je lui exprime particulièrement toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, de ses qualités humaines et de sa constante disponibilité.

Nous remercions sincèrement les membres de jury : Mr. LEFKAIER Ibn Khaldoun pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que Mr. BOUCHENAF A Mohamed et Mr. BENGHIA Ali

ainsi que tous mes enseignants du Département DES SCIENCES DE LA MATIERE qui ont fortement enrichi ma formation. Sans oublier mes amis de la section 2ème année Master physique Appliquée .

Enfin, je remercie ceux qui ont contribues de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Nomenclature

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>Density Functional Theory</i>)
LDA	Approximation de la densité locale (<i>Local Density Approximation</i>)
GGA	Approximation du gradient généralisé (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
E_F	Energie de Fermi (<i>Fermi energy</i>)
E_g	Bande interdite (<i>Energy band gap</i>)
DOS	Densité d'états (<i>Density of states</i>)
TDOS/PDOS	Densité d'états totale/partielle (<i>Total/Partial density of states</i>)
G	Module de cisaillement (<i>Shear modulus</i>)
G_V	Le module de cisaillement de Voigt
G_R	Le module de cisaillement de Reuss
E	Module de Young (<i>Young Modulus</i>)
ν	Le coefficient de Poisson
B	Module de compressibilité
V_m	la vitesse d'onde élastique moyenne
θ_D	La température de Debye
V_l	La vitesse longitudinale
V_t	La vitesse transversale

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	06
Tableau II -1 : Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature.	20
Tableau III.1 les paramètres de maille avant et après optimisés la convergence de l'énergie de coupure et le nombre de k points	31
Tableau III.2 : énergies de gap de KMgF_3 , KZnF_3	32
Tableau III.3 : Charges partielles et totales et charges transférées pour KMgF_3 , KZnF_3 issues de l'analyse de population de Mulliken.	34
Tableau III.4 : Population de Mulliken des liaisons atomique	34
Tableau III.5 : Les constantes d'élasticités C_{ij} des KMgF_3 , KZnF_3 , calculées en utilisant la <i>GGAPBESol</i> .	36
Tableau III.6 : Modules d'élasticité isotropes ; B , G_R , G_V , G_H , E et ν pour KMgF_3 , KZnF_3 , calculés à 0 GPa utilisant <i>GGA-PBESol</i> .	38
Tableau III.7 : Les coefficients de l'équation de variation C_{ij} en fonction de pression.	39
Tableau III.8 : Les module de compressibilité B (GPa) de variation C_{ij} en fonction de pression.	39
Tableau III.9 : Valeurs calculées de densités (ρ en g/cm^3), vitesses d'ondes (v_t , v_l et v_m en m/s) et la température de Debye (θ_D en K)	41

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Modèle de structure d'une pérovskite idéale	04
Figure I.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX ₃ .	04
Figure I.3 : Arrangement des octaèdres dans la maille de la pérovskite idéale BaLiF ₃ .	05
Figure I.4 : Structure cristalline de l'anti pérovskite M ₃ AX.	07
Figure I.5 : Schéma de principe de la méthode Czochralski	08
Figure I.6 : Monocristaux de KMgF ₃ (a) et BaLiF ₃ (b) élaborés par la méthode Czochralski.	08
Figure II.1 : Illustration schématise le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes (Illustration tirée de la référence [17]).	21
Figure II.2 : face graphique du code Castep.	26
Figure III.1 : Evolution des énergies du KZnF ₃ en fonction du différentes grilles de points k	28
Figure III.2 : Evolution des énergies du KZnF ₃ en fonction de l'énergie de coupure	28
Figure III.3 : Evolution des énergies du KMgF ₃ en fonction du différentes grilles de points k	29
Figure III.4 : Evolution des énergies du KMgF ₃ en fonction de l'énergie de coupure	29
Figure III.5 : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.	30
Figure III.6 : La structure cristalline du composé KMgF ₃ .	30
Figure III.7 : La structure de bandes du composé KMgF ₃	32
Figure III.8 : La structure de bandes du composé KZnF ₃	32
Figure III.9 : Densité d'états totale et partielle des composés KMgF ₃ et KZnF ₃	33
Figure III.10 : Classification des liaisons selon leur population électronique.	34
Figure III.11 : densité de charge dans le plan (001) (a) et le plan (200) (b) pour le composé KZnF ₃ .	35
Figure III.12 : densité de charge dans le plan (001) (a) et le plan (200) (b) pour le composé KMgF ₃ .	35
Figure III.13 : Variation des constantes élastiques C _{ij} avec la pression pour KZnF ₃	39
Figure III.14 : Variation des constantes élastiques C _{ij} avec la pression pour KMgF ₃	39
Figure III.15 : Variation du module de compressibilité B en fonction de la pression pour KMgF ₃ .	40
Figure III.16 : Variation du module de compressibilité B en fonction de la pression pour KMgF ₃	40
Figure III.17 : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de KZnF ₃	42
Figure III.18 : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de KMgF ₃	42
Figure III.19 : La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon du	43

composé KZnF₃.

Figure III.20 : La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon du composé KMgF₃. 43

Figure III.21 : La variation de la l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé KZnF₃. 44

Figure III.22 : La variation de la l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé KMgF₃. 44

Figure III.23 : La variation de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé KZnF₃. 45

Figure III.24 : La variation de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé KMgF₃. 45

TABLE DE MATIERES

Introduction générale	01
Références Bibliographiques	02

Chapitre I : Généralités sur les fluoro-pérovskites

I-1 Introduction	03
I.2 Structure cristallographique	03
I.2.1 Description de la structure pérovskite	03
I.2.2 Conditions de stabilité de la structure pérovskite	05
I.2.3 Facteur de Goldschmidt	06
I.2.4 La structure anti-pérovskite	07
I.3 Synthèse des composés fluoro-pérovskites	07
I.3.1 La méthode Czochralski	07
Références	09

Chapitre II : partie théorique

II-Introduction	10
II.1 L'équation de Schrödinger	10
II.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer	11
II.1.2 L'approximation Hartree-Fock	11
II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	12
II.2.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	14
a) Le premier théorème	14
b) Le deuxième théorème (principe variationnel)	14
II.2.2 Approche de Kohn-Sham	15
II.3 Potentiel d'échange et corrélation : LDA et GGA	16
II.3.1 Approximation de la densité locale LDA	17
II.3.2 Approximation du gradient généralisé GGA	18
II.3.3 Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA)	18
II.3.4 Approximation du méta-GGA	19
II.3.5 Fonctionnelles hybrides	19
II.4 Méthode de pseudo-potentiel	20
II.4.1 Introduction	20
II.4.2 Méthode de Phillips et Kleinman	21
II.4.3 Construction des pseudo-potentiel	22
II.4.4 Structure électroniques et périodicité	23

II.4.4.1 Théorème de Bloch	23
II.4.4.2 La base d'onde plane	24
II.4.4.3 Echantillonnage de la zone de Brillouin	25
II.4.5 Le code CASTEP	25
Référence	27

Chapitre III : Résultats et discussions

III-1 Matériaux étudiés et détails de calcul	28
III.1.1 Détails de calcul	28
III.1.2 Test de convergence	28
III.1.3 Optimisation structurale	30
III.2 Etude des propriétés électroniques	31
III.2.1 Structure de bande	31
III.2.2 Densités d'états totale et partielles (DOS)	32
III.2.3 Analyse des populations de Mulliken	33
III.2.4 La densité de charge	34
III.3 Etude des propriétés élastiques	36
III.3.1 Les constantes élastiques	36
III.3.2. Les modules d'élasticité	37
III.3.3 Effet de la pression sur les propriétés élastiques	38
III.3.4 La température de Debye	40
III.4 Etude des propriétés optiques	41
III.4.1 La fonction diélectrique et le coefficient d'absorption	41
III.4.1.1 La fonction diélectrique	41
III.4.1.2 Le coefficient d'absorption	42
III.4.2 L'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la réflectivité	43
III.4.2.1 L'indice de réfraction	43
III.4.2.2 La réflectivité	43
Références	46
Conclusion générale	47

Introduction générale

À l'origine, la pérovskite est un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 . Il fut découvert par Gustav Rose en 1839 dans les Montagnes d'Oural, Russie, qui le nomma pérovskite en hommage au minéraliste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski. Le nom de pérovskite a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 présentant la même structure [1].

Dans ce travail, nous avons remplacé l'oxygène par le fluor parce que: les fluorures qui cristallisent dans la structure pérovskite, appelés 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. On s'est fixé comme objectif principal dans ce travail de réexaminées les propriétés structurales, électroniques, optiques et les propriétés élastiques des fluoro-pérovskites KXF_3 ($X=\text{Mg}, \text{Zn}$).

Le manuscrit comprend trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous avons parlé de la fluoro-pérovskite et de son histoire.
- Le deuxième chapitre donne le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail ou l'on présente une description des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode employé pour faire ces calculs, et l'approche des pseudo-potentiels (PPs) avec les ondes planes (PWs) implémenté dans le code de calcul **CASTEP**.
- Le dernier chapitre a été consacré à la présentation et la discussion des résultats de nos calculs en comparaison avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Les propriétés visées dans cette étude sont les structures électroniques (le gap, la densité d'états, et la densité des charges), les propriétés optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'extinction, absorption et la réflectivité) les propriétés élastiques (constantes, modules d'élasticités et la température de Debye).
- On termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références bibliographique de l'introduction

- [1] E. C. C. de Souza, R. Muccillo, *Materials Research*. 2010, 13 (3), 385.

I.1 Introduction

Les fluorures qui cristallisent dans la structure pérovskite, appelés 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 tel que : la lithographie optique, l'optoélectronique, la supraconductivité et même dans le domaine médical en radiothérapie [1].

I.2 Structure cristallographique

Les matériaux possédant une structure pérovskite suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques et de leur comportement optique. Ces propriétés sont sensibles à la température, la pression et aux changements de phase[1].

I.2.1 Description de la structure pérovskite

Le minéral CaTiO_3 a donné son nom à cette structure cristallographique. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski (1792 - 1856). l'appellation pérovskite a été étendue par la suite aux composés cristallins de formule ABX_3 où A et B sont des cations et X est un anion

Les pérovskites idéales ont la formule générale ABX_3 ; où A est un alcalino-terreux ou une terre rare, B est un métal de transition et X est généralement l'oxygène, le fluor ou un halogène. On peut également trouver l'anion X sous forme d'hydrure H^- . Cependant, des compositions $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$ et $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$ sont également connue depuis longtemps.

La pérovskite idéale est cubique simple et appartient au groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Elle possède un motif d'une molécule par maille ($Z = 1$). Le motif cristallographique de la pérovskite est ABX_3 contient 5 atomes (figure I.1)

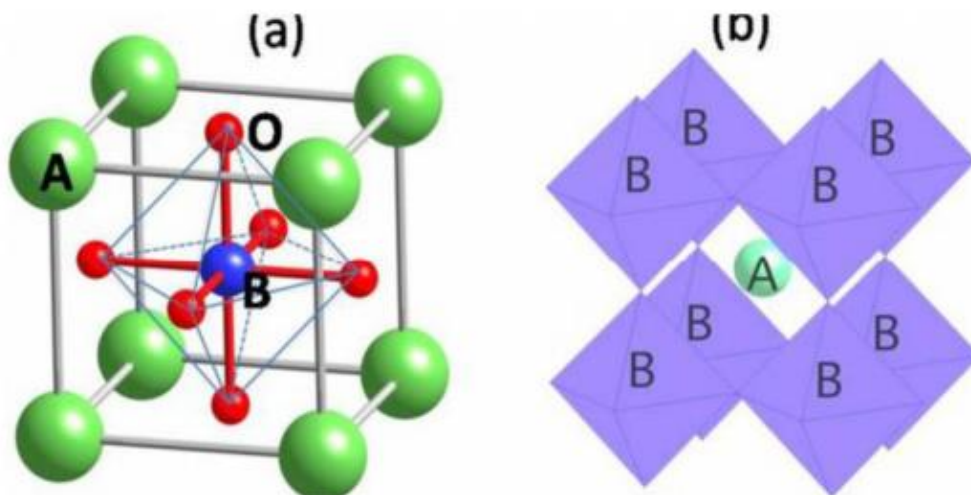


Figure I.1 : Modèle de structure d'une pérovskite idéale.

En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première, A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b (1/2, 1/2, 1/2) et les atomes X se trouvent au milieu de chaque face, dans la position 3c (0, 1/2, 1/2) (Figure I.2 (a)). Dans la deuxième façon, l'origine est déplacée d'un vecteur (1/2, 1/2, 1/2), ce qui amène A à occuper la position 1b (1/2, 1/2, 1/2), B la position 1a (0, 0, 0) et les atomes X se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position 3c (0, 1/2, 1/2) (Figure I.2 (b)).

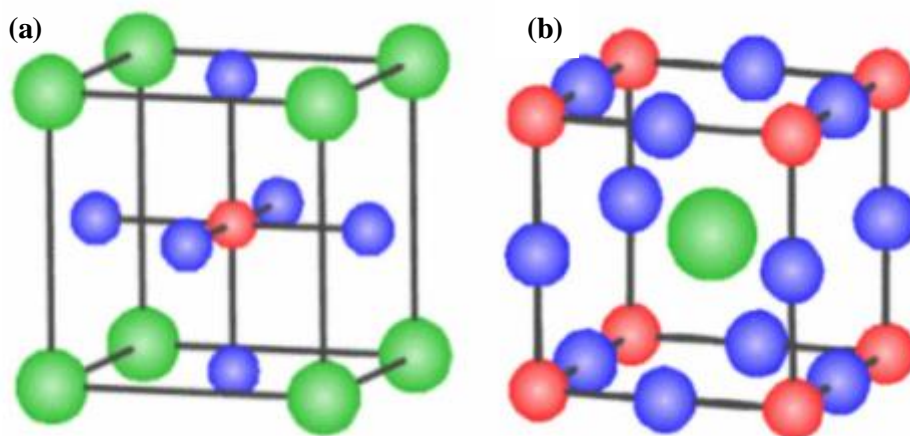


Figure I.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX_3 .

Le cation A, généralement assez gros et peu chargé (mono ou divalent), a une coordinence de 12 dans ce réseau cristallin. Le cation B de coordinence 6 est un cation plus petit (di ou trivalent). La charpente iono-covalente est formée d'octaèdres BX_6 partageant leurs sommets dans les trois directions cristallographiques. L'association des octaèdres forme des cavités dans lesquelles se

localisent les anions A, comme le montre la figure I.3. Spécifiquement, un cation B donné est séparé de ses six proches voisins par une distance de seulement $a/2$ où a est le paramètre du cube. Cette liaison est beaucoup plus étroite que celle reliant chaque atome A à ses douze voisins X ($d_{A-X} = a/\sqrt{2}$) [2].

On distingue généralement deux types pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation (BaLiF₃, CaLiF₃, SrLiF₃, KMgF₃, BaTiO₃, KNbO₃, CaTiO₃, ...)
- Les pérovskites complexes dont l'un/ ou les deux sites A ou B est /ou sont occupés par différents types de cations (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃, Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃,...)

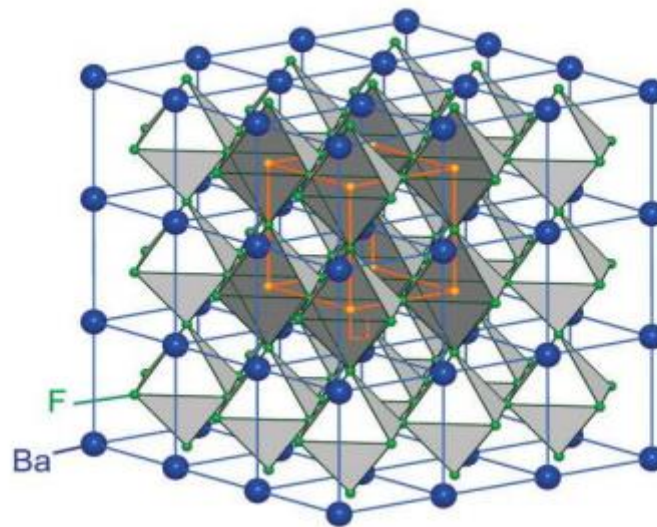


Figure I.3 : Arrangement des octaèdres dans la maille de la pérovskite idéale BaLiF₃.

I.2.2 Conditions de stabilité de la structure pérovskite

Pour une structure pérovskite idéale, les ions sont tangents entre eux et les octaèdres BX₆ sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. La stabilité de cette structure idéale dépend de deux facteurs : - Le rapport du volume du polyèdre du cation A (V_A) à celui du cation B (V_B) est exactement de 5. Ce rapport V_A/V_B est une 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.

A titre d'exemple, citons le cas de SrTiO₃ dont la structure est proche de la structure idéale décrite ci-dessus : $a_p = 3.905$ (Å), $V_A = 49.623$ (Å³), $V_B = 9.925$ (Å³), $t = 1.002$, $V_A/V_B = 4.9998$.

- Le facteur de tolérance : qui est égal à 1 et tout écart à cette égalité implique une déformation de la structure où R_A , R_B et R_X sont les rayons ioniques respectifs des cations A, B et de l'anion X.

I.2.3 Facteur de Goldschmidt

La stabilité de la structure cubique dans les fluors pérovskites ABF_3 peut être estimée approximativement par le facteur de tolérance Goldschmidt [3],

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d_{A-F}}{d_{B-F}} \quad (\text{I.1})$$

Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à la valeur idéale. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance [2,4], comme le montre le tableau I-1.

$t < 0.75$ 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	$0.99 < t < 1.06$ Cubique	

Tableau I-1 : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

On remarque que les limites de stabilité de la phase pérovskite sont définies pour t compris entre 0.75 et 1.06. Pour les fluoro pérovskites du type ABF_3 , le facteur de Goldschmidt peut être déterminé à partir des rayons ioniques des atomes qui forment la structure de ces composés.

$$t = \frac{(R_{F^-} + R_{A^+})}{\sqrt{2}(R_{F^-} + R_{B^{+2}})} \quad (\text{I.2})$$

Les fluorures de type pérovskite cubique n'existent que pour : $0,88 < t \leq 1$ En effet, si le facteur de tolérance t est compris entre 0,76 et 0,88, la distorsion est orthorhombique et si $t > 1$, la structure est hexagonale.

A partir d'une structure idéale, on définit des structures dérivées obtenues par la suppression d'un ou de plusieurs éléments de symétrie du groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Ainsi des structures dérivées peuvent être obtenues par:

- Rotation ou inclinaison des octaèdres en raison de la taille du cation A, soit trop grande, soit trop petite pour l'emplacement.

- Déplacement des cations B du centre des octaèdres.
- Distorsion des octaèdres due aux effets Jahn-Teller [5].
- Augmentation de covalence des liaisons A-X et/ou B-X.

I.2.4 La structure anti pérovskite

La formule générale d'une structure anti pérovskite est M_3AX ou la valence des cations A est comprise entre +1 et +3 et la valence des cations X entre +3 et +6. Dans le cas d'une symétrie cubique, les cations A sont situés aux sommets du cube, les cations X au milieu du cube et les atomes M au centre des faces. La structure anti pérovskite est ainsi constituée d'un réseau d'octaèdres XM_6 reliés entre eux par les sommets et entourés par les cations A.

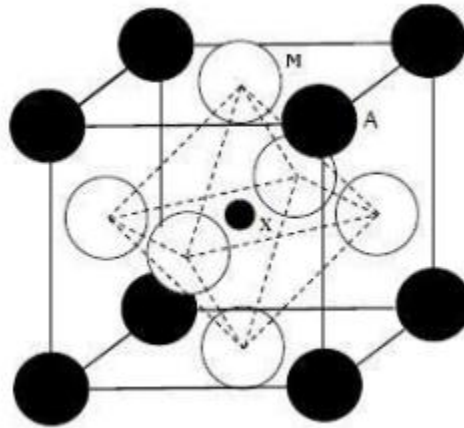


Figure I.4 : Structure cristalline de l'anti pérovskite M_3AX .

I.3 Synthèse des composés fluoro-pérovskites

Les fluoro-pérovskites sont synthétisés par différentes méthodes, entre autres : la technique de croissance cristalline Czochralski ou par réaction à l'état solide. Cependant, la méthode Czochralski [6] reste la plus utilisée car elle nous permet d'obtenir des monocristaux de grande taille.

I.3.1 La méthode Czochralski

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin (figure I.5), ou à défaut, une tige de platine, animé d'un mouvement de rotation à la surface du matériau fondu dans un creuset dont la température est proche de sa température de fusion. Par capillarité, le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solideliquide-vapeur. Le germe,

toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut, à des vitesses de recristallisation de l'ordre de 0.6 à 2.5 mm/h. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe. Dans de bonnes conditions, la totalité de la masse ainsi extraite du bain forme un monocristal [7,8] (figure I.6).

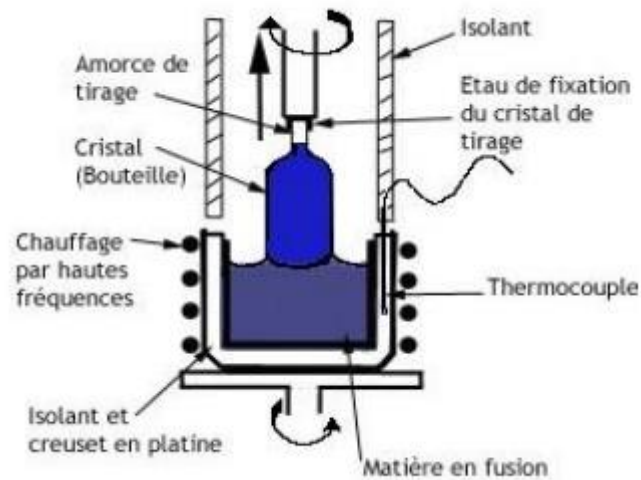


Figure I.5 : Schéma de principe de la méthode Czochralski

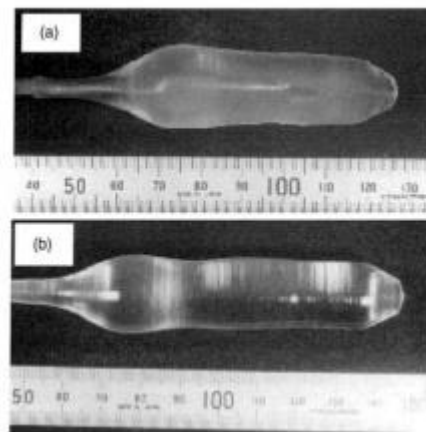


Figure I.6 : Monocristaux de KMgF_3 (a) et BaLiF_3 (b) élaborés par la méthode Czochralski.

Références

- [1] Nassima Chouit, thèse de Doctorat, Université BADJI Mokhtar, 2014
- [2] M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 26, 2008 (1970).
- [3] V.M. Goldschmidt. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente.* VII,VIII 1927/1928.
- [4] P. Coppens and V. Eibschutz, *Acta Crystallogr.* 19, 524 (1965).
- [5] H.A. Jahn and E. Teller. *Geochemische verteilungsgesetze der elemente.* Proc. R. Soc. A, 61, p. 220, (1937).
- [6] G.A. Sycheva, *Glass Physics and Chemistry* 24 (5) (1998) 406-410.
- [7] T.fukuda, K. shimamura, A Yoshikawa and E.G. Villora *OPTO-Electronics Review* (2), 109-116 (2001).
- [8] A. Duvel, M. Wilkening, R.Uecker, S. Wegner, V. Sepelak and P. Heitjans volume 12 number 37 7 October 2010 | Pages 11153–11796.

II. Introduction

La compréhension des différentes propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, il faut donc faire recours à diverses approximations. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1].

L'objectif principal de la (DFT) est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables (N est le nombre total de particules du système) par la densité électronique est seulement fonction de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la (DFT) consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps [2].

II.1. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé N_e électrons de coordonnées \vec{r}_i et de masse m_e et charge e , et N_N noyaux de coordonnées \vec{R}_N et de nombre atomique Z_N et de masse m_N , l'équation de Schrödinger s'écrit [2] (pour des effets relativistes, nous devons employer l'équation du Dirac) :

$$(H - E)\Psi = (T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} - E)\Psi = 0 \quad (\text{II.1})$$

Où $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2$; est l'énergie cinétique des électrons

$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\nabla_N^2}{m_N}$; est l'énergie cinétique des noyaux

$V_{nn} = \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux

$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons

$V_{en} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux)

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

II.1.1. L'approximation de Born Oppenheimer

Le noyau est constitué des protons et de neutrons (la masse de proton est proche à celle de neutron), la masse du proton est 1836 supérieure à celle de l'électron. Par conséquent, on peut négliger en 1ère approximation l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons, c'est l'approximation dite adiabatique de Born Oppenheimer, on peut écrire la fonction d'onde dans ce cas comme [3]

$$\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = \Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) X(\{\vec{R}_N\}) \quad (\text{II.2})$$

Où $\Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$ et $X(\{\vec{R}_N\})$ sont respectivement la fonction d'onde électronique et la fonction d'onde des noyaux figés. Si on remplace l'équation (II.2) dans (II.1) on peut montrer que

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \right\} \Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) = E_{el}(\vec{R}_N) \Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \quad (\text{II.3})$$

La fonction $\Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$ est une fonction propre de l'hamiltonien avec la valeur propre $E_{el}(\vec{R}_N)$ pour les positions (\vec{R}_N) des noyaux figés. Born et Oppenheimer ont montré que le mouvement des noyaux est régi par l'équation suivante

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_{el}(\vec{R}_N) X(\{\vec{R}_N\}) = E_{nucl} X(\{\vec{R}_N\}) \right] \quad (\text{II.4})$$

Où $E_{el}(\vec{R}_N)$ est l'énergie électronique évaluée par l'équation (II.3) et E_{nucl} , est l'énergie des noyaux. Cependant, numériquement, pour décrire la fonction d'onde nous avons besoin des points de l'ordre de M^N (où M est le nombre de décompositions de l'espace, et N est le nombre d'électron). Ainsi la description directe pour une telle fonction d'onde est pratiquement impossible, excepté par quelques méthodes statiques (méthodes de Monte Carlo quantique).

II.1.2. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer montre que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire l'équation stationnaire de Schrödinger [4] :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.5})$$

En remplaçant l'hamiltonien H_e par son expression, la relation (II.5) devient :

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.6})$$

Cette dernière équation peut être résolue pour une seule particule. Les interactions n'existantes pas entre les électrons ($U_{ij}=0$), on peut décomposer, dans ces conditions, l'équation (II.6) en un système de plusieurs équations. Cependant, il faut trouver un moyen mathématique qui permette de tenir compte des interactions électroniques tout en conservant le système d'électrons indépendant. Dans ce but, Hartree a introduit un champ extérieur dont lequel chaque électron peut se mouvoir indépendamment des autres.

Ainsi, l'hamiltonien peut être mis sous la forme suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \quad (\text{II.7})$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron (i) vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(r_i) + \Omega_i(r_i) \quad (\text{II.8})$$

$\Omega_i(r_i)$ représente l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons et $V(r_i)$ représente l'énergie potentielle de cet électron dans le champ moyen produit par tous les noyaux du cristal.

Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interactions des électrons, la forme de la fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons.

Par conséquent, l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \prod_i^n \Psi_i(r_i) \quad (\text{II.9})$$

$$E_e = \sum_i^n E_i \quad (\text{II.10})$$

II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique. La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [5,6].

1. Il y a une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donnée ; le potentiel externe est déterminé grâce à une densité unique à une constante près.

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe V_{ext} peut s'écrire :

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

$\rho(r)$ est la densité électronique, $F(\rho(r))$ est une fonction universelle de ρ qui contient la contribution cinétique et coulombienne à l'énergie qui ne dépend pas du système. Il existe une relation unique à un constant près entre $V_{ext}(r)$ et $\rho(r)$. $F(\rho(r))$ est une fonctionnelle universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel extérieur qui agit sur le système.

Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyau-électron.

2. La densité électronique qui minimise l'énergie du système est la densité exacte de l'état fondamental (Démontré par le principe variationnel). Il reste donc à déterminer $F(\rho(r))$

Avec

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II.12})$$

Comme on ne connaît pas l'expression de T et V_{ee} pour un système d'électrons en interaction, Kohn et Sham ont proposé alors les séparations suivantes :

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (\text{II.13})$$

T_s : Energie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions et de même densité électronique que le système réel, qu'on sait calculer en introduisant une description orbitale.

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \Phi_i \left(\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Phi_i(r) dr \quad (\text{II.14})$$

f_i : Nombre d'occupations des orbitales, d'où $\rho(r) = \sum_i f_i \int |\Phi_i|^2$

D'autres parts,

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \quad (\text{II.15})$$

E_H : Energie de Hartree qui représente l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charges classique (qui ne prend pas en compte la distribution discrète des électrons). Elle s'écrit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \quad (\text{II.16})$$

Finalement, $F[\rho(r)]$ se sépare en trois parties :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.17})$$

Où

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - [E_H[\rho(r)]]\} + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)])$$

E_{xc} : est l'énergie d'échange-corrélation non prise en compte dans T_s et E_H , qui représente la seule inconnue de notre problème. Ce terme n'est pas facile à calculer, mais il a l'avantage d'être beaucoup plus petit que les autres termes. Cependant plusieurs approximations et para-métrisations sont proposées. L'équation de Schrödinger à résoudre devient alors :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II.18})$$

Avec :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.19})$$

Φ_i : sont les états à une seule particule.

$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ Représente le potentiel de Hartree.

$V_{xc} = \frac{\partial Exc[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$ Est le potentiel inconnu d'échange-corrélation.

II.2.1. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

a) Le premier théorème

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ [5].

b) Le deuxième théorème (principe variationnel)

Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$.

L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité $\rho_0(r)$ correspondante est la densité exacte de l'état fondamental.

De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante[5] :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.20})$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange - corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution du premier terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme E_{xc} .

II.2.2. Approche de Kohn-Sham

On vient de voir que l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique dans (II.20) est inconnue. Pour pallier à ce problème Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante [6]:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (\text{II.21})$$

Où

$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$ est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,

$V_{ext}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R_i|} dr$ est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,

L'énergie cinétique de l'état fondamentale $T_0[\rho]$ de notre système fictif est :

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \int \Phi_i^{KS}(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Phi_i^{KS}(r) dr \quad (\text{II.22})$$

Où Φ_i^{KS} sont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de système est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i^{KS}|^2 \quad (\text{II.23})$$

L'énergie cinétique du système réel prend la majeure partie de l'énergie cinétique exacte. La différence entre les énergies cinétiques du système réel et du système fictif de l'état fondamental $\Delta T = T_{réel} - T_0$ est petit devant $T_{réel}$

Le dernier terme de l'équation (II.21) s'appelle la fonctionnelle de l'échange-corrélation. Il est constitué de deux termes l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation et il contient :

- la différence, ΔT , entre l'énergie cinétique du système, $T_{réel}$, et l'énergie cinétique calculée à partir du système fictif. Les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale doivent satisfaire à l'équation mono-électronique :

$$H^{KS}\Phi_i^{KS} = E_i\Phi_i^{KS}(r) \quad (\text{II.24})$$

$$(T + V_{ee} + E_{xc} + V_{ext})\Phi_i^{KS}(r) = E_i\Phi_i^{KS}(r) \quad (\text{II.25})$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i\rho(r)}{|r-R'|} dr + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \right] \Phi_i^{KS}(r) = E_i\Phi_i^{KS}(r) \quad (\text{II.26})$$

V_{xc} Est le potentiel d'échange corrélation qui est la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.27})$$

Les fonctionnelles E_{xc} sont souvent exprimés en termes de densité d'énergie ε_{xc} qui dépend de la densité d'électrons :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]dr \quad (\text{II.28})$$

Si nous connaissons la fonctionnel exacte E_{xc} l'approche Kohn-Sham doit être une théorie exacte.

Sachant que :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (\text{II.29})$$

II.3. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA

En principe la DFT nous donne une bonne description des propriétés d'état fondamental, ces applications pratiques sont basées sur des approximations pour le potentiel d'échange corrélation qui décrit les effets du principe de Pauli et du potentiel de coulomb au-delà d'une interaction électrostatique pure entre électrons.

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps.

Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (LDA) qui substitue localement la densité d'énergie ε_{xc} d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité [7].

II.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_S[n]$ est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [8,9].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_S^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (\text{II.30})$$

Où n constante

Dans un système inhomogène, avec $n = n(r)$, on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_S(r) = T_S^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \quad (\text{II.31})$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace:

$$T_S^{LDA}(r) = \int d^3r T_S^{hom}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \quad (\text{II.32})$$

Avec l'approximation $T_S[n] \approx T_S^{LDA}[n]$, la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de T_S en termes d'orbitales donné par les équations de Kohn-Sham, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace: c'est le terme d'échange qui va être maintenant traité par LDA.

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité $n =$ constante par $n(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la

densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange ne dépendent que de la valeur locale de $n(r)$. L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[n(r)]n(r)dr \quad (\text{II.33})$$

Où $\varepsilon_{xc}[n(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock.

II.3.3. Approximation du gradient généralisé GGA

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(r)$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla} n(r)$. C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation [10]:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \varepsilon(n(r), \vec{\nabla} n(r)) \quad (\text{II.34})$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\varepsilon(n(r), \vec{\nabla} n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Ernzerhof [11] en 1996.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N .

II.3.2 Approximation de la Densité de Spin Locale LSDA (local spin density approximation)

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de Spin Locale où l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r}) \uparrow, \rho(\vec{r}) \downarrow] d^3\vec{r} \quad (\text{II.35})$$

II.3.4.Approximation du méta-GGA:

L'approche de méta-GGA est une extension qui ajoute les laplaciens de la densité ainsi que les densités d'échange cinétique associées aux orbitales τ défini comme:

$$\tau(\vec{r}) = \sum_i^{occupée} \frac{1}{2} |\nabla \Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.36})$$

Où les Φ sont les orbitales auto-cohérents déterminés par Kohn et Sham.[12]

II.3.5.Fonctionnelles hybrides :

Dans la méthode de Hartree-Fock, le traitement de l'échange est exact mais celui de la corrélation est partiellement omis. Si l'on inclut un terme de corrélation dans le calcul de l'énergie Hartree-Fock, les résultats obtenus sont étonnamment moins bons qu'en GGA où aussi bien l'échange que la corrélation sont traités approximativement. Les fonctionnelles hybrides sont composées d'une somme de terme d'échange et de corrélation et contiennent des paramètres empiriques déterminés à partir de données expérimentales. La base de données la plus souvent utilisée pour optimiser les fonctionnelles est la base thermochimique G2 qui contient plus d'une cinquantaine d'énergies d'atomisation de petites molécules [13].

La fonctionnelle hybride la plus utilisée est connue sous le nom de B3LYP et a été proposée par Stephens en 1994.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - \alpha)E_x^{LSDA} + \alpha E_x^{\lambda=0} + b E_x^{B88} + c E_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LSDA} \quad (\text{II.37})$$

Avec $a = 0,20$, $b = 0,72$ et $c = 0,81$. Le paramètre λ représente la force du couplage entre les électrons : $\lambda = 0$ pour un système sans interaction et $\lambda = 1$ pour le système réel. Les trois paramètres a, b et c ont été optimisés en fonction de données expérimentales de la base G2. La fonctionnelle hybride B3LYP est l'une des plus utilisées ces dernières années car elle donne de

bons résultats aussi bien sur les énergies d'ionisations et de liaisons que sur les affinités électroniques.

On résume les différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature [14] dans le tableau suivant :

Tableau(II.1) : Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature.

Fonctionnelles	Année	Echange			Corrélation	
		$\rho, \nabla\rho$	τ	% X_{HF}	$\rho, \nabla\rho$	τ
BLYP	1988	B88	Non	0	LYP	Non
B3LYP	1994	B88	Non	20	LYP	Non
PBE	1996	PBE	Non	0	PBE	Non
B98	1998	B98	Non	21.98	B98	Non
VSXC	1998	VSXC	Oui	0	VSXC	Oui
PBEO	1999	PBE	Non	25	PBE	Non
HFLYP	2002	Aucun	Non	100	LYP	Non
TPSSH	2003	TPSS	Oui	10	TPSS	Oui
BMK	2004	BMK	Oui	42	BMK	Non
B97-3	2005	B97-3	Non	26.93	B97-3	Non
Mo5	2005	Mo5	Oui	28	Mo5	Oui

II.4 La méthode des pseudos potentiels (P.M)

II.4.1. Introduction

La méthode de pseudo-potentiels fût introduite par Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces [15,16]. Dans l'année suivante, Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W). L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence sont pris en compte. Les électrons du cœur sont supposés « gelés » et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique.

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, sont très peu sensible à l'environnement, en outre elles sont difficiles à

représenter sur une base d'onde planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé; c'est l'approximation du cœur gelé [17]. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {noyau et électrons de cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tout les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo potentiel, voir la figure (II.1).

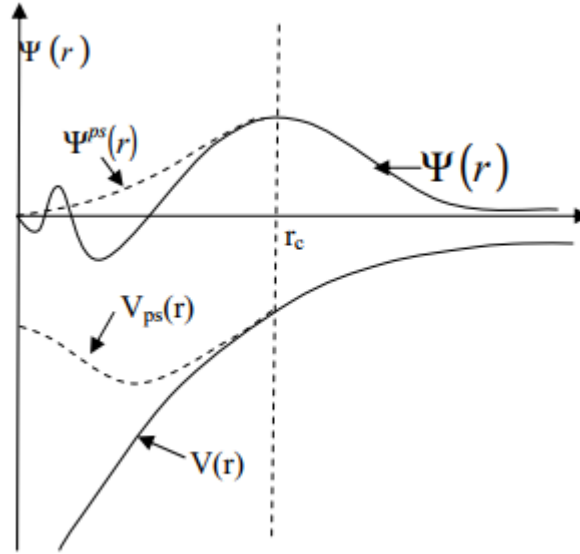


Figure II.1 : Illustration schématise le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'ondes correspondantes (Illustration tirée de la référence [18]).

II.4.2 Méthode de Philips et Kleinman

Dans la méthode de Phillips et Kleinman [19], la fonction d'onde de valence est donnée par :

$$\Psi_v = \Psi_{ps} - \sum_i \langle \Psi_{ci} | \Psi_{ps} \rangle \Psi_{ci} \quad (\text{II.38})$$

Où Ψ_{ci} est la fonction d'onde du cœur d'énergie ε_{ci} , Ψ_v est la pseudo-fonction d'onde. Appliquant l'Hamiltonien H de l'équation (II.33) sur la fonction d'onde Ψ_v , on trouve:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V_{eff}(r) \right) \Psi_v = \varepsilon_v \Psi_v \quad (\text{II.39})$$

Remplaçant l'expression (II.39) dans l'équation (II.40) on trouve:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V_{ps}(r) \right) \Psi_{ps} = \varepsilon_v \Psi_{ps} \quad (\text{II.40})$$

le pseudo-potentiel V_{ps} est appelé pseudopotentiel de Phillips et Kleinman, définit par :

$$V_{ps} = V_{eff} + \sum_i (\varepsilon_v - \varepsilon_c) | \Psi_c \rangle \langle \Psi_c | \quad (\text{II.41})$$

En dehors de la région de cœur, les fonctions d'onde de cœur s'annulent et le potentiel V_{ps} devient égal à V comme il est représenté dans la figure (II.1).

II.4.3 Construction des pseudo-potentiel

Le pseudo-potentiel doit vérifier un certain nombre de propriétés :

- Il doit être additif, c'est-à-dire il doit être la somme des pseudopotentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence.
- Il doit être transférable c'est à dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudopotentiel dans des environnements chimiques différents.
- Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel par la réduction du nombre d'onde planes nécessaires à la description des fonctions d'onde.

Les méthodes de construction des pseudo-potentils sont divisées en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions. La méthode de conservation de la norme et la méthode de la non-conservation de la norme. Dans cette thèse on a utilisé que des pseudopotentiels avec norme conservé.

Dans la méthode de conservation de la norme, on résout l'équation de Kohn-Sham pour un seul atome, la fonction d'onde s'écrit :

$$\Psi(n, l, m) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{II.42})$$

Où $R_{n,l}$ est la partie radiale et $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques, n et l sont respectivement les nombres quantiques principal et angulaire. On peut considérer une équation de type Schrödinger radiale où n'intervient que la partie radiale de la fonction d'onde $R_{n,l}$

La fonction d'onde $R_{n,l}$ des électrons de valence doit être orthogonale aux fonctions d'onde des électrons du cœur. De ce fait, à l'intérieur de la région du cœur, la fonction d'onde des électrons de valence oscille très rapidement, ce qui occasionne un surcoût de calcul pour bien la décrire au

voisinage du noyau, par conséquent, on remplace ces fonctions d'onde par des pseudo-fonctions d'onde qui présentent beaucoup moins de nœuds. Les pseudopotentiels prennent l'expression générale suivante:

$$V_{Nl} = \sum_{l,m} |Y_{lm}(V_l) Y_{lm}| \quad (\text{II.43})$$

V_l représente la composante radiale du pseudopotentiel associée au moment angulaire l . Résumons ici les caractéristiques nécessaires proposées par Hamann, Schlüter et Chiang [20] à la construction d'un pseudopotentiel :

1. La fonction d'onde exacte et la pseudo-fonction d'onde doivent coïncider après un certain rayon de coupure r_c .
2. Les dérivées première et les dérivées secondes de la pseudo-fonction d'onde et de la fonction d'onde réelle doivent coïncider en $r = r_c$, ce qui permet d'obtenir une continuité du pseudo-potentiel.
3. Les valeurs propres de la pseudo-fonction d'onde de valence et de la fonction d'onde tout électron doivent être identiques.

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{ps} \quad (\text{II.44})$$

4. l'intégrale entre 0 et x , de la densité électronique réelle et celle obtenue avec le pseudo-potentiel doivent d'être identiques. le pseudo-potentiel est alors dit construit avec conservation de la norme.

$$\int_0^{r_c} |\Psi_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\Psi_{n,l}^{ps}(r)|^2 r^2 dr \quad (\text{II.45})$$

Où $\Psi_{n,l}^{ps}(r)$ désigne la pseudo-fonction d'onde de valence et $\Psi_{n,l}^{AE}(r)$ la fonction d'onde tout électron. Cette condition nécessaire à la construction des pseudo-potentiels a une incidence directe sur la précision des calculs.

Ces conditions permettent d'obtenir des pseudo-potentiels de bonne qualité, mais laissent une grande liberté de choix dans la région du cœur. De nombreuses méthodes ont été proposées pour générer des pseudo-potentiels, chacun imposant ses propres conditions supplémentaires, les pseudo-potentiels qu'on a utilisés dans cette thèse sont ceux développés par Trouiller et Martins [21] et par Harwigzen Geodecker Hutter [22].

II.4.4. Structure électroniques et périodicité

II.4.4.1 Théorème de Bloch

Un matériau réel contient un nombre extrêmement grand d'atomes et d'électrons, on se trouve donc dans un problème impossible à résoudre à cause du trop grand nombre de degré de liberté mais pour une structure cristalline la périodicité entraîne des simplifications importantes, en effet pour un potentiel périodique, le théorème de Bloch [23] permet d'écrire la fonction d'onde d'électrons comme un produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et d'une fonction $\Phi_{nk}(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau de Bravais, c'est-à-dire on peut écrire:

$$\Psi_{nk}(r) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \Phi_{nk}(\vec{r}) \quad (\text{II.46})$$

$$\Phi_{nk}(\vec{R} + \vec{r}) = \Phi_{nk}(\vec{r}) \quad (\text{II.47})$$

Avec \vec{k} vecteur du réseau réciproque du cristal et $\Phi_{nk}(\vec{r})$ est une fonction périodique, de même périodicité du cristal.

Pour une valeur donnée de \vec{k} , les conditions aux limites périodiques engendrent une suite discrète de solutions d'indice n . le théorème de Bloch nous montre que, d'une cellule de réseau direct à une autre la fonction d'onde se reproduit identique à elle-même à un facteur de phase près, de plus quelque soit \vec{k} du réseau réciproque, les fonctions Ψ_{kn} et Ψ_{k+kn} sont équivalentes. le théorème de Bloch permet donc de limiter l'étude des fonctions d'onde à la cellule unité du cristal c'est-à-dire à une partie finie du réseau réciproque.

II.4.4.2 La base d'onde plane

Pour déterminer la fonction d'onde du réseau réciproque, l'idée la plus simple est de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier

$$\Psi_{n,\vec{k}}(r) = \sum_g C_{n,k}(\vec{g}) e^{i\vec{g}\vec{r}} \quad (\text{II.48})$$

Où les \vec{g} sont des vecteurs du réseau réciproque définis par :

$$\vec{g}\vec{k} = 2\pi n \quad (\text{II.49})$$

\vec{k} est un vecteur du réseau réel et n sont des entiers, avec cette définition, on a un nombre infini d'ondes planes de vecteur \vec{g} en remplaçant l'équation (II.49) dans (II.50) on obtient l'expression de la fonction d'onde totale :

$$\Psi(r) = \sum_{k,g} C_{k+g} e^{i(k+g)r} \quad (\text{II.50})$$

On peut tronquer la somme sur les vecteurs \vec{g} tel que l'énergie cinétique des ondes plane $E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{g})^2$ soit inférieur à une énergie de coupure $E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2$ c'est à dire tout les ondes plane tel que $|\vec{k} + \vec{g}| < \overline{G}_{cut}$ sont incluses dans la fonction (II.51), on enlève dans cette coupure des ondes plane de grande énergie cinétique, soit celle qui varient très rapidement et qui décrivent les détails les plus fines. La valeur de l'énergie de coupure E_{cut} dépend du système étudié et en particulier du choix du pseudo-potentiel qui décrit l'interaction cœur- valence.

II.4.4.3 Echantillonnage de la zone de Brillouin

Dans l'étude des solides, on est très souvent amené à calculer une moyenne d'une fonction périodique de \vec{k} (vecteur d'onde) sur la zone de Brillouin (ZB). De tels calculs sont souvent longs et compliqués puisqu'en principe ils demandent la connaissance des valeurs de la fonction en tout point de la ZB et à cause du nombre infini d'électrons, un nombre infini de points k sont présents dans cette zone. En pratique, la connaissance des valeurs des fonctions d'un ensemble réduit de points k dans la ZB est suffisante pour obtenir la valeur moyenne de ces fonctions à travers la ZB. Pour obtenir une grande exactitude dans les calculs, il est nécessaire en générale de connaître les valeurs de la fonction d'un ensemble de points suffisamment large. De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points \vec{k} , on peut citer celle de Chadi et Cohen [24] et celle de Monkhorst et Pack [25], c'est cette dernière que nous avons utilisé dans ce mémoire.

II.5. Le code CASTEP

CASTEP [26] (CAmbridge Serial Total Energy Package) est un logiciel qui utilise théorie de la densité fonctionnelle par la méthode des pseudopotentiels pour fournir un niveau atomique bonne description de toutes sortes de matériaux et des molécules. CASTEP peut donner des informations sur les énergies totales, forces et contraintes d'un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les structures de bande, les spectres optiques, spectres de phonons et bien plus encore. Il peut également effectuer des simulations de dynamique moléculaire.

CASTEP a été créé par le professeur MC Payne et développée ensuite par divers universitaires du Royaume-Uni, principalement du groupe de Cambridge.

Le code CASTEP nécessite l'introduction du groupe d'espace, parametre de maille et choix des psodopotentiels du matériau à simuler et le type des fonctionnelles (LDA.GGA.etc...), et le choix de calcul ultrafine tiens en compte les paramètres de convergences optimales

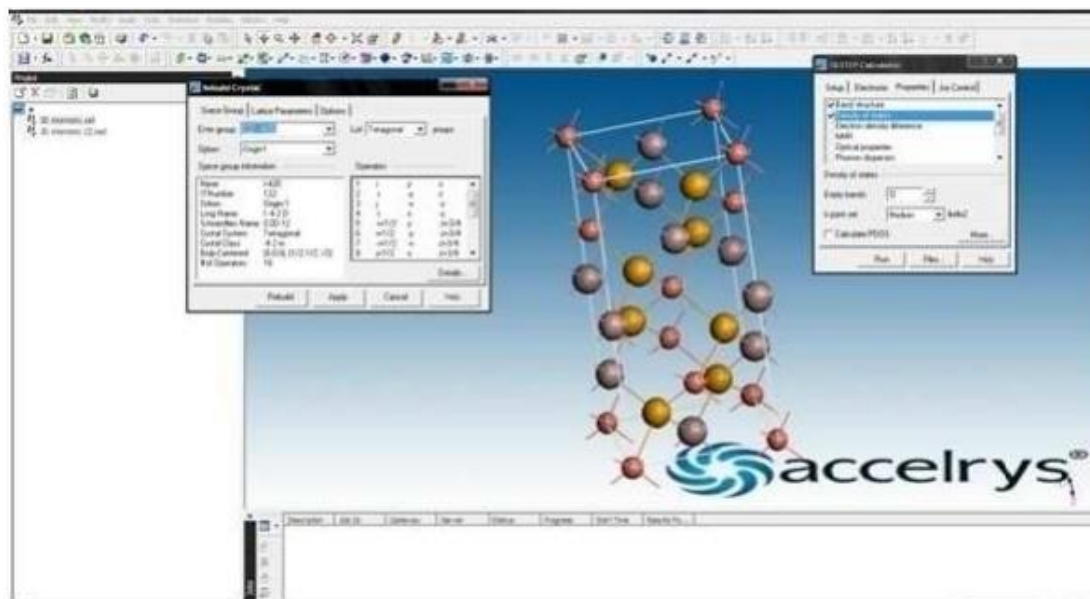


Figure (II.2) : face graphique du code Castep.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev. **B 136**, 864 (1964).
- [2] Nassima Chouit, thèse de doctorat, université Badji Mokhtar, 2014
- [3] R. M. Martin, Electronic Structure, Basic Theory and Practical methods, Cambridge University Press, (2004).
- [4] M. Bornet, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik, Vol. 389 (1927) 457.
- [5] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) 864.
- [6] W. Kohn, L .J. Sham, Phys. Rev .140 (1965) 1133.
- [7] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [8] R. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohn, Phys. Rev. B 34 (1986) 1017.
- [9] R. M. Wentzcovitch, L. M. Cohn and P. K. Lam, Phys. Rev. B 36 (1987) 6058.
- [10] J. A. Sanjurjo et al, Phys. Rev. B 28 (1983) 4579.
- [11] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, J. Phys. : condens-Matter. 10 (1995) 7995.
- [12] Abes Halima ,Mémoire de Master,UniversitéDr Taher Moulay saida .2017.
- [13] Hadrien Perrou,Thèse de Doctorat.Université Paris11 Orsay 2007.
- [14] Y. Zhao, D. G.Truhlar «The M06 suite of density functionals.....of four M06-class functionals and 12 other functionals ». ChemAccount 120: 215-241(2008).
- [15] W.A.Harrison, and S.Ciraci, Phys. Rev B 10 , (1974) 1516.
- [16] M.L.Cohen and J.R.Chelikowsky, ‘*in electronic structure and optical proprieties of semiconductors*’, Springer series in solid state sciences ed Springer new York (1988).
- [17] U. Von Barth, C.D. Gelatt. Phys. Rev. B, **21**, p 2222, (1980).
- [18] W. E. Pickett, Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications. Elsevier, Science Publishers
- [19] D. M. Cerperley, B. J. Alder: Phys. Rev. Lett. **45**, (1980) 566-569.
- [20] D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [21] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, (1991) 1993.
- [22] C.Hartwigsen, S.Goedecker and J. Hutter, Phys. Rev. B **58**, 3641 (1998)
- [23] P. Kiréev. La physique des semiconducteurs. 2^e édition, édition Mir. Moscou, (1975)
- [24] D. J. Shadi M. L. Cohn. J. Phys. Rev. B. **8**, 5747(1973).
- [25] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B, **5188** (1976)
- [26] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arians, J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64 (4) (1992), 1045.

Présentation des résultats et discussions

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats de nos calculs des propriétés structurales, électroniques, et élastiques des composées KZnF_3 et KMgF_3 résultats obtenus par le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) qui est l'implémentation de la méthode PWPP. Toutes Les propriétés sont effectuées par la méthode PWPP. Nos résultats sont comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux

III.1 Matériaux étudiés et détails de calcul

III.1.1 Détails de calculs

Les calculs de premiers principes effectués dans ce travail sont basés sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudo-potentiels (PP) avec les ondes planes (PW) implémentée dans le code CASTEP. Pour l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation, nous avons adopté pour nos calculs l'approximation du gradient généralisé GGA-PBESol tel qu'elle a été paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof [1].

III.1.2 Test de convergence

La convergence des énergies par rapport à la grille des points k a été étudiée en adoptant les fonctionnelles d'échange et corrélation GGA-PBESol de la manière suivante :

nous avons d'abord fixé la grille des points k ($4 \times 4 \times 4$) en choisissant une valeur élevée

d' E_{cut} ($E_{\text{cut}}=800$) puis nous avons fait varier la grille des points k de ($2 \times 2 \times 2$) à ($16 \times 16 \times 16$) pour les deux matériaux KZnF_3 et KMgF_3 .

Après avoir fixé la valeur d' E_{cut} , nous suivant la même procédure de convergence pour déterminer le nombre de k points dans la première zone de Brillouin (échantillonnage) .On fait varier le nombre de point k allant de ($4 \times 4 \times 4$) jusqu'à ($14 \times 14 \times 14$). Pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe de l'évolution de l'énergie totale en fonction de N_{kpt} , pour assuré des résultats convergent est précis ont a choisis $E_{\text{cut}}=800\text{eV}$ et Nombre de point $K=666$.Le tableau III.1 donne la convergence de l'énergie de coupure et le nombre de k points

Les résultats de convergence de la structure de composé KZnF_3 et KMgF_3 sont présents dans la **figure (III.1) et (III.2)** pour KZnF_3 et **(III-3), (III.4)** pour KMgF_3

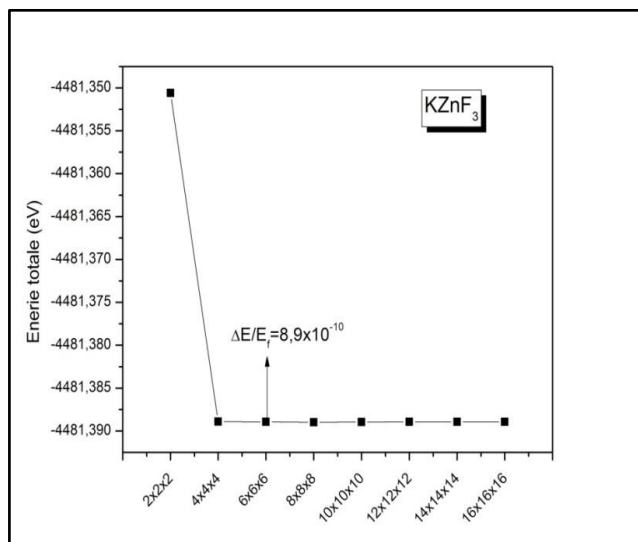


Figure III.1 : Evolution des énergies du $KZnF_3$ en fonction du différentes grilles de points k

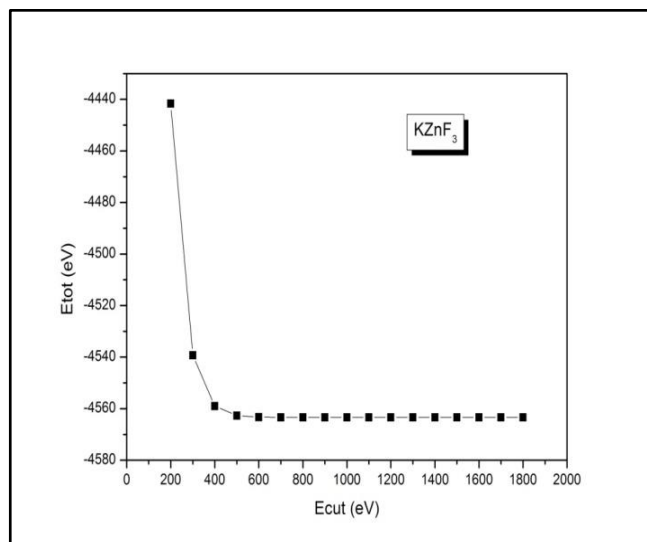


Figure III.2 : Evolution des énergies du $KZnF_3$ en fonction de l'énergie de coupure

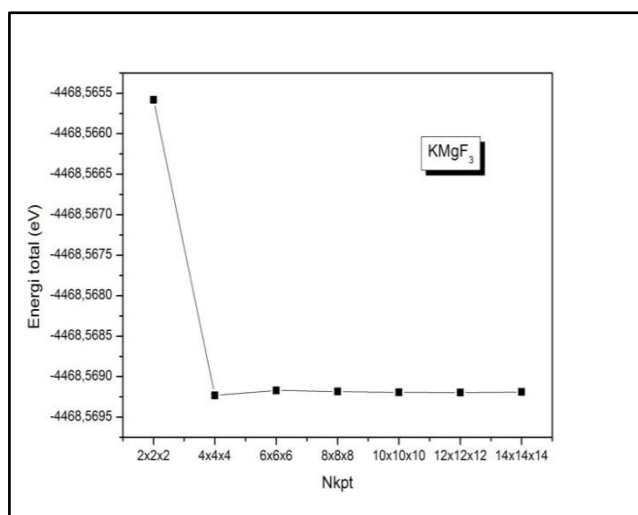


Figure III.3 : Evolution des énergies du $KMgF_3$ en fonction du différentes grilles de points k

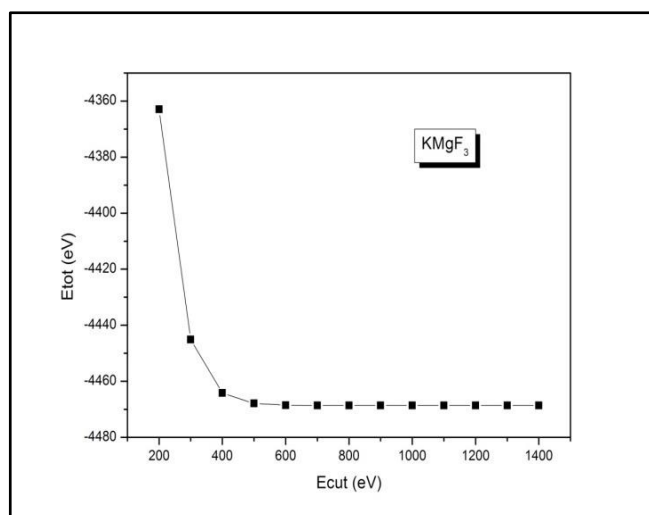


Figure III.4 : Evolution des énergies du $KMgF_3$ en fonction de l'énergie de coupure

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. Les points de haute symétrie sont : Γ : $\pi/a(0,0,0)$, X : $\pi/a(1,0,0)$, M : $\pi/a(1,1,0)$ et R : $\pi/a(1,1,1)$.

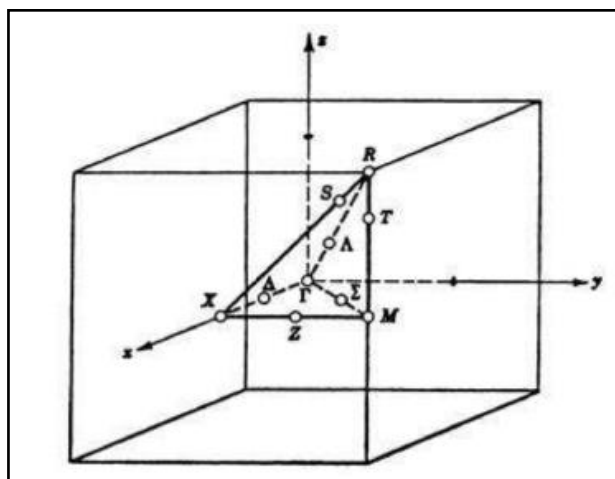


Figure III.5 : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique simple.

Dans ce travail nous avons étudié deux composés fluoro-pérovskites de type KXF_3 ($X = Mg$ et Zn). Les atomes de potassium (K) occupent les sommets de cube, le magnésium (Mg) et le zinc (Zn) le centre et les atomes du fluor (F) les centres des faces du cube. La **Figure III.6** représente la structure cristalline du composé $KMgF_3$.

Les positions atomiques sont:

K: (0, 0, 0),

Mg, Zn: (1/2, 1/2, 1/2) et

F: (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2) et (1/2, 1/2, 0).

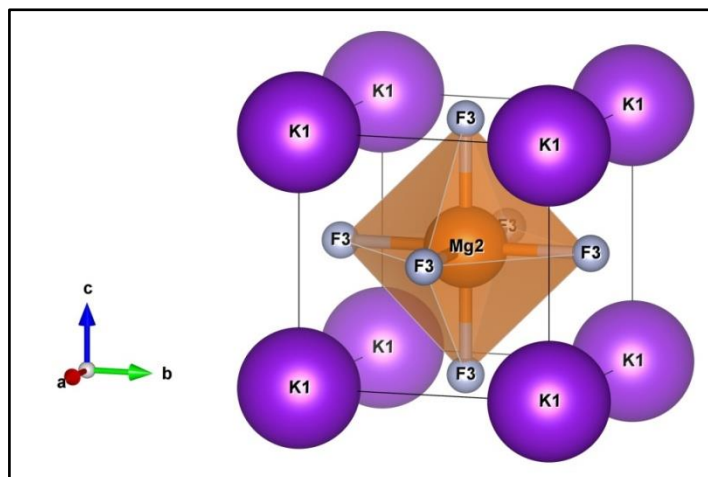


Figure III.6 : La structure cristalline du composé $KMgF_3$.

III.1.3 Optimisation structural

L'optimisation de la structure avec le code CASTEP nous permet de raffiner la géométrie d'une structure pour obtenir une structure plus stable par minimisation de l'énergie totale. Ceci se fait en exécutant un programme itératif dans lequel les coordonnées des atomes et les paramètres de la maille sont modifiés jusqu'à ce que l'énergie totale de la structure soit réduite au minimum. [2]

Après avoir obtenu la convergence de l'énergie cinétique de coupure et le nombre de k point, nous passons a une autre étape qui est celle de l'optimisation de la géométrie .Cette dernière nous aide à déterminer les propriétés de l'équilibre de la structure tels que le paramètre du réseau Les résultats sont regroupés dans le **tableau III.1** Notre résultat obtenu concernant la structure d'équilibre pour la phase cubique est en très bon accord avec les résultats expérimentaux

Tableau III.1 les paramètres de maille avant et après optimisés la convergence de l'énergie de coupure et le nombre de k points

	Références	$a(A^\circ)$	E_{cut}	Nkpt
KMgF₃	Exp[3]	3.990		
	Notre travail	4.007	800	6x6x6
	Théorie[3]	3.91		
KZnF₃	Exp[3]	4.055		
	Notre travail	4.275	800	6x6x6
	Théorie[3]	3.973		

III.2 Etude des propriétés électroniques

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et les densités d'états partielles et totale (PDOS et TDOS) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

III.2.1 Structure de bandes

Nous avons calculé la structure de bandes des composés KMgF₃ et KZnF₃ le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin à l'aide de l'approximation GGA- PBEsol.

Les deux figures ci-dessous (**Figure III.7 et III.8**) montrent les structures des bandes des deux composés KMgF₃ et KZnF₃ d'où on remarque que les deux composés ont des gap indirect : le maximum de la bande de valence se situe au point R et le minimum de la bande de conduction se situe au point Γ .

On a trouvé les valeurs 7.021eV pour KMgF₃ et 3.649eV pour KZnF₃. Nos résultats sont regroupés sur le **tableau III.2** en comparaison avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles. On remarque que ces composés présentent un large gap énergétique qui est une caractéristique commune des fluoro-pérovskites. [1]

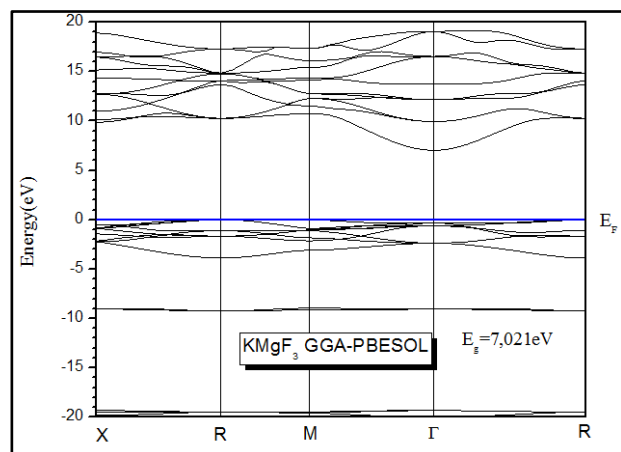


Figure III.7 : La structure de bandes du composé KMgF_3

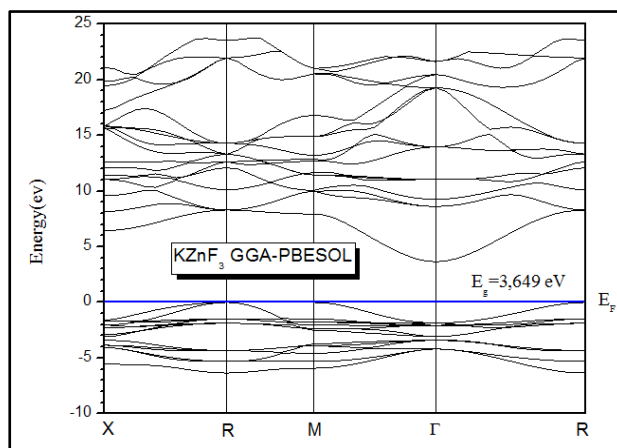


Figure III.8: La structure de bandes du composé KZnF_3

Tableau III.2 : énergies de gap de KMgF_3 , KZnF_3

	Calculs	Energie de gap E_g (eV)
KMgF₃	Nos calculs GGA-PBESOL	7,021
	GGA	7.0586 ^j
	Expérience	12.4 ^{b,c,d}
	Théorie	6.95 ^a
KZnF₃	Nos calculs GGA-PBESOL	3,649
	GGA	3.7517 ^j
	Expérience	--
	Théorie	3.644(GGA) ^e

^aRéf[4], ^bRéf [5], ^cRéf [6], ^dRéf [7], ^eRéf [8], ^jRéf [3]

III.2.2 La densité d'état électronique :

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS) on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

i) Identification des bandes du KZnF_3 : D'après la figure III.9, on remarque un pic situé autour de -10.6eV formé totalement des orbitales p de K. Les bandes de valence se trouvant entre -6.7eV et

0 eV sont essentiellement formées par les orbitales p de F hybridées avec les orbitales d de Zn. La bande de conduction (3.65eV-22.5eV) est formée principalement de l'orbitale p et s de Zn avec une très faible contribution de l'orbitale s de K

ii) Identification des bandes du KMgF₃: De la figure III.9, nous concluons que le pic dans la bande de valence situées -9.8eV et -8.1eV est formé essentiellement des états p de l'atome K. la structure située entre -3.75eV et 0eV est essentiellement formé par l'orbitale p de F hybridée avec Mg. La bande de conduction situées 7eV et 20eV est formé principalement d'états p de Mg avec une contribution d'états s de Mg et des états p et s de K

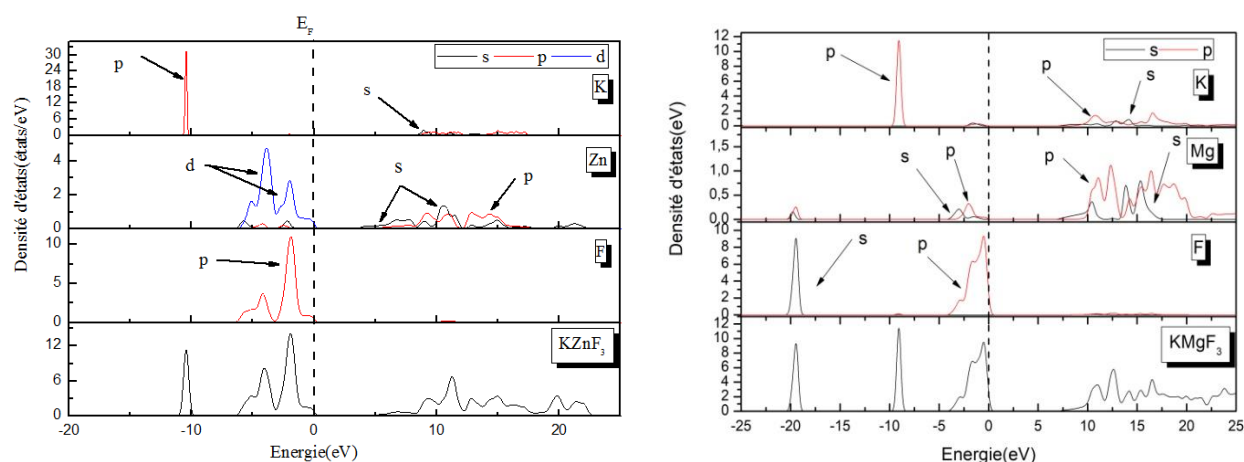


Figure III.9 : Densité d'états totale et partielle des composés KMgF₃ et KZnF₃.

III.2.3 L'analyse de population de Mulliken:

L'analyse de population exprime la nature de liaison entre deux atomes, elle prend une valeur comprise entre 0 et 1. La tendance vers le 0 indique que la liaison ionique est dominante, et la tendance vers l'unité indique que la liaison est dominée par la nature covalente (voir **Figure III.10**). nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de chacun de ces deux composés en se basant sur l'analyse de population de Mulliken. Les résultats de ce type de calcul ; charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants des deux composés, sont rassemblés dans le **Tableau III.3**.

Le **Tableau III.4** donne une idée sur les interactions entre les populations électroniques des liaisons atomiques dans les deux composés étudiées

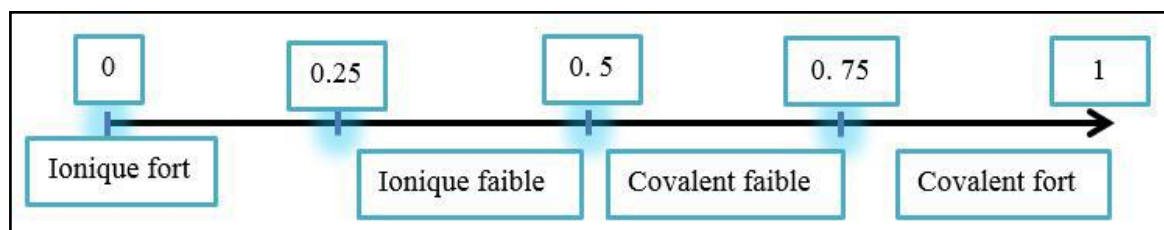


Figure III.10 : Classification des liaisons selon leur population électronique.

Tableau III.3 : Charges partielles et totales et charges transférées pour KMgF_3 , KZnF_3 issues de l'analyse de population de Mulliken.

		s(e)	p(e)	d(e)	Charge(e)
KMgF₃	F	1.95	5.72	-	-0.67
	Mg	2.35	6.47	-	1.18
	K	2.28	5.90	-	0.82
KZnF₃	F	1.95	5.62	-	-0.57
	K	2.17	5.80	-	1.03
	Zn	0.59	0.71	10.00	0.69

Tableau III.4 : Population de Mulliken des liaisons atomique

	Distance	Population	Longueur
KMgF₃	F-Mg	0.43	2.00355
	F-K	0.03	2.83344
	F-F	-0.07	2.83344
	Mg-K	-0.64	3.47025
KZnF₃	F-Zn	0.54	2.02577
	F-K	-0.03	2.86487
	F-F	-0.07	2.86487
	K-Zn	-7.65	3.50874

III.2.4 La densité de charge électronique :

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction, nous donne des informations sur le transfert de charge et par conséquent la nature de la liaison.

Les figures (III.11), (III.12), présentent les distributions de charges sur les deux plans (001) et (200). Ces deux plans nous permettent d'envisager la liaison entre F et K (plan (001)), et la liaison F et Zn/Mg (plan (200)).

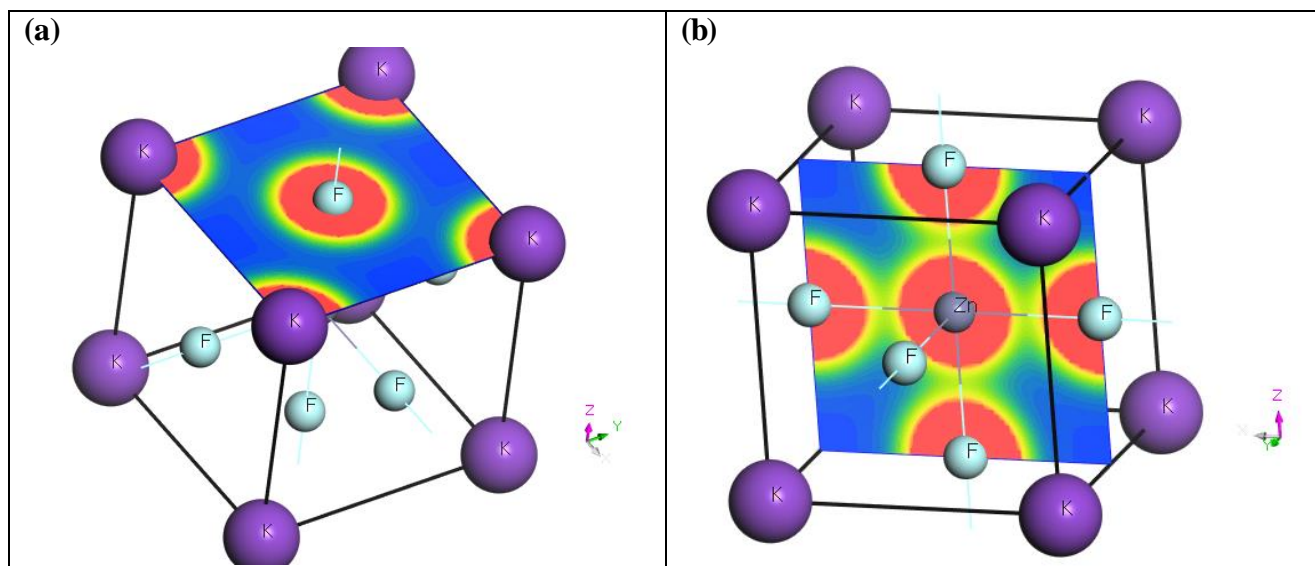


Figure III.11 : densité de charge dans le plan (001) (a) et le plan (200) (b) pour le composé KZnF_3 .

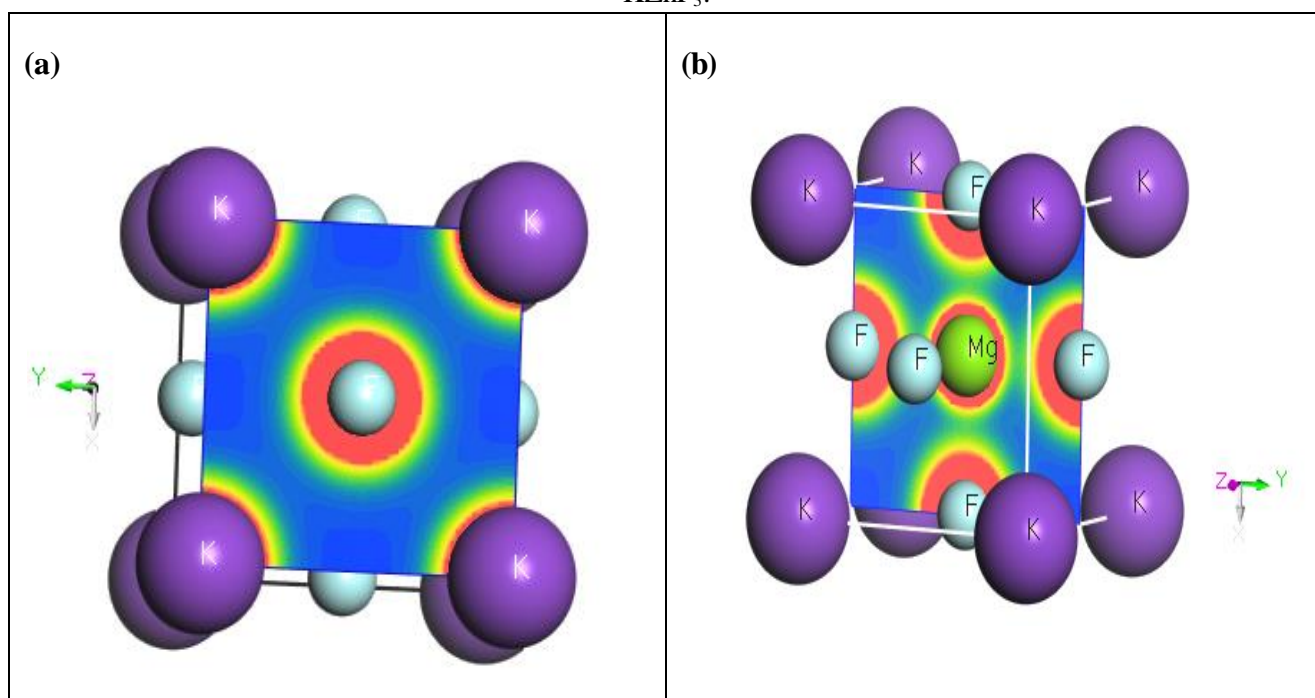


Figure III.12 : densité de charge dans le plan (001) (a) et le plan (200) (b) pour le composé KMgF_3 .

Une première comparaison entre les cartes de densité de charges sur les deux plans pour les deux composés KZnF_3 , KMgF_3 en remarque :

- la liaison entre F et Zn dans plan (200) indique le caractère covalent faible de la liaison Zn-F dans le KZnF_3 .
- La liaison entre F et K dans plan (001) indique le caractère ionique forte de F-K dans le KZnF_3
- La liaison entre F et Mg dans plan (200) indique un caractère ionique faible de la liaison Mg-F dans le KMgF_3 .

- La liaison entre F et K dans plan (001) indique un caractère ionique forte de F-K dans le KMgF_3 .

Ceci peut être confirmé par les valeurs de la population issue de l'analyse de Millikan donnée dans le tableau III.4 on voit que les liaisons Mg-F de population Millikan $0.25 < P = 0.43 < 0.5$, et la liaison Zn-F de population Millikan $0.5 \leq P = 0.54 \leq 0.75$.

III.3 Etude des propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des solides sont étroitement liées à plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide, telle que l'équation d'état, la chaleur spécifique, dilatation thermique, la température de Debye, point de fusion et ainsi de suite. A partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

III.3.1 Les constantes élastiques

Les fluoro-perovskites KXF_3 ($X=\text{Mg}, \text{Zn}$) qui cristallisent dans le système cubique, possèdent trois constantes élastiques indépendantes à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Le tableau (III-5) illustre les valeurs de ces constantes calculées pour $\text{KMgF}_3, \text{KZnF}_3$ par l'utilisation de la GGA-PBEsol. Il faut noter que les constantes élastiques de ces composés ont été mesurées expérimentalement, et en les comparant aux résultats précédents.

Tableau III.5 : Les constantes d'élasticité C_{ij} des $\text{KMgF}_3, \text{KZnF}_3$.

		C11	C12	C44
KMgF₃	Nos calculs	136.79165	36.77410	43.11170
	GGA	127.82 ^j	39.04	59.72
	Expérience	132 ^f	39.6 ^f	48.5 ^f
	Théorie	127 ^h	39.5 ^h	54.6 ^h
KZnF₃	Nos calculs	133.00450	50.52735	32.80395
	GGA	138.84 ^j	45.89	63.19
	Expérience	134.5 ^e	52.70 ^e	38.10 ^e
	Théorie	131.89 ^e	50.70 ^e	50.48 ^e

^fRéf[9], ^hRéf [10], ^eRéf [8], ^jRéf [3]

- Les constantes élastiques sont positives et satisfont les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques [11] :
 $(C_{11} - C_{12}) > 0$; $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$; $C_{11} > 0$; $C_{44} > 0$.
- Les résultats calculés avec la GGA sont très bon accord avec les résultats expérimentaux. Par contre les constantes C_{11} C_{12} C_{44} sont toujours sous- estimées.

- La valeur de C_{11} est plus grande par rapport aux autres constantes (C_{12} et C_{44}), donc on peut dire que $\text{KMgF}_3, \text{KZnF}_3$ présente une résistance au changement de longueur plus importante que la résistance au changement de forme et de volume.
- À travers le tableau III.5, nous observons la convergence des résultats de nos calculs entre valeurs théoriques et expérimentaux

III.3.2. Les modules d'élasticités :

Les modules élastiques des deux matériaux ; le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de poisson ν , ont été calculés à partir des constantes élastiques C_{ij} , dans les trois approximations : Voigt, Reuss, et Hill en utilisant les équations suivantes [12-13] :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III.1})$$

et

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

où

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III.3})$$

Sachant que G_V est le module de cisaillement de Voigt [14] correspondant à la limite supérieure de G donné par la relation :

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III.4})$$

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

Et G_R est le module de cisaillement de Reuss [15] correspondant à la limite inférieure de G donné par la relation :

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

Les valeurs obtenues sont rapportées dans le **Tableau III.6**.

Tableau III.6 : Modules d'élasticité isotropes ; B , G_R , G_V , G_H , E et ν pour $KMgF_3$, $KZnF_3$, calculés à 0 GPa utilisant GGA-PBEsol.

	B	G_V	G_R	G_H	E	ν	B/G
KMgF₃	70.113	45.870	45.628	45.749	112.72	0.211	1.532
KZnF₃	78.019	36.177	35.726	35.952	93.495	0.299	2.170

À partir ces résultats, on tire les constatations suivantes :

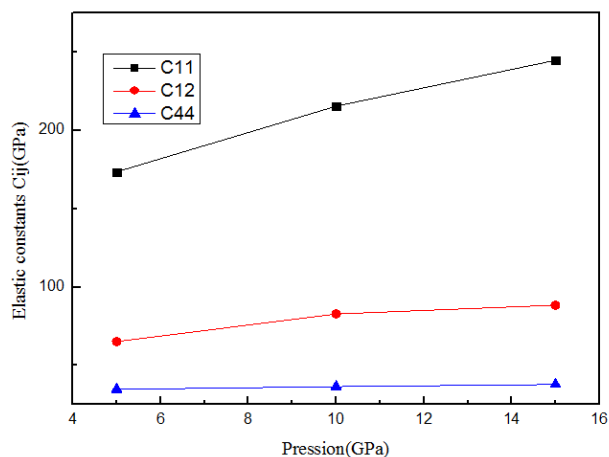
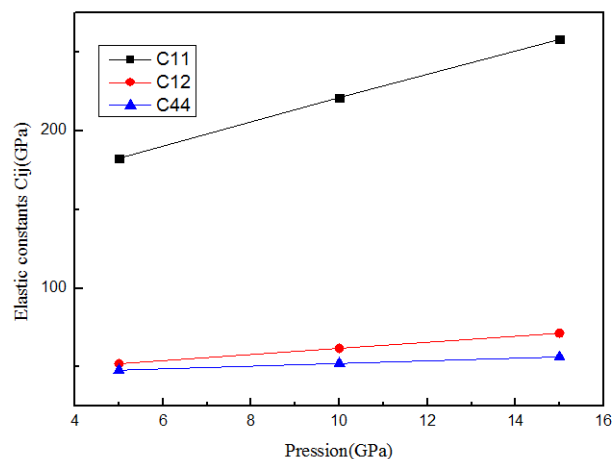
- le **tableau (III.6)**, Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les deux matériaux est en général en dessous de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$) ce qui nous permettant de classer le composé $KMgF_3$ comme fragile. Par contre, $KZnF_3$ doit être classé ductile.
- le du module de cisaillement G est inférieures au module de compressibilité B , par conséquent on déduit qu'ils sont plus résistifs à la compression volumique qu'au cisaillement.
- Le module de compressibilité satisfait aussi la condition $C_{12} < B < C_{11}$, et par conséquent nos composés sont considérés stables.
- Nos résultats montrent que le module de Young (E) de $KMgF_3$ est plus grand que celui de $KZnF_3$, donc $KMgF_3$ est plus dur que $KZnF_3$.
- Le coefficient de Poisson prend ces valeurs entre -1 et 0.5 où 0.5 est la valeur limite pour un corps chauffé devenant liquide (incompressible). La valeur la plus faible de ce coefficient indique une déformation de volume importante. Il nous donne aussi plus d'information sur les forces de liaisons. Pour des matériaux covalents, il est petit ($\sigma \approx 0.1$), tandis que pour les matériaux ioniques σ a une valeur typique de 0.25 [16]. Dans notre cas, on a trouvé pour $KMgF_3$ ($KZnF_3$) les valeur suivant pour le coefficient poisson 0.211 (0.299) indiquent un caractère ionique faible (covalent faible).

III.3.3 Effet de la pression sur les constantes élastique C_{ij}

La figure ci dessous, présente la variation des constantes élastique indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} en fonction de la pression. Les valeurs obtenues des différentes constantes élastiques sous l'effet de pression affichent généralement un comportement linéaire. qui sont résumés dans le tableau III-7

Tableau III.7 : Les coefficients de l'équation de variation C_{ij} en fonction de pression.

C_{ij} (GPa)	5 GPa	10 GPa	15 GPa	
KMgF ₃	C11	182.61555	221.23165	258.17845
	C12	52.07105	61.86040	71.45660
	C44	47.93900	52.26155	56.35140
KZnF ₃	C11	173.55795	215.50940	244.77965
	C12	65.23120	82.82780	88.45855
	C44	34.77640	36.43680	37.85295

**Figure III.13** :Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour KZnF₃**Figure III.14** :Variation des constantes élastiques C_{ij} avec la pression pour KMgF₃

Les figures (III.15) et(III.16) , présente la variation du module de compressibilité B sous l'effet de pression affichent généralement un comportement linéaire Les résultats sont récapitulés dans le **Tableau III.8**.

Tableau III.8 : Les module de compressibilité B (GPa) de variation C_{ij} en fonction de pression.

	Pression	5 GPa	10 GPa	15 GPa
KMgF ₃	B (GPa)	95.58588	114.98415	133.69722
	KZnF ₃	B (GPa)	101.34012	127.05500

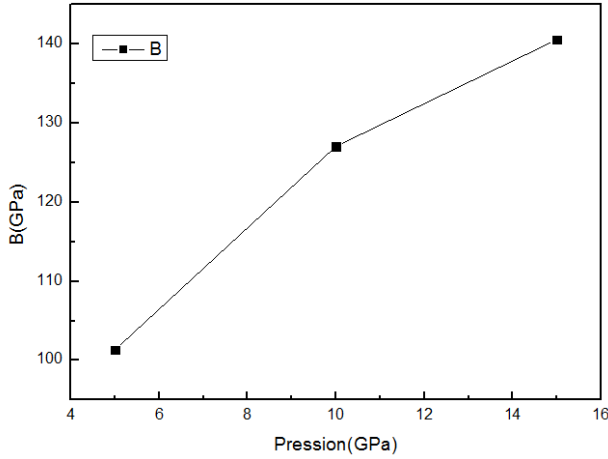


Figure III.15 : Variation du module de compressibilité B en fonction de la pression pour KMgF_3 .

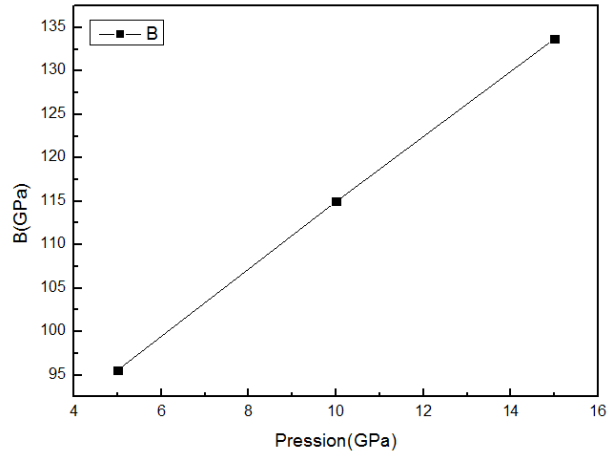


Figure III.16 : Variation du module de compressibilité B en fonction de la pression pour KMgF_3 .

III.3.4 La température de Debye θ_D

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. Le calcul de la température de Debye θ_D , à partir de la vitesse moyenne du son v_m [17], est donnée par l'équation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi v_a} \right]^{1/3} v_m \quad (\text{III.7})$$

Où h est la constante de Planck, K_B est la constante de Boltzmann et v_a est le volume de la maille conventionnelle.

La vitesse moyenne du son est donnée par l'équation suivante :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right)^{-1/3} \right] \quad (\text{III.8})$$

Où v_l et v_t sont, respectivement, la vitesse longitudinale et la vitesse transversale, et elles sont données par les expressions suivantes :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad \text{Et} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

Nous avons estimé la température de Debye θ_D des composés KMgF_3 et KZnF_3 dans l'approximation GGA-PBEsol à partir de la vitesse moyenne du son calculée à partir des modules élastiques .

Nos calculs sont représentés dans le tableau (III.9) pour KMgF_3 et KZnF_3 en utilisant l'approximation GGA-PBEsol. Les vitesses longitudinale V_l et moyenne V_m sont calculées à partir

des modules élastiques alors la température de Debye θ_D est calculée à partir de la vitesse moyenne du son.

Les deux composés sont caractérisés par des températures de Debye relativement élevées comme le montre le **Tableau III.9** La valeur de θ_D décroît comme suit $\theta_D(\text{KMgF}_3) > \theta_D(\text{KZnF}_3)$, de plus, une température de Debye élevée indique une conductivité thermique élevée, de ce fait on peut prédire que le KMgF_3 conduit mieux la chaleur que KZnF_3

Tableau III.9 : Valeurs calculées de densités (ρ en g/cm³), vitesses d'ondes (v_t , v_l et v_m en m/s) et la température de Debye (θ_D en K)

	ρ	V_t	V_l	V_m	θ_D
KMgF3					
Nos calculs	3.107	6495.79	3837.09	4247.61	539.66
GGA	--	5611.55 ^j	9072.86 ^j	5805.11 ^j	503.61 ^j
KZnF3					
Nos calculs	4.031	5589.39	2986.19	3331.08	418.57
GGA	--	4992.57 ^j	8194.43 ^j	5184.84 ^j	534 ^j

^jRéf [3]

III.4 Etude des propriétés optiques

L'optique est le domaine de la physique qui décrit les phénomènes lumineux. Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

III.4.1 La fonction diélectrique et le coefficient d'absorption

III.4.1.1 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique d'un matériau $\varepsilon(\omega, k)$ décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis au champ électrique oscillant d'une onde électromagnétique. Cette grandeur physique dépend sensiblement de la structure des bandes d'énergie du matériau considéré et elle est déterminée par les transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Elle est constituée d'une partie réelle et d'une autre imaginaire, et elle est donnée par [18]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.7})$$

En réalité, les deux parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique ne sont pas indépendantes l'une de l'autre

III.4.1.2 Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ indique la fraction de l'énergie perdue par l'onde quand elle traverse le matériau. Il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par la relation suivante [19] :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega) \quad (\text{III.8})$$

Où λ représente la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

Les figures (III.17), (III.18) représentent la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction Diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ des deux composés KZnF₃ et KMgF₃.

De la figure donnant la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ des deux composés KZnF₃ et KMgF₃, on constate que le passage à zéro de $\varepsilon_1(\omega)$ c.-à-d. ou $\varepsilon_1 = 0$ et qui reflète l'absence de la dispersion, coïncide parfaitement avec le maximum d'absorption $\alpha(\omega)$ Ce dernier est situé à l'énergie 22.01eV pour KZnF₃ (figure III.19), et à 21.1955 eV pour KMgF₃ (figure III.20) indiquant une absorption modéré des UV.

Les valeurs calculées de la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ sont 2.317 et 1.907 pour KZnF₃ et KMgF₃, respectivement.

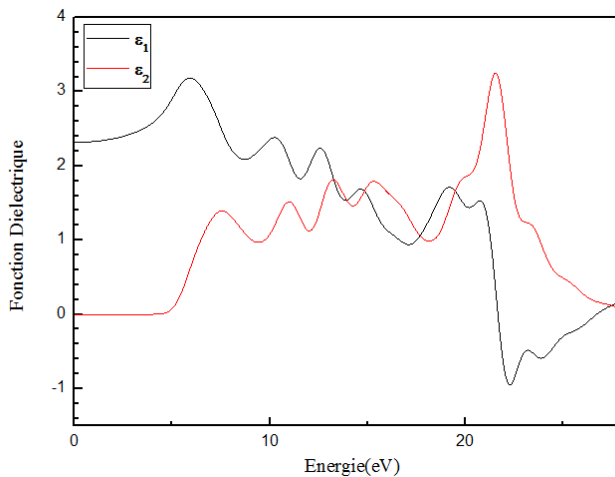


Figure III.17 : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de KZnF₃



Figure III.18 : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de KMgF₃

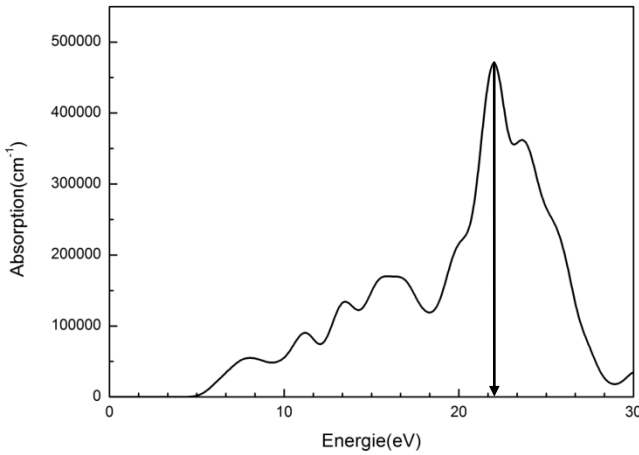


Figure III.19 : La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon du composé KZnF₃.

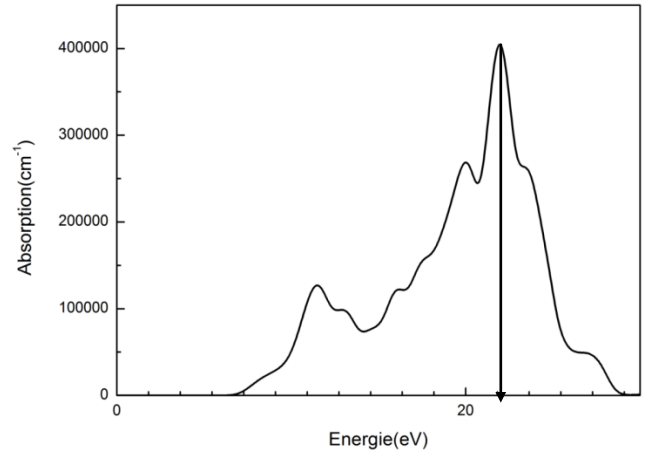


Figure III.20 : La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon du composé KMgF₃.

III.4.2 L'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la réflectivité

III.4.2.1 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction $n(\omega)$ d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide c à la vitesse de la lumière dans le matériau v selon :

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{III.9})$$

La réfraction d'un milieu peut être décrite par une seule quantité appelée l'indice de réfraction complexe. Il est généralement présenté par le symbole \tilde{n} défini par l'équation :

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{III.10})$$

La partie réelle de n , à savoir n , est la même que l'indice de réfraction en incidence normale. La partie imaginaire de n , à savoir k , est appelé le coefficient d'extinction. Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes [20] :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) + \varepsilon_1(\omega)} \right]^{1/2} \quad (\text{III.11})$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)} \right]^{1/2} \quad (\text{III.12})$$

III.4.2.2 La réflectivité

La réflexion d'un rayonnement sur une surface est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigné par le symbole $R(\omega)$ et est définie comme le rapport de l'intensité réfléchie à l'intensité incidente sur la surface [21], cette propriété définit les couleurs

des métaux. La réflectivité est calculée à partir de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction par la relation suivante [20] :

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (\text{III.13})$$

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont présentés sur les figures ci-dessous pour les deux composés étudiés. D'après ces courbes, la valeur de l'indice de réfraction statique $n(0)$ pour les deux composés KMgF_3 et KZnF_3 est 1.387 et 1.52, respectivement.

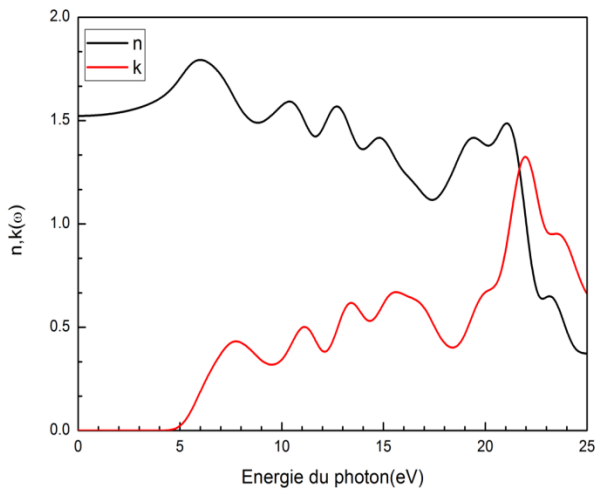


Figure III.21 : La variation de la l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé KZnF_3 .

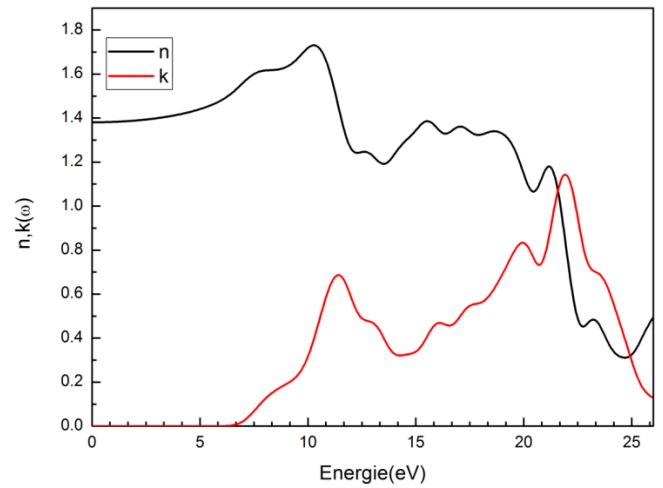


Figure III.22 : La variation de la l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé KMgF_3 .

Les figures ci-dessous montrent la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons incidents. Pour le composé KMgF_3 , $R(\omega)$ indique un maximum de 37.097% à haute énergie (22.552eV), et pour KZnF_3 , $R(\omega)$ indique deux maximums de 38.445% et 39.37% à 24.416 et 26.135 eV.

Donc nos matériaux étudiés sont a priori de bons candidats pour une utilisation dans le domaine de l'ultraviolet.

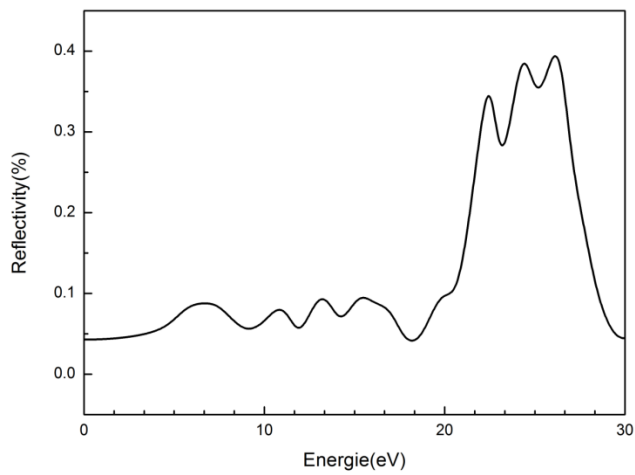


Figure III.23 : La variation de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé $KZnF_3$.

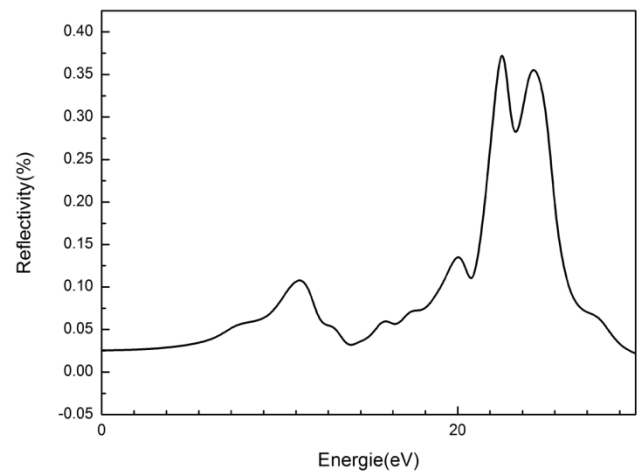


Figure III.24 : La variation de la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon du composé $KMgF_3$.

Références

- [1] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77 (18), 3865
- [2] D.J Chadi, *Phys. Rev. Lett.* 72.534 (1994).
- [3] W.FASLA, thèse de Magister, université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2014
- [4] S. Cui et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 484 (2009) 597–600
- [5] J.H. Beaumont, A.J. Bourdillon, J. Bordas, *J. Phys. C* 10 (1977) 333.
- [6] H. Takahashi, R. Onaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* 43 (1977) 2021.
- [7] R.A. Heaton, C.C. Lin, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 3538–3549.
- [8] A. Meziani et al. / *Physica B* 406 (2011) 3646–3652
- [9] H.M. Rosenberg, J.K. Wigmore, *Phys. Lett.* 24A (1967) 317.
- [10] Shouxin Cui, Wenxia Feng, Haiquan Hu, Zhenbao Feng, Yuanxu Wang, Highpressure structural, electronic, optical properties of KMgF₃: a first-principles study, *J. Alloys Compd.* 484 (2009) 597–600.
- [11] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 1999, enlarged and revised edition.
- [12] J.R. Christman, *Fundamentals of Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [13] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurement*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [14] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, édité par Taubner, Leipzig (1929)
- [15] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.*, 9, 49 (1929).
- [16] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31(2001)1.
- [17] K.HADDADI, thèse doctorat université ferhat Abbas de SETIF (2013).
- [18] M. Hosseini, T. Movlaroooy and A. Kompany, *Eur. Phys. J. B.* 2005, 46, 463–469.
- [19] Fabrice GOUBIN, Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques : application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération, université de Nantes, septembre 2003.
- [20] S. Saha, T. P. Sinha and A. Mookerjee, *J. Phys. Cond. Matter.* 2000, 12, 3328.
- [21] Michel Dupeux, aide-mémoire science des matériaux, ISBN 2100054589, Dunod, Paris, 2004.

Conclusion générale

Par une approche DFT, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états), élastiques (les constantes élastiques, les modules d'élasticité, la température de Debye) et optiques des composés KMgF_3 , KZnF_3 . Nous avons adopté dans cette étude la technique des pseudo-potentielle couplée avec la méthode des ondes planes implémentés dans le code CASTEP. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans l'approximation du gradient généralisé GGA-PBESol pour le traitement du terme d'échange et de la corrélation.

Les résultats trouvés pour les propriétés structurales sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles :

- Nous avons fait les tests de convergence et l'optimisation des composés étudiés.
- Les propriétés électroniques, en l'occurrence les densités d'états électroniques totales et partielles, et les structures de bandes énergétiques ont été étudiées et interprétées. A partir des calculs, nous avons trouvé que les matériaux étudiés KZnF_3 est un semi-conducteur à **large gap** avec un **gap indirect de 3.68 eV**, et KMgF_3 est un isolant avec un **gap indirect de 7.021eV**
- Les constantes d'élasticité et les modules : de compressibilité B , le module de cisaillement G , et le module de Young E et le coefficient de poisson ν qui décrivent le comportement élastique de ces matériaux, ont été étudiés.
- Nous avons calculé les propriétés optiques, en l'occurrence : la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, l'absorption et la réflectivité.

À la fin, j'espère que ce modeste travail réalisé dans ce mémoire de master permettra d'ouvrir de nouvelles perspectives dans l'étude des matériaux fluoro-pérovskites

ملخص:

تم إجراء دراسة لبعض الخواص الفيزيائية لمركبات الفلورو بيروفسكايت $KZnF_3$, $KMgF_3$, في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام نظرية أشباه الكمونات (PP) و الأمواج المستوية (PW) تم تنفيذها في رمز CASTEP. تم اعتماد تقريب التدرج المعمم (GGA-PBEsol) لطاقة التبادل و الارتباط. قمنا بحساب الخواص البنيوية (ثابت الشبكة) ، الخواص الإلكترونية (عصابات الطاقة وكثافة الحالات, كثافة الشحنة) ، الخواص المرورية (الثوابت المرورية ، معاملات المرورية) والخواص الضوئية (الوظيفة العازلة ، معامل الانكسار ، معامل التخامد, الامتصاص والانعكاسية) ، كما أن نتائجنا في اتفاق جيد مع نتائج الأعمال السابقة.

الكلمات المفتاحية: فلورو بيروفسكايت, نظرية دالية الكثافة, الأمواج المستوية, الخواص الإلكترونية, الضوئية و المرورية

Résumé :

une étude de quelques propriétés physique des composés fluoro-pérovskite $KMgF_3$, $KZnF_3$ a été réalisée en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des Pseudo-potentiels (PP) couplé avec les ondes planes (PW) implémenté dans le code CASTEP. L'approximation du gradient généralisé paramétré par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBEsol) pour l'énergie d'échange-corrélation a été adoptée. Nous avons étudié les propriétés structurales (constante de maille), électroniques (structure de bande, et densité d'états, densité de charge), et élastiques (les constantes élastiques, les modules d'élasticités) et optiques (La fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la réflectivité), Nos résultats sont en bon accord avec les résultats cités dans la littérature.

Mots clés : Les fluoro-pérovskites, DFT, ondes planes, propriétés électroniques, optiques, élastiques.

Abstract :

a study of some physical properties of the fluoro-perovskite $KMgF_3$, $KZnF_3$ compounds was carried out using the density functional theory (DFT) formalism and the Pseudo-potential (PP) approach coupled with the plane waves (PW) implemented in the CASTEP code. The generalized gradient approximation parameterized by Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBEsol) for exchange-correlation energy was adopted. We have studied the structural properties (grid constant), electronic (band structure, and density of states, charge density), elastic (elastic constants, modulus of elasticity) and optical (dielectric function, refractive index, extinction coefficient and reflectivity), our results are in good agreement with the results of other previous work.

Key Word : les perovskites, DFT, planes waves, properties electronic, optical, elastic.

Introduction
Générale

Chapitre I

Généralités sur les Fluoro-pérovskites

Chapitre II

PARTE

THEORIQUE

Chapitre III

Résultats et discussions

Conclusion Générale