

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمار تليجي 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

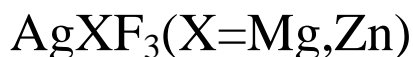
**Par :**

Mlle. NEBEG Hadjer

### THEME

---

Etude de quelques propriétés des composés de type



*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

Mr.LEFKAIER Ibn Khaldoun	Pr.	Président
Mr.BENMAKHLOUF Abdenour	M.C.A	Examineur
Mr.BOUROUROU Yahia	Dr.	Examineur
Mr. ARAR Rabie	M.C.B	Rapporteur

**Année Universitaire 2018- 2019**

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A ma chère mère (Fatima) et mon cher père (Bachir) pour leur soutien et leurs sacrifices durant mes études et dans toute ma vie. Que dieu leurs procure bonne santé et longue vie.*

*A mes frères (Idriss, Mohamed)*

*A mes sœurs (Siham, Abir, Nour El-houda )*

*A toute ma famille*

*A toutes mes amis spécialement :(Adila, Assia, Khadidja)*

*A tous ceux qui me sont chères*

*Je dédie ce travail.*

*Hadjer.*

# *Introduction Générale*

# *Chapitre I*

## *Généralités sur les Fluoro-pérovskites*

# *Chapitre II*

*Théorie de la Fonctionnelle de la  
Densité "DFT"*

# *Chapitre III*

*Résultats et discussions*

# *Conclusion Générale*

## *Remerciements*

*Je remercie ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné la force, la volonté et la patience pour mener à terme ce travail.*

*Je remercie mon encadreur Mr ARAR Rabie, Maitre de Conférences à l'université de Laghouat, qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet de mémoire.*

*Je remercie également les membres du jury : Mr LEFKAIER Ibn Khaldoun, professeur à l'université de Laghouat, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, ainsi que Mr BENMAKHLOUF Abdenour Maitre de conférences à l'Université de Laghouat et Mr BOUROUROU Yahia Doctor à l'université de Laghouat d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à Mr HALIT Mohamed et Mr BOUCHENAF A Mohamed et Mr MAABED Said pour leurs aides.*

*A tous mes collègues et amis de la section 2ème année Master physique.*

## Liste des symbols

Abréviations les plus couramment utilisées :

**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*)

**LDA** : Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*)

**GGA** : Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)

**$E_g$**  : Bande interdite (*Energy band gap*)

**DOS** : Densité d'états (*Density of states*)

**TDOS/PDOS** : Densité d'états totale/partielle (*Total/Partial density of states*)

**G** : Module de cisaillement (*Shear modulus*)

**$G_v$**  : Le module de cisaillement de Voigt

**$G_R$**  : Le module de cisaillement de Reuss

**E** : Module de Young (*Young Modulus*)

**$\nu$** : Le coefficient de Poisson

**B**:La compressibilité

**$v_m$** : la vitesse d'onde élastique moyenne

**$\theta_D$**  : La température de Debye

**$v_l$**  : La vitesse longitudinale

**$v_t$**  : La vitesse transversale

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure (I.1):</b> Modèle de structure d'une pérovskite idéal.....	5
<b>Figure (I.2):</b> Maille élémentaire de la structure pérovskite $ABX_3$ .....	5
<b>Figure (I.3):</b> Schéma de principe de la méthode Czochralski.....	9
<b>Figure (I.4):</b> Monocristaux de $KMgF_3$ (a) et $BaLiF_3$ (b) élaborés par la méthode Czochralski.....	9
<b>Figure (III.1) :</b> la structure cristalline des composés $AgMgF_3$ . $AgZnF_3$ .....	22
<b>Figure (III.2) :</b> Evolution des énergies du $AgZnF_3$ en fonction de l'énergie de coupure.....	23
<b>Figure (III.3) :</b> Evolution des énergies du $AgZnF_3$ en fonction du nombre des points spéciaux.....	23
<b>Figure (III.4):</b> Evolution des énergies du $AgMgF_3$ en fonction de l'énergie de coupure..	24
<b>Figure(III.5):</b> Evolution des énergies du $AgMgF_3$ en fonction du nombre des points spéciaux.....	24
<b>Figure (III.6) :</b> La structure de bande du $AgZnF_3$ .....	25
<b>Figure (III.7) :</b> La structure de bande du $AgMgF_3$ .....	25
<b>Figure (III.8) :</b> densité d'états électroniques totale et partielle du $AgZnF_3$ .....	26
<b>Figure (III.9) :</b> densité d'états électroniques totale et partielle du $AgMgF_3$ .....	27
<b>Figure(III.10)</b> variation de l'énergie de gap $AgZnF_3$ .....	28
<b>Figure(III.11)</b> variation de l'énergie de gap $AgMgF_3$ .....	28
<b>Figure (III.12) :</b> densité de charge dans le plan (001) et le plan (200) pour le composé $AgZnF_3$ .....	31
<b>Figure (III.13) :</b> densité de charge dans le plan (001) et le plan (200) pour le composé $AgMgF_3$ .....	31
<b>Figure (III.14) :</b> Variation des constantes élastiques $C_{ij}$ avec la pression pour $AgZnF_3$	34

<b>Figure (III.15) :</b> Variation des constantes élastiques $C_{ij}$ avec la pression pour $\text{AgMgF}_3$	34
<b>Figure (III.16) :</b> Variation des modules d'élasticité B et G avec la pression pour $\text{AgZnF}_3$ .....	34
<b>Figure (III.17) :</b> Variation des modules d'élasticité B et G avec la pression pour $\text{AgMgF}_3$ .....	34
<b>Figure (III.18) :</b> partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de $\text{AgZnF}_3$ .....	36
<b>Figure (III.19) :</b> partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de $\text{AgMgF}_3$ .....	36
<b>Figure (III.20) :</b> L'indice réfraction de $\text{AgZnF}_3$ .....	37
<b>Figure(III.21) :</b> L'indice réfraction de $\text{AgMgF}_3$ .....	37
<b>Figure (III.22) :</b> l'évolution de coefficient d'absorption en fonction d'énergie du $\text{AgZnF}_3$ .....	38
<b>Figure (III.23) :</b> l'évolution de coefficient d'absorption en fonction d'énergie du $\text{AgMgF}_3$ .....	38
<b>Figure (III.24) :</b> La réflectivité de $\text{AgZnF}_3$ .....	38
<b>Figure (III.25) :</b> La réflectivité de $\text{AgMgF}_3$ .....	38

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau (I.1)</b> : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.....	7
<b>Tableau (II.1)</b> : Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature.....	18
<b>Tableau (III.1)</b> : les paramètres d'entrée.....	22
<b>Tableau (III.2)</b> : Les valeurs de paramètre de réseau $a$ et les valeurs de convergence de $\text{AgZnF}_3$ et $\text{AgMgF}_3$ .....	24
<b>Tableau (III.3)</b> : l'énergie de gap calculée comparée à d'autres résultats.....	26
<b>Tableau (III.4)</b> : les populations et leurs différentes liaisons correspondantes.....	29
<b>Tableau (III.5)</b> : population de Mulliken des liaisons atomique dans les pérovskites $\text{AgZnF}_3$ et $\text{AgMgF}_3$ .....	29
<b>Tableau (III.6)</b> : Charges partielles pour $\text{AgZnF}_3$ , $\text{AgMgF}_3$ issues de l'analyse de population de Mulliken.....	30
<b>Tableau (III .7)</b> : les constantes $C_{ij}$ en (GPa) comparée a d`autre résultats .....	32
<b>Tableau (III .8)</b> : modules d'élasticités calculés par GGA-PBE en( GPa).....	33
<b>Tableau (III .9)</b> : Valeurs calculées de la masse volumique $\rho$ ( $g/cm^3$ ) vitesses d'ondes $v_t$ , et $v_l$ et la température de Debye $\theta_D$ (K) pour les composés $\text{AgZnF}_3$ et $\text{AgMgF}_3$ .....	36

# TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
 <b>Chapitre I :Généralités sur les Fluoro-pérovskites</b>	
<b>I.1.Introduction.....</b>	<b>4</b>
<b>I.2.Les pérovskites.....</b>	<b>4</b>
a) structure cristallographique.....	6
b) Conditions de stabilités de la structure pérovskite.....	6
c) Facteur de Goldschmidt.....	6
d) Les propriétés des pérovskites .....	8
<b>I.3.Synthèse des composés fluoro-pérovskites.....</b>	<b>9</b>
a) La méthode Czochralski.....	9
b) La méthode par réaction à l'état solide.....	10
<b>Références bibliographiques du chapitre I.....</b>	<b>11</b>
 <b>Chapitre II :Théorie de la Fonctionnelle de la Densité "DFT"</b>	
<b>II.1.Introduction.....</b>	<b>12</b>
<b>II.2. Equation de Schrödinger.....</b>	<b>12</b>
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	13
II.2.2. Approximation de Hartree .....	13
II.2.3. Approximation de Hartree-Fock.....	14
<b>II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....</b>	<b>14</b>
II.3.1.Introduction .....	14
II.3.2.Approche de Kohn et Sham.....	15

II.3.3.Fonctionnelle d'échange et corrélation.....	17
a) Approximation de la densité locale (LDA).....	17
b) Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA).....	18
c) Approximation du gradient généralisé (GGA).....	18
d) Méta-GGA.....	18
e) Les fonctionnelles hybrides.....	19
<b>II.4.Méthode de pseudo-potentiel.....</b>	<b>20</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre II.....</b>	<b>22</b>

### **Chapitre III :résultats et discussions**

<b>III.1.Introduction.....</b>	<b>21</b>
<b>III.2.Méthode de calcul.....</b>	<b>21</b>
<b>III.3.propriétés structurales.....</b>	<b>21</b>
III.3.1.Etude de la convergence des énergies par rapport à la grille des points k et par rapport à l'énergie de coupure.....	23
<b>III.4. propriétés électroniques .....</b>	<b>24</b>
III.4.1.La structure de bandes .....	24
III.4.2.La densité d'états électroniques.....	26
III.4.3,Effetde pression sur les propriétés électronique du $\text{AgZnF}_3, \text{AgMgF}_3$ .....	28
III.4.4. L'analyse de population de Mulliken.....	28
III.4.5. La densité de charge.....	30
<b>III.5. propriétés élastiques.....</b>	<b>32</b>
III.5.1.Les constants élastiques et les conditions de stabilité mécanique.....	32

III.5.2. Les modules élastiques.....	32
III.5.3. Effet de pression sur les propriétés élastique du $\text{AgZnF}_3, \text{AgMgF}_3$ .....	33
III.5.4. Température de Debye.....	35
<b>III.6. propriétés optiques.....</b>	<b>36</b>
III.6.1. L'indice de réfraction.....	37
III.6.2. L'absorption.....	37
III.6.3. La réflectivité.....	38
<b>Références bibliographiques du chapitre III.....</b>	<b>40</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>41</b>

### Introduction générale

Au cours de ces dernières années, les matériaux pérovskites ont acquis un énorme intérêt et sont devenus l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison des propriétés physiques et électriques extraordinaires qui caractérisent cette famille de composés. La structure pérovskite est la structure adoptée par le minéral du même nom,  $\text{CaTiO}_3$ . Cette structure usuelle a donné son nom à un type structural adopté par de nombreux matériaux synthétiques de type  $\text{ABX}_3$  ( $X=\text{O}, \text{F}, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) [1].

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la famille des fluoro-pérovskites de type  $\text{ABF}_3$  où A est un métal alcalin et B un alcalino terreux ou un métal de transition.

Il y a eu récemment un intérêt considérable pour ce type de composés qui forment actuellement une nouvelle classe de matériaux émergents. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature, concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications technologiques ciblées, comme la ferroélectricité, l'antiferromagnétisme et les propriétés optiques. Ces matériaux sont utilisés dans la fabrication des lentilles, dans les applications de lithographie optique, l'optoélectronique, la supraconductivité et en particulier dans le domaine ultra-violet [2].

Parmi les nombreuses méthodes de calcul qui sont largement utilisées en simulation atomistique et qui ont grandement fait avancer la science des matériaux et la physique du solide, on peut citer : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode, présente les avantages d'être simple à mettre en œuvre et capable de traiter à l'échelle atomique des systèmes engendrant des atomes variés quelles que soient leurs positions dans le tableau périodique. Aussi d'être utilisable pour la prédiction de nouveaux matériaux qui n'ont jamais été encore observés dans la nature. Cela ouvre la possibilité d'étudier leurs propriétés physiques fondamentales telles que : les propriétés structurales, énergétiques, élastiques, optiques et électroniques, et cela même sans faire d'expériences pratiques [3].

Dans ce mémoire, nous avons étudié par la DFT les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des deux fluoro-pérovskites ( $\text{AgZnF}_3, \text{AgMgF}_3$ ). Nos calculs ont été réalisés en utilisant le code CASTEP.

## Introduction générale

---

Ce mémoire se compose de trois chapitres organisés comme suit : On commence par une introduction puis dans le premier chapitre nous représentons la structure cristallographique des fluorures  $ABF_3$  de manière générale, ainsi que quelques méthodes de préparation des monocristaux de ces fluorures.

Le deuxième chapitre est un rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On y présente: l'équation de Schrödinger, et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA)...etc. On y rappelle aussi la méthode de pseudo potentiels implémentée dans le code de calcul CASTEP.

Le troisième et dernier chapitre est consacré aux résultats de calcul des différentes propriétés : structurales, électroniques, élastiques et optiques des  $AgZnF_3$  et  $AgMgF_3$  et à leurs interprétations. Pour en terminer avec une conclusion générale.

### Références bibliographiques de l'introduction :

- [1] Chenine Djohar ,Diplome de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem 2019.
- [2] Chouit Nassima, Thèse de Doctorat , Université Badji Mokhtar,Annaba,2014.
- [3] Namir Ouahiba, Mémoire de Master, Université A.Mira, Béjaïa, 2017.

## Chapitre I

### Généralités sur les Fluoro-pérovskites

#### 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.Les pérovskites :

Les pérovskites est une famille de matériaux qui a prouvé, ces dernières années, une importance considérable dans les progrès technologiques, particulièrement par ses propriétés électriques comme la pyroélectricité et la piézoélectricité, les effets électro-optiques linéaire et non linéaire et les propriétés diélectriques et supraconductrices. Ces propriétés changent d'une pérovskite à une autre selon la structure cristalline et la composition chimique des pérovskites.

Le nom pérovskite remonte à 1839, quand le chimiste et minéralogiste Allemand Gustav Rose a donné le nom de pérovskite au minéral  $CaTiO_3$  qui fut découvert par le Russ A.L perovsky. le nom pérovskite s'est ensuite généralisé à toutes les structures cristallines de type  $ABO_3$  dont l'arrangement atomique est similaire à celui de  $CaTiO_3$ .

##### a) structure cristallographique

la formule général des pérovskites est  $ABX_3$ , A et B étant des cations et X étant un anion oxygène ( $O^{2-}$ ) ou un anion halogénure. dans le cas des oxydes pérovskite  $ABO_3$ , le principe de neutralité impose que la somme des valences des cations A et B soit +6 [2].

La pérovskite idéale est cubique simple et appartient au groupe d'espace  $Pm3m$ . Elle possède un motif d'une molécule par maille ( $Z = 1$ ). Le motif cristallographique de la pérovskite  $ABX_3$  contient 3 atomes (figure I.1)

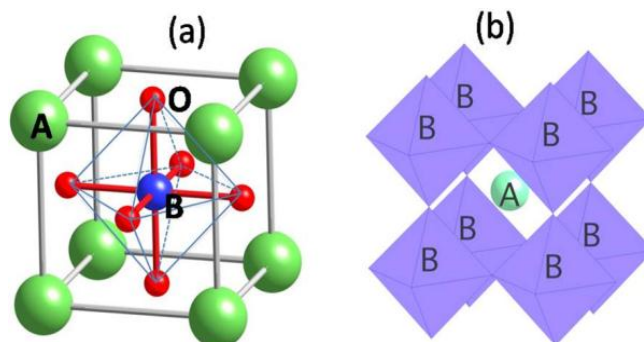


Figure (I.1):Modèle de structure d'une pérovskite idéal.

En fonction du choix de l'origine, il ya 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 es 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).

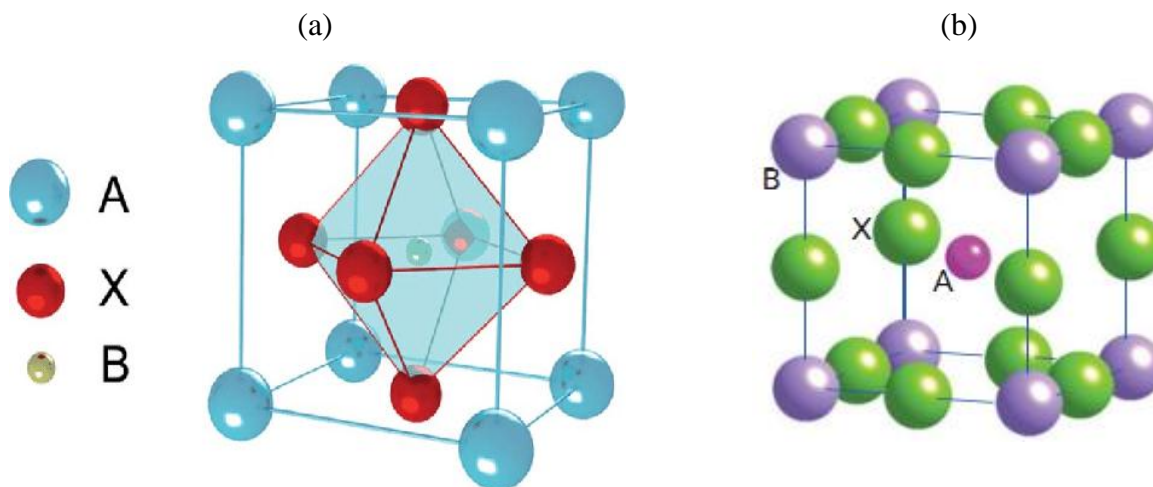


Figure (I.2): Maille élémentaire de la structure pérovskite ABX<sub>3</sub>.

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 (BaLiF<sub>3</sub>, CaLiF<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, .....).
- Les pérovskites complexes dont l'un /ou les deux sites A et B est /ou sont occupés par différents types de cation (PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>, PbSc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>, .....).

### b) Conditions de stabilités de la structure pérovskite

Pour une structure pérovskite idéale, les ions sont tangents entre eux et les octaèdres BX<sub>6</sub> sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. La stabilité de cette structure idéale dépend deux facteurs:

- le rapport du volume du polyèdre de cation A (V<sub>A</sub>) à celui du cation B (V<sub>B</sub>) est exactement de 5. ce rapport V<sub>A</sub>/V<sub>B</sub> 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.
- Le facteur de tolérance  $\frac{(R_X + R_A)}{\sqrt{2}(R_X + R_B)}$  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 et B et de l'anion X.

### c) Facteur de Goldschmidt

Goldschmidt a défini un facteur géométrique quantitatif, appelé facteur de tolérance  $\tau$  ou facteur de Goldschmidt [3] et qui quantifie l'écart à la structure idéale lorsque  $\tau \neq 1$

$$\tau = \frac{(R_X + R_A)}{\sqrt{2}(R_X + R_B)}$$

Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de  $\tau$  par rapport à la valeur idéale. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance [4,5], comme le montre le tableau I.1

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

$\tau < 0.75$ Ilménite	$0.75 < \tau < 1.06$ Pérovskite			$\tau > 1.06$ Hexagonal
	$0.75 < \tau < 0.96$ distorsion orthorhombique	$0.96 < \tau < 0.99$ distorsion rhomboédrique	$0.99 < \tau < 1.06$ Cubique	

On remarque que les limites de stabilité de la phase pérovskite sont définies pour  $\tau$  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.

$$\tau = \frac{(R_{F^-} + R_{A^+})}{\sqrt{2}(R_{F^-} + R_{B^{+2}})}$$

Les fluorures de type pérovskite cubique n'existent que pour :  $0,88 < \tau \leq 1$

En effet, si le facteur de tolérance  $t$  est compris entre 0,76 et 0,88, la distorsion est orthorhombique et si  $\tau > 1$ , 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:

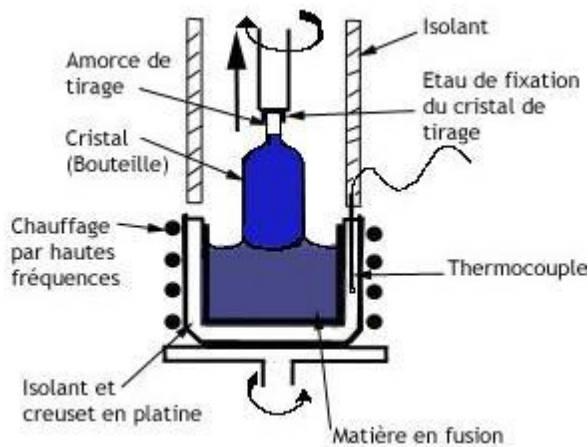
- Rotation ou inclinaison des octaèdres en raison de la taille du cation A, soit trop grande, soit trop petite pour l'emplacement.
- Déplacement des cations B du centre des octaèdres.
- Distorsion des octaèdres due aux effets Jahn-Teller [6].
- Augmentation de covalence des liaisons A-X et/ou B-X.

### I.3.Synthèse des composés fluoro-pérovskites

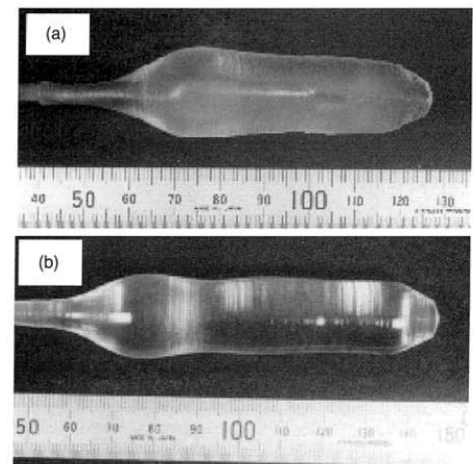
Les fluoro-pérovskites sont synthétisés par différentes méthodes, entre autres : la technique de croissance cristalline Czochralski ou par réaction à l'état solide. Cependant, la méthode Czochralski[7] reste la plus utilisée car elle nous permet d'obtenir des monocristaux de grande taille.

#### a) La méthode Czochralski

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin Figure (I.3), 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 : solide-liquide-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 Figure (I.4).



**Figure (I.3):** Schéma de principe de la méthode Czochralski.



**Figure (I.4):** Monocristaux de  $\text{KMgF}_3$  (a) et  $\text{BaLiF}_3$  (b) élaborés par la méthode Czochralski.

#### b) La méthode par réaction à l'état solide

La synthèse d'un composé de la forme  $\text{ALiF}_3$ , peut être réalisée par réaction à l'état solide à partir de poudres de grande pureté (99,9%). Le mélange stœchiométrique de départ, est préparé à partir des poudres  $\text{LiF}$  et  $\text{AF}_2$ . Au début, les éléments constitutifs sont préalablement séchés à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  sous atmosphère contrôlée ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,...). Les poudres de départ sont pesées puis mélangées intimement dans un mortier en agate afin d'homogénéiser le mélange réactionnel. Généralement, les réactions sont

effectuées dans une nacelle d'or, de platine ou d'alumine (dégazée à 600°C pendant 30minutes). Le traitement thermique est mené dans des fours permettant de chauffer, sous atmosphère contrôlée (O<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>) ou sous vide, à haute température (>800 °C) afin que la réaction entre solides s'effectue. Les produits obtenus se présentent sous la forme de cristallites de taille généralement proche de la dizaine de microns

**Références bibliographiques du chapitre I**

- [1] Chouit Nassima, Thèse de Doctorat , Université Badji Mokhtar,Annaba,2014.
- [2] Maameri Aicha, Diplôme de Magister, Université d`Oran, 2010/2011.
- [3] V.M. Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII,VIII 1927/1928.
- [4] M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst.Chem.* 26, 2008 (1970).
- [5] P. Coppens and V. Eibschutz, *Acta Crystallogr.* 19, 524 (1965).
- [6] H.A. Jahn and E. Teller. Geochemische verteilungsgesetze der elemente. *Proc. R. Soc. A*, 61, p. 220, (1937).
- [7] G.A. Sycheva, *Glass Physics and Chemistry* 24 (5) (1998) 406-410.

## Chapitre II

## Théorie de la Fonctionnelle de la Densité "DFT"

## II.1.Introduction

Le domaine de la physique des matériaux est un domaine très large et très important il est basé sur des notions de la mécanique quantique, mais la résolution de cette équation d'un système solide est très difficile alors les physiciens ont développé une nouvelle théorie c'est la 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 fondamental d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique [1].

## II.2. Equation de Schrödinger

La structure électronique d'un système physique se déduit de l'équation de Schrödinger multiélectronique indépendante du temps:

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

Avec  $E$ ,  $H$  et  $\Psi$  correspondent à l'énergie totale du système, Hamiltonien du système et la fonction d'onde du système.

L'hamiltonien non relativiste décrivant un système noyaux-électrons s'écrit:

$$H = T + V = T_e + T_n + V_e + V_n + V_{en} \quad (\text{II.2}).$$

Où chaque terme correspond à :

**l'énergie cinétique des électrons.**

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \quad (\text{II.3})$$

**l'énergie cinétique des noyaux.**

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\nabla_N^2}{m_N} \quad (\text{II.4})$$

**l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.**

$$V_e = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.5})$$

**l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.**

$$V_n = \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} \quad (\text{II.6})$$

**l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux).**

$$V_{en} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.7})$$

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.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Les électrons sont légers par rapport au noyau, cela veut dire que leur mouvement est beaucoup plus rapide alors on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Par conséquent, l'énergie potentielle noyau-noyau devient une constante. Puisque qu'on a :

$$T_n = 0 \quad \text{et} \quad V_n = 0$$

Alors on peut définir  $\psi_e$  comme fonction d'onde des électrons et par conséquent on a un nouveau Hamiltonien donné par :

$$H_e = T_e + V_e + V_{en} \quad (\text{II.8})$$

### II.2.2 Approximation de Hartree

Dans l'approximation de Hartree [2] on considère les électrons comme indépendants. L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree, s'écrit sous la forme :

$$H_i \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.9})$$

Avec l'hamiltonien  $H_i$  d'un électron s'écrit :

$$H_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

$V$  : représente l'énergie potentielle de cet électron dans le champ moyen produit par tous les noyaux du cristal.

$V_i$  : représente l'énergie potentielle d'un électron (i).

### II.2.3. Approximation de Hartree-fock

Depuis 1930 les physiciens ont tenté de montrer que l'approximation de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. Hartree et Fock [9] utilisent le déterminant de Slater[3] pour écrire la fonction d'onde et résolvent ce problème.

### II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est une reformulation du problème quantique à "N" corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique pour trouver les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. Elle constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, c'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.

La DFT repose sur deux Théorèmes fondamentaux démontrés par "Hohenberg et Kohn"

- **Théorème 1:**

L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(x, y, z)$ .

Cette fonctionnelle peut s'écrire sous la forme:  $E = E(\rho)$  et  $H = E[\rho]$

- **Théorème 2:**

Le potentiel  $V_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N_e$  donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.11})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit alors:

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

Ou:

$V_{ext}$ : représente le potentiel externe agissant sur les particules.

$F[\rho]$ : représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$F[\rho] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (\text{II.13})$$

La connaissance de cette fonctionnelle[4] permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho]$ .

### II.3.2 Approche de Kohn et Sham

La densité et toutes les propriétés de l'état fondamentales de tout système peuvent être déterminés par la recherche du minimum de l'énergie par rapport à la fonctionnelle de la densité  $\rho$ .

- **Les équations de Kohn et Sham**

Le but de ces équations est la détermination des fonctions d'ondes électronique  $\Psi_i$  qui minimisent l'énergie totale, l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle  $E_{ext}[\rho]$  sont obtenues en utilisant le principe variationnel, par conséquent l'équation de Schrödinger s'écrit alors:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

$\Psi_i(\vec{r})$  correspond à la fonction d'onde de l'électron  $i$ ,  $V_{ion}(\vec{r})$ ,  $V_{xc}(\vec{r})$  et  $V_H(\vec{r})$  correspondent au potentiel ionique, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, respectivement.

Avec:

$$V_H(\vec{r}) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{II.15})$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.16})$$

Où  $E_{xc}[\rho(r)]$  correspond à l'énergie d'échange et de corrélation

Alors les équations de Kohn-Sham [5] peuvent s'écrire sous la forme:

$$H\Psi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

Avec:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II.18})$$

Où  $V_{eff}(\vec{r})$  correspond au potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons.

Les orbitales des K – S sont décrites par l'expression suivante:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.19})$$

$\varphi_j(\vec{r})$ : Fonction de base,  $C_{ij}$ : les coefficients de développement:

Les solutions des équations de Kohn-Sham reviennent à déterminer les coefficients pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale, si les bases ont donné la matrice hamiltonienne  $H$  et la matrice de chevauchement  $S$  sont construits, l'équation séculaire est définie comme:

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.20})$$

La DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables en pratique, on a besoin de proposer une formule pour  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Donc il est nécessaire d'employer des approximations.

Dans la formulation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associés peuvent être évalués sauf celui de l'échange et corrélation.

### II.3.3. Fonctionnelle d'échange et corrélation

Dans le cadre de la DFT, la détermination des propriétés physiques d'un système à l'état fondamental passe par la résolution de l'équation de Kohn et Sham correspondante, mais à part l'approximation de Born-Oppenheimer aucune autre approximation n'a été faite jusqu'ici. Cependant, le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la Fonctionnelle d'échange et corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

#### a) Approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation)

L'approximation LDA consiste à supposer que la densité  $\rho(\vec{r})$  est localement uniforme si bien que  $E_{xc}[\rho]$  s'écrit:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.21})$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}$ : représente l'énergie d'échange- corrélation d'un gaz d'électrons uniforme.

La LDA suppose que la fonctionnelle est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.22})$$

est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.  $\varepsilon_x$

Toutefois, cette approximation donne des résultats relativement convenables pour de nombreux systèmes, y compris dans des cas présentant d'importantes variations de la densité électronique comme dans le cas des molécules.

En chaque point de l'espace, l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène peut être obtenue en utilisant la même densité du gaz d'électron homogène approximée localement en ce point.

L'approximation LDA fournit des résultats assez satisfaisants dans l'évaluation de la densité électronique, l'énergie et bien d'autres grandeurs physiques de plusieurs systèmes moléculaires et cristallins, cela malgré ces systèmes des variations accentués de densité. Ce qui est très différent du gaz d'électrons uniforme, les résultats sont pour un coût égal généralement meilleur que ceux obtenus par calcul Hartree-Fock [6].

### b) 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 :

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

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bonnes résultats pour décrire les propriétés structurales, c.-à-d qu'elle permet de déterminer les variations d'énergie avec la structure cristalline bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité de solides et de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compressibilité isotrope. Mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes.

### c) Approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations)

L'approximation du gradient généralisé consiste à rendre la fonctionnelle d'échange corrélation dépendante, non seulement de la densité électronique, mais également de son gradient  $|\tilde{\nabla}\rho(\vec{r})|$ . Cette amélioration considère le gaz d'électrons sous sa forme réelle.

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

Le terme  $\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  présente l'énergie d'échange corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

### d) Méta GGA

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

$$\tau(\vec{r}) = \sum_i^{\text{occupée}} \frac{1}{2} |\nabla\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.25})$$

Où les  $\phi$  sont les orbitales auto-cohérents déterminés par Kohn et Sham.[7]

### e) Les 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 [8].

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

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - \alpha)E_x^{LSDA} + \alpha E_{xc}^{\lambda=0} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LSDA} \quad (\text{II.26})$$

Avec  $a = 0,20$ ,  $b = 0,72$  et  $c = 0,81$ . Le paramètre  $\lambda$  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 [9] dans le tableau suivant :

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

Fonctionnelles	Année	Echange			Corrélation	
		$\rho, \nabla\rho$	$\tau$	$\% X_{HF}$	$\rho, \nabla\rho$	$\tau$
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
Mo5-2X	2005	Mo5-2X	Oui	56	Mo5-2X	Oui
Mo6-L	2006	Mo6-L	Oui	0	Mo6-L	Oui
Mo6-HF	2006	Mo6-HF	Oui	100	Mo6-HF	Oui
Mo6	2007	Mo6	Oui	27	Mo6	Oui
Mo6-2X	2007	Mo6-2X	Oui	54	Mo6-2X	Oui

### II.3. Méthode de pseudo-potentiel

Lorsque le nombre d'électrons à traiter augmente, la résolution de l'équation de Schrödinger devient difficile et le temps de calcul augmente. Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques les plus étudiées dans les systèmes moléculaires ne font intervenir que les électrons de valence.

L'idée de base de la méthode du pseudo-potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire c'est une approximation du cœur gelé [10] qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine. Il est donc raisonnable de ne pas traiter explicitement les électrons de cœur et de remplacer leurs effets sur les électrons de valence par un potentiel fictif appelé couramment pseudo-potentiel. Celui-ci inclut :

- L'interaction du noyau avec les électrons du cœur ;
- Le potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur;
- Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre électrons de cœur et de valence;
- La prise en compte partielle, au besoin, des effets relativistes.

Par construction, un pseudo-potentiel doit être additif : d'une part, il est obtenu à partir des calculs atomiques, et d'autre part, le potentiel effectif total doit être la somme des pseudos potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence. Il doit également être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudo potentiel dans des environs chimiques différents. Ces exigences constituent le fil directeur de la construction des pseudo-potentiels, ainsi que leurs principaux critères de validation

**Références bibliographiques du chapitre II**

- [1] Benyettou Samia, Diplôme de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 2016
- [2] Hammouda Mohammed, Mémoire de Magister, USTHB Alger, 2012.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, *phys Rev*, vol 136, No 3B, (1964)
- [4] Guendouz Mimoun, Mémoire Master, Université Dr Taher Moulay saida .2017.
- [5] Gallouze Malika, Thèse de Doctorat, USTHB Alger, 2013.
- [6] Benyahia Sedike, Mémoire de Master, USTHB Alger 2018.
- [7] Abes Halima, Mémoire de Master, Université Dr Taher Moulay saida .2017.
- [8] Hadrien Perrou, Thèse de Doctorat. Université Paris11 Orsay 2007.
- [9] 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).
- [10] F. Schwierz, « Graphene transistors », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no 7.

## Chapitre III

### résultats et discussions

#### III.1.Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats obtenus, concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optique des fluoro-pérovskites ABF<sub>3</sub> ( A=Ag, B=Zn,Mg) en utilisant le code CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package). Ce dernier est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode des pseudo-potentiels.

#### III.2.Méthode de calcul

Nos calculs ont été exécutés en utilisant la méthode des pseudo-potentiels implémentée dans le code CASTEP. Nos calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où la fonctionnelle d'énergie d'échange et corrélation a été traitée dans le cadre de l'approximation GGA, proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

#### III.3.Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales constituent un point de départ primordial à cause de leur impact sur les autres propriétés physiques telles que : électroniques, élastiques et optiques.

Des données d'entrées sont indispensables pour le code tels que :

Les éléments dans les matériaux.

Le système cristallin réseau de bravais, (groupe d'espace).

Les paramètre de maille (a, b , c , $\alpha$  , $\beta$  , $\gamma$  )

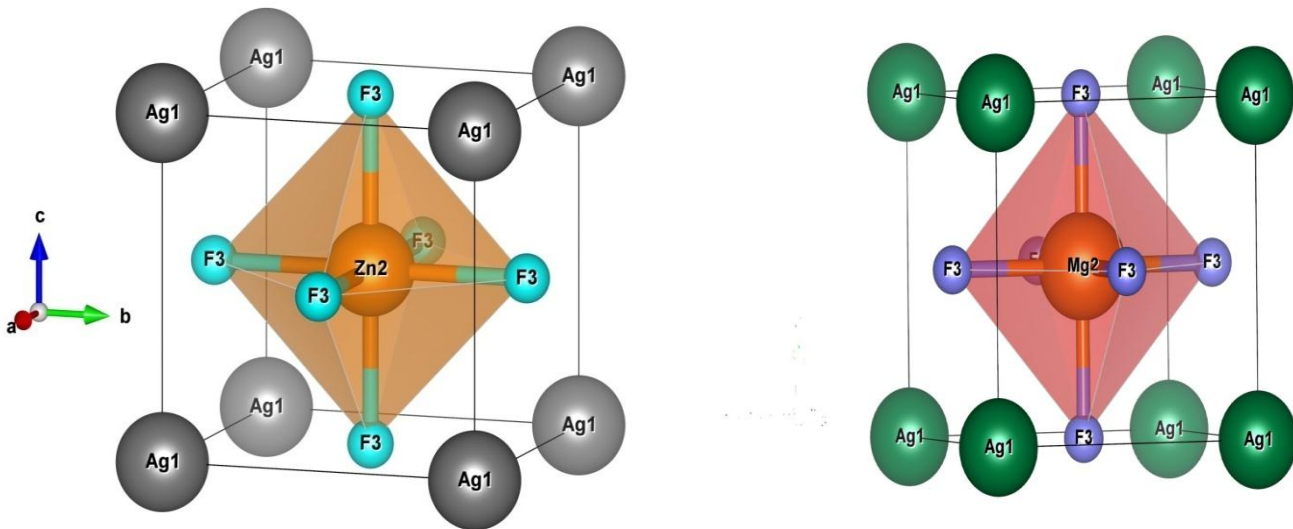
Les positions des atomes.

Ces paramètres d'entrée sont regroupés dans le tableau (III.1)

Tableau (III.1) : les paramètres d'entrée

Composes	Paramètre de maille ( $a^\circ$ )	Angle	Groupe spatiale	Position des atomes.
<b>AgZnF<sub>3</sub></b>	a=b=c=3.970 [1]	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	221	Ag(0,0,0) Zn(1/2,1/2,1/2) F <sub>3</sub> (0,1/2,1/2).
<b>AgMgF<sub>3</sub></b>	a=b=c=3.920.[1]	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	221	Ag(0,0,0) Mg(1/2,1/2,1/2) F <sub>3</sub> (0,1/2,1/2)..

Les composés AgZnF<sub>3</sub> et AgMgF<sub>3</sub> appartiennent à la famille des fluoro-pérovskites, de formule générale ABF<sub>3</sub>, avec A et B appartenant aux groupes des métaux alcalins et métaux alcalino-terreux respectivement. Nos deux composés sont des pérovskites cubiques qui cristallisent dans le groupe d'espace *Pm3m*. Les atomes A occupent les positions 1a de coordinnence 12, les atomes B les positions 1b de coordinnence 6 et les atomes de fluor les positions 3c qui sont les centres des faces.

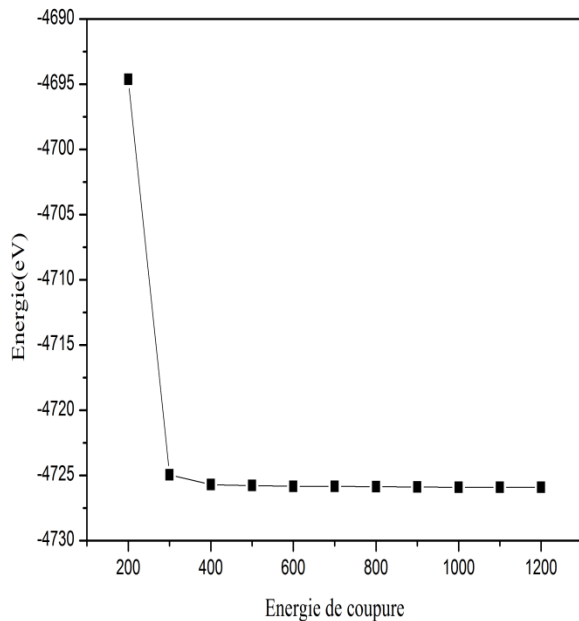
Figure (III.1) : la structure cristalline des composés AgMgF<sub>3</sub>.AgZnF<sub>3</sub>.

### III.3.1. Etude de la convergence des énergies par rapport à la grille des points k et par rapport à l'énergie de coupure $E_{\text{cut}}$ :

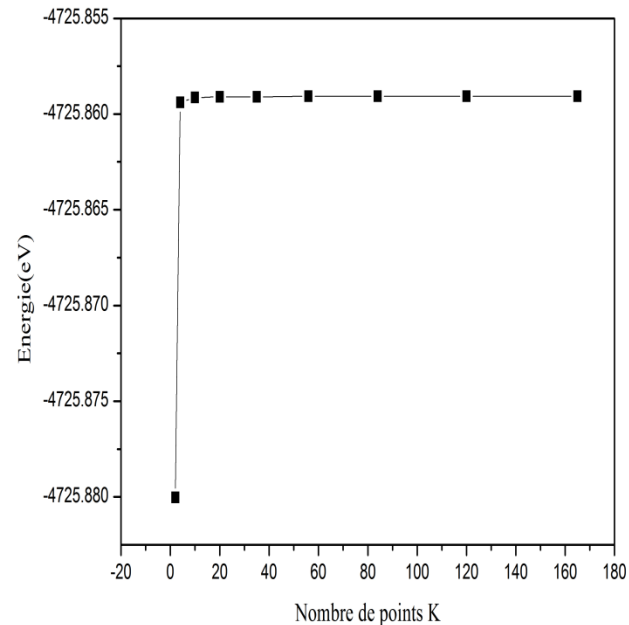
La convergence des énergies par rapport à la grille des points k a été étudiée en adoptant les fonctionnelles d'échange et corrélation GGA-PBE de la manière suivante :

Nous avons d'abord fixé la grille des points k (4x4x4) en choisissant une valeur élevée d'  $E_{\text{cut}}$  tel que  $E_{\text{cut}}=800$  ( on prend un critère de convergence de l'énergie qui égale à  $10^{-6}$  eV) puis nous avons fait varier la grille des points k de (2x 2 x 2) à (18x18 x18) pour  $\text{AgZnF}_3$  et (2x 2 x 2) ) à (16x16 x16) pour  $\text{AgMgF}_3$ .

#### ➤ $\text{AgZnF}_3$ :



**Figure (III.2) :** Evolution des énergies du  $\text{AgZnF}_3$  en fonction de l'énergie de coupure.

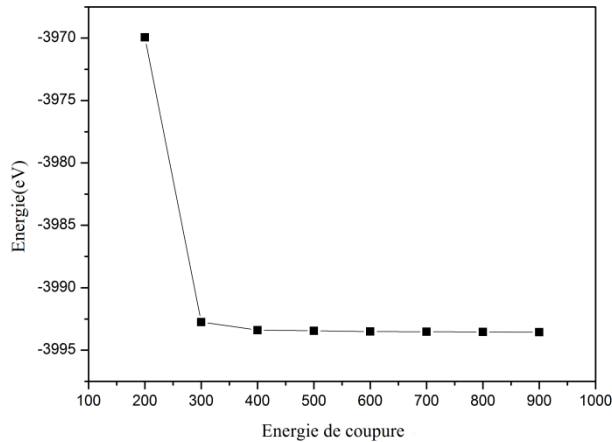


**Figure (III.3) :** Evolution des énergies du  $\text{AgZnF}_3$  en fonction du nombre des points spéciaux.

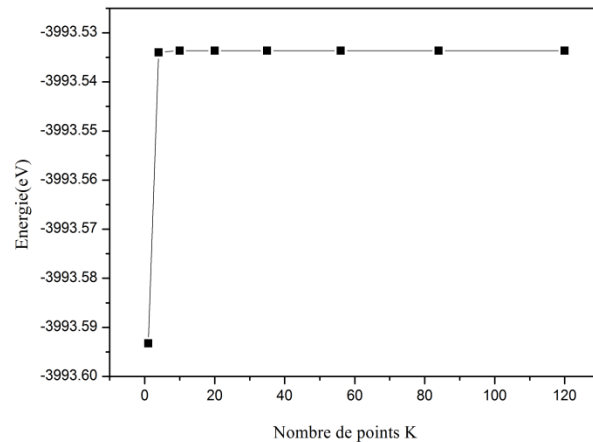
La courbe de la figure (III.2) diminue puis se stabilise après une certaine valeur de l'énergie de coupure et ceci traduit une convergence, la valeur de convergence de  $E_{\text{cut}}$  est de 800eV.

La courbe de la figure( III.3) montre une croissance puis une stabilisation de l'énergie à partir de (4x4x4). ceci veut dire que le calcul a convergé, et que la meilleure convergence est atteinte à la valeur optimale (NK-points réduits =120 de la grille 14x14x14).

➤ **AgMgF<sub>3</sub>** :



**Figure (III.4):**Evolution des énergies du AgMgF<sub>3</sub> en fonction de l'énergie de coupure.



**Figure (III.5):**Evolution des énergies du AgMgF<sub>3</sub> en fonction du nombre des points spéciaux.

La courbe de la figure (III.4) diminue puis se stabilisent après une certaine valeur d'énergie de coupure, ceci traduit une convergence, la valeur de convergence de  $E_{cut}$  choisie est de 800.

La courbe de la figure (III.5) montre une croissance puis une stabilisation d'énergie à partir de (4x4x4). ceci veut dire que le calcul a convergé, et que la meilleur convergence est atteinte à la valeur optimale (NK-points réduits =40 de la grille 6x6x6).

Pour faire une étude simulationnelle de n'importe quel matériaux avec n'importe quel code de calcul on est obligé de faire une étude de convergence des paramètres de calcul ainsi que l'optimisation de la géométrie. Dans notre cas  $E_{cut}$ , NKpt et le paramètre de réseau  $a$ .

Le résultats sont regroupés dans le tableau suivants :

**Tableau (III.2) :** Les valeurs de paramètre de réseau  $a$  et les valeurs de convergence de AgZnF<sub>3</sub> et AgMgF<sub>3</sub>

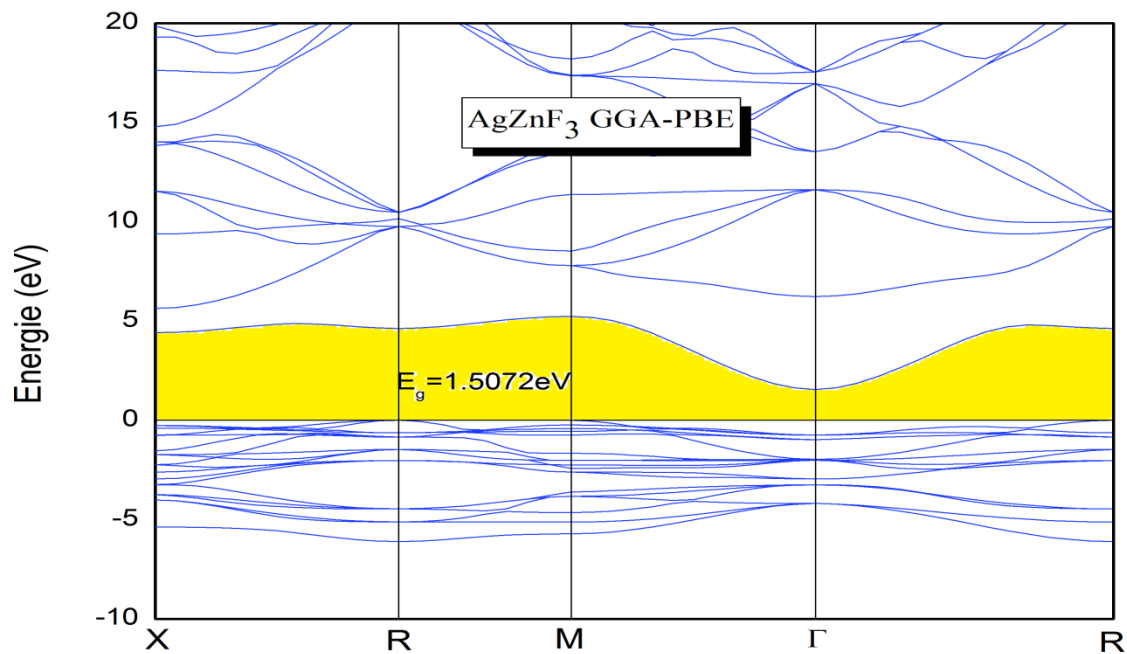
	$a$	$E_{cut}$ (eV)	NKpt
<b>AgZnF<sub>3</sub></b>	4.070095	800	120
<b>AgMgF<sub>3</sub></b>	4.019949	800	40

### III.4. Propriétés électroniques:

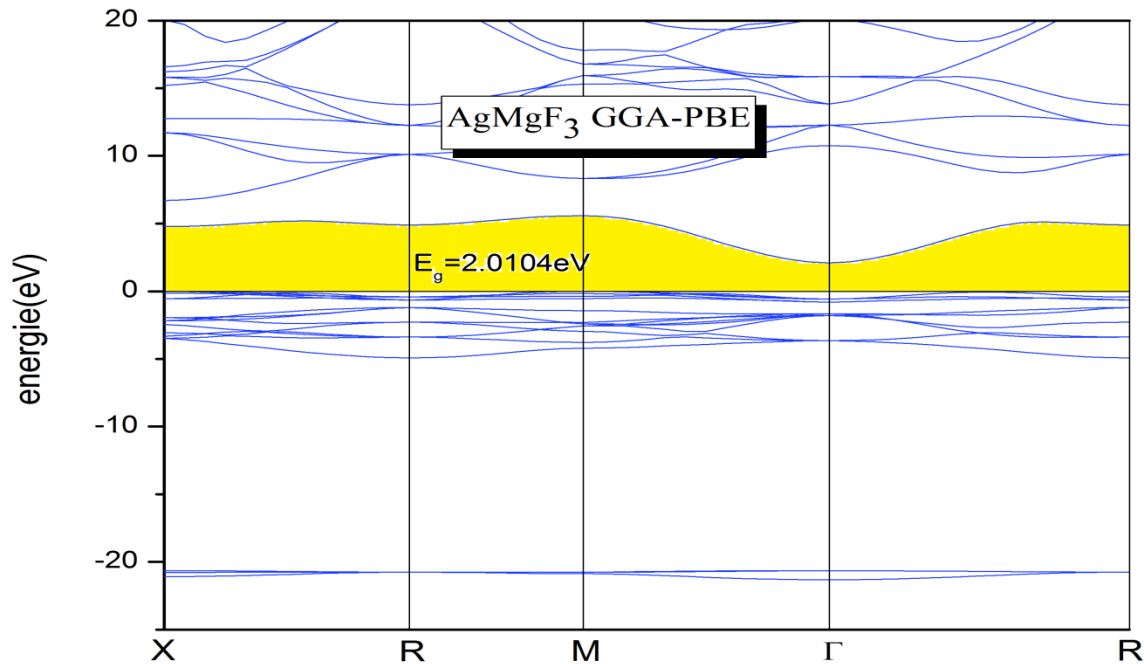
#### III.4.1. La structure de bandes:

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Nous avons étudié la structure de bandes des composés  $\text{AgZnF}_3$ ,  $\text{AgMgF}_3$  en utilisant l'approximation GGA-PBE avec les paramètres de maille optimisée.



**Figure (III.6) :** La structure de bande du  $\text{AgZnF}_3$



**Figure (III.7) :** La structure de bande du  $\text{AgMgF}_3$

à partir la figure (III.6) le composé  $\text{AgZnF}_3$  dans le système cubique possède un gap indirect d'une valeur de 1.5072 eV entre un maximum de la bande de valence au point R et un minimum de la bande de conduction au point  $\Gamma$ .

Et dans la figure (III.7) le composé  $\text{AgMgF}_3$  possède un gap indirect d'une valeur de 2.0104 eV entre un maximum de la bande de valence au point M et un minimum de la bande de conduction au point  $\Gamma$

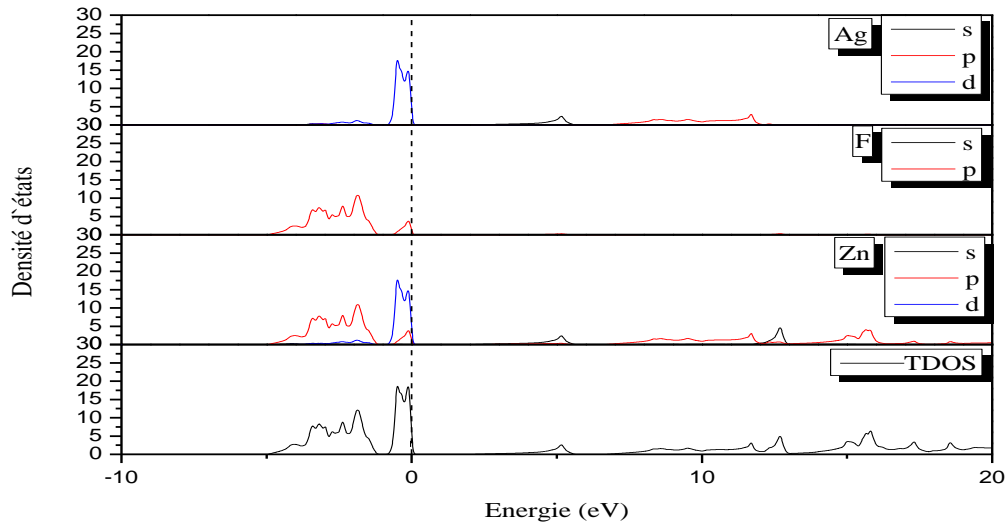
Les valeurs des énergies de gap sont reportées dans le tableau (III.3) et sont comparées à d'autre étude.

**Tableau (III.3) :** l'énergie de gap calculée comparée à d'autres résultats.

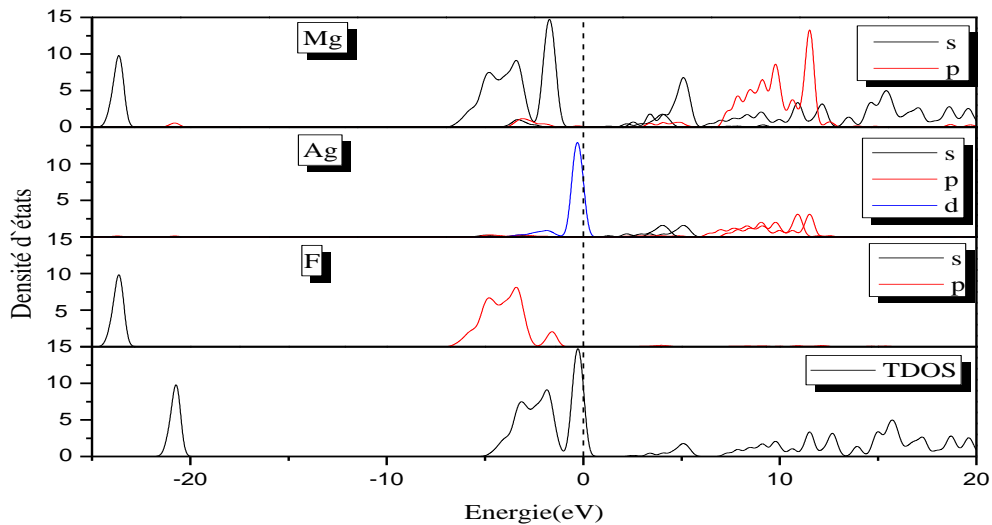
Composé	Méthode	$E_g$ (eV)
<b><math>\text{AgZnF}_3</math></b>	GGA-PBE	Notre travail 1.507
		Autre travaux 1.6310 [1]
		Théorie 0.75 [2]
<b><math>\text{AgMgF}_3</math></b>	GGA-PBE	Notre travail 2.0104
		Autre travaux 2.1342 [1]
		Théorie 0.78 [2]

### III.4.2. La densité d'états électronique:

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure de bandes électronique, nous avons calculé les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des composés  $\text{AgZnF}_3$ ,  $\text{AgMgF}_3$ , en utilisant l'approximations GGA-PBE.



**Figure (III.8) :**densité d'états électroniques totale et partielle du  $\text{AgZnF}_3$ .



**Figure (III.9) :**densité d'états électroniques totale et partielle du  $\text{AgMgF}_3$

Les figures (III.8) et (III.9) représentent les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des composées  $\text{AgZnF}_3$ ,  $\text{AgMgF}_3$  calculés par l'approche GGA-PBE.

- $\text{AgZnF}_3$

Nous pouvons distinguer un région de valence (BV) :

La régions (BV) comprise entre  $[-5,0]$  est dominée par les états d de l'argent et les états p du fluor et les états (p,d) du zinc .

La bande de conduction (BC) est limité entre  $[2,18]$  est se compose des états (s,p) de Ag,(s,p) de Zn.

- $\text{AgMgF}_3$

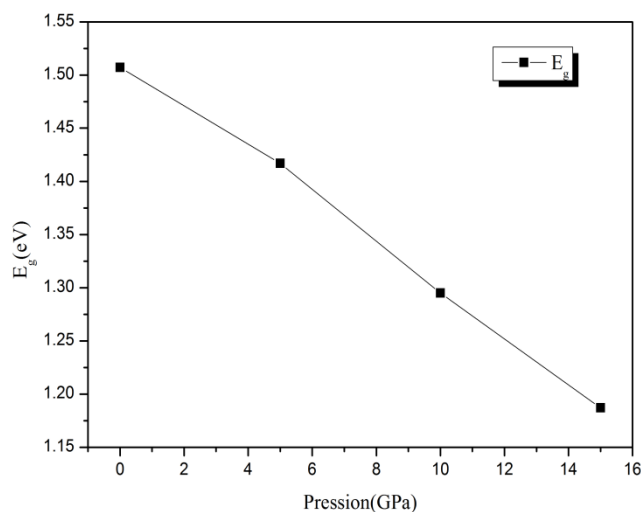
Nous pouvons distinguer deux régions de valence (BV1 et BV2) :

(BV1) est localisé a environ  $[-25,-20]$  eV cette région est composée des orbitales s de magnésium et fluor, .pour la deuxième région (BV2) se trouvant dans l'intervalle  $[-5,0]$  eV elle est formé par les orbitales s du Mg avec une faible contribution des états p du Mg, les orbitales d de Ag et les orbitales p de F.

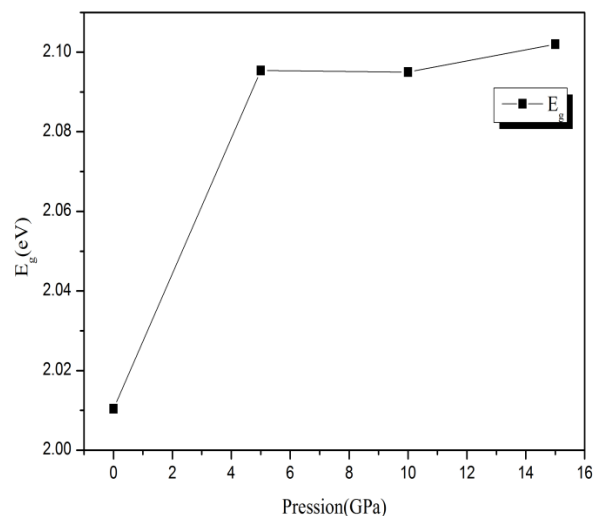
La bande de conduction (BC)  $[3,15]$  eV est formée principalement de les orbitales s de Mg et une faible contribution des orbitales (s,p) de Ag.

### III.4.3. Effet de pression sur les Propriétés électroniques du $\text{AgZnF}_3, \text{AgMgF}_3$ :

Pour décrire l'effet de pression sur les propriétés électronique on a calculé les bandes d'énergies à différents valeur de pression (5,10,15) GPa pour les deux composées, les résultats sont présentés dans les figures suivantes :



**Figure(III.10)** variation de l'énergie de gap  $\text{AgZnF}_3$ .



**Figure(III.11)** variation de l'énergie de gap  $\text{AgMgF}_3$ .

D'après les figures (III.10) et (III.11) on voit bien que les valeurs de l'énergie de gap diminuent avec la pression et cette variation est d'ordre ( $10^{-2}$  eV) pour le composé  $\text{AgZnF}_3$  alors que pour le second composé  $\text{AgMgF}_3$  nous remarquons que les valeurs de l'énergie de gap croissent en fonction de la pression.

#### III.4.4. L'analyse de population de Mulliken

L'analyse des populations des orbitales permet d'avoir une idée sur la nature des liaisons 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. L'intervalle intermédiaire présente une liaison mixte.

Le tableau suivant donne le caractère de population dans différents matériaux: les intervalles de population et les natures des liaisons correspondantes.

**Tableau (III.4) :** les populations et leurs différentes liaisons correspondantes.

Ionique	Ionique forte	Proche d'ionique	Proche de covalente	Covalente forte	Covalente
0	0 - 0.32	0.32 – 0.5	0.5 – 0.75	0.75 - 1	1

Nous avons calculé les valeurs de population pour les deux composés  $\text{AgZnF}_3$  et  $\text{AgMgF}_3$  en utilisant l'approximation (GGA-PBE). Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau (III.5) :** population de Mulliken des liaisons atomique dans les pérovskites  $\text{AgZnF}_3$  et

$\text{AgMgF}_3$ .

Composé	Distance	Population	Longueur ( $\text{Å}^\circ$ )
<b>AgZnF<sub>3</sub></b>	F – Zn	0.38	2.03505
	F – Ag	0.12	2.87799
	F – F	-0.07	2.8779
<b>AgMgF<sub>3</sub></b>	F – Mg	-2.02	2.00997
	F – Ag	0.28	2.84253
	F – F	-0.15	2.84253
	Mg - Ag	-0.50	3.48138

D'après le tableau (III.5) on observe que :

- ✓  $\text{AgZnF}_3$ 
  - La liaison entre F et Zn dans le plan (200) indique le caractère d'une liaison ionique faible F – Zn.
  - La liaison entre F et Ag dans le plan (200) indique le caractère d'une liaison ionique forte F – Ag.
  - La liaison entre F et F dans le plan (200) indique le caractère d'une liaison anti-liante F – F
  
- ✓  $\text{AgMgF}_3$ 
  - La liaison entre F et Mg dans le plan (200) indique le caractère d'une liaison anti-liante F – Mg.
  - La liaison entre F et Ag dans le plan (200) indique le caractère d'une liaison ionique faible F – Ag
  - La liaison entre F et F dans le plan (200) indique le caractère d'une liaison anti-liante F – F.
  - La liaison entre Mg et Ag dans le plan (200) indique le caractère d'une liaison anti-liante Mg – Ag.

Le tableau suivantes montre les calculs des charges partielles des orbitales pour chaque atome et la charge transférée entre les constituants des nos composés ( $\text{AgZnF}_3$ ,  $\text{AgMgF}_3$ ).

**Tableau (III.6) :** Charges partielles pour  $\text{AgZnF}_3$ ,  $\text{AgMgF}_3$  issues de l'analyse de population de Mulliken

Composé		S(e)	P(e)	d(e)	Charge(e)
<b>AgZnF<sub>3</sub></b>	Ag	0.22	0.19	10	0.60
	Zn	0.33	0.59	10	1.08
	F	1,95	5.61	0	-0.56
<b>AgMgF<sub>3</sub></b>	Ag	0.27	0.37	10	0.35
	Mg	0.25	5.91	0	1.83
	F	1.99	5.74	0	-0.73

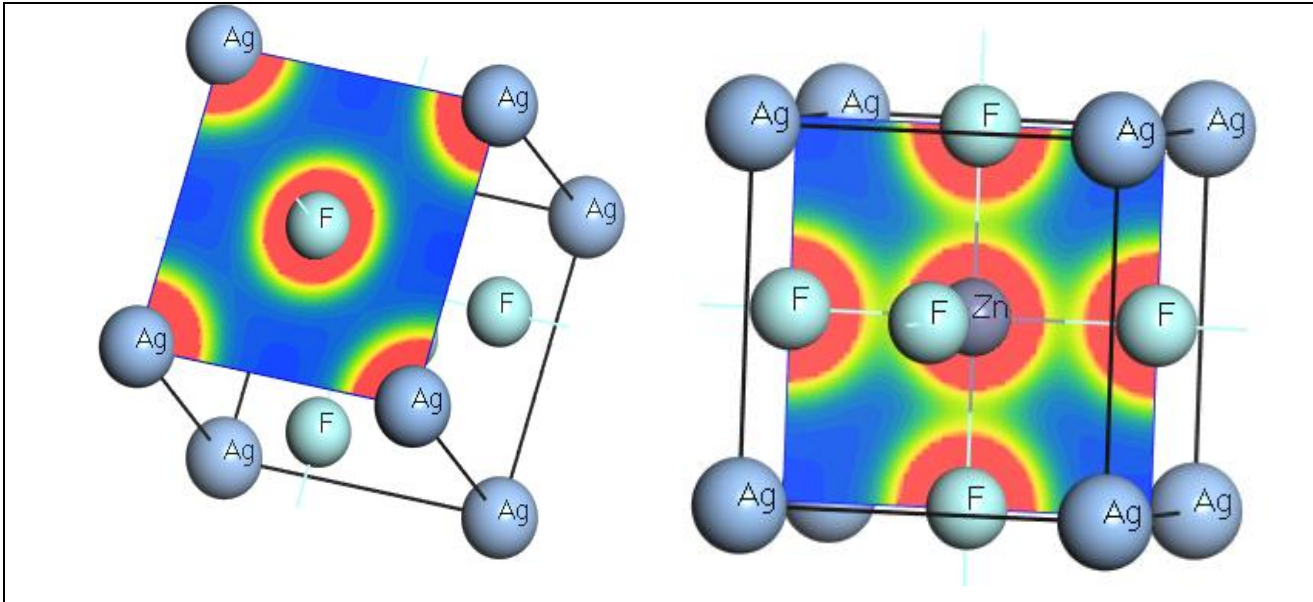
Ce tableau montre que les charges de Ag, Zn (0.60, 1.08) sont transférées vers F qui reçoit (-0.56) pour le composé  $\text{AgZnF}_3$ .

et pour  $\text{AgMgF}_3$  les charges de Ag, Mg (0.35,1.83) sont transférées vers F qui reçoit (-0.73).

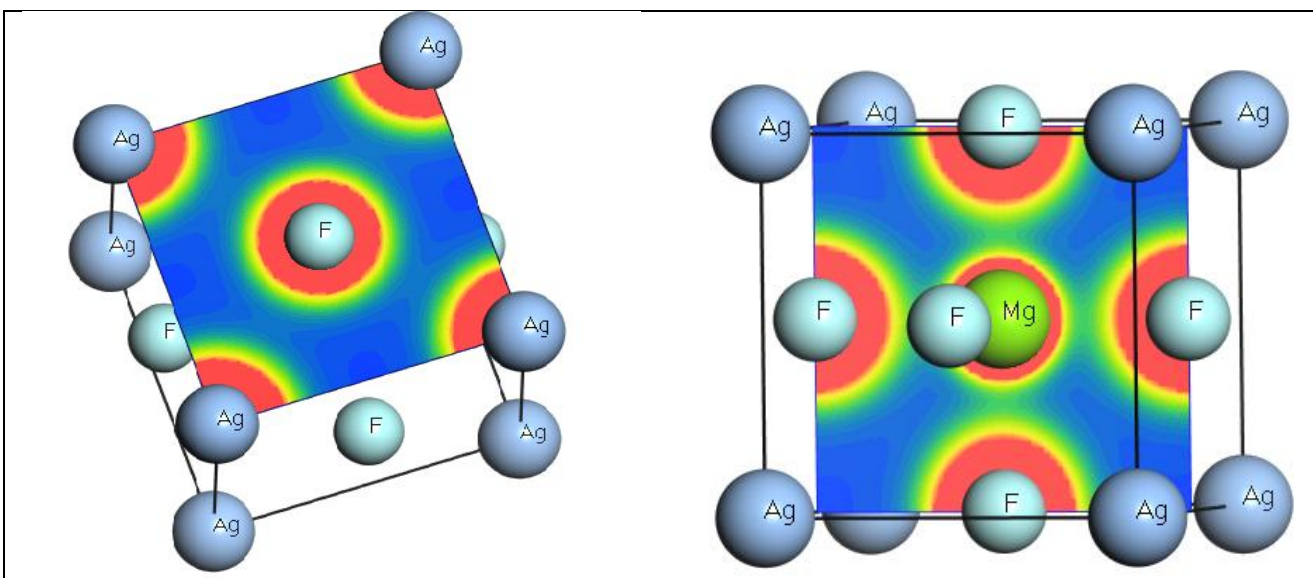
### III.4.5. La densité de Charge :

Une autre quantité utile pour l'étude des bandes d'énergie et des liaisons, c'est la densité de charge électronique qui joue un rôle central dans la DFT.

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan où selon une direction ; nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature de la liaison dans le matériau, à savoir le caractère ionique ou covalent de la liaison.



**Figure (III.12)** : densité de charge dans le plan (001) et le plan (200) pour le composé  $\text{AgZnF}_3$ .



**Figure (III.13)** : densité de charge dans le plan (001) et le plan (200) pour le composé  $\text{AgMgF}_3$ .

Les figures( III.12, III.13) montrent la distribution de la densité de charge électronique dans le plan (001) et (200) pour les composés  $\text{AgZnF}_3$ ,  $\text{AgMgF}_3$  respectivement.

D'après ces figures, on observe que les charge sont concentrées autour des sphères atomiques et que les densités de charge entre ces atomes sont très faibles. Ce qui indique que les liaisons entre ces atomes ont un caractère ionique

### III.5.Propriétés élastiques :

Les propriétés mécaniques d'un solide dépendent de ses constantes élastiques. Ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et le comportement dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide.

#### III.5.1. Les constantes élastiques et les conditions de stabilité mécanique

Les valeurs des constants élastiques pour nos composés  $\text{AgZnF}_3$  et  $\text{AgMgF}_3$  dans le système cubique à partir de l'approximation (GGA-PBE) sont présentées sur le tableau (III.7)

**Tableau (III .7) :** les constantes  $C_{ij}$  en (GPa) comparée a d`autre résultats.

Composé		$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$
$\text{AgZnF}_3$	Nos calculs	125.73915	57.54550	19.50195
	Autre traveaux	156.30 [1]	75.31 [1]	74.24 [1]
$\text{AgMgF}_3$	Nos calculs	132.40165	46.21865	28.69535
	Autre traveaux	166.05 [1]	60.07 [1]	90.86 [1]

la stabilité mécanique pour les cristaux cubiques est donnée par [3] :

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{12} < B < C_{11} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

D'après nos calculs on remarque que la valeur de  $C_{11}$  est plus grande par rapport aux autres constantes ( $C_{12}, C_{44}$ ) pour les deux composées. Les valeurs reportés dans le tableau (III.7) vérifient les conditions de stabilité mécanique données ci-dessus (III.1).

### III.5.2. Les modules élastiques:

Le calcul des constantes élastiques permet de calculer d'autres grandeurs liées à ces dernières tels que le module de compression, le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson qui sont donnés par les relations suivants :

- **le module de compressibilité**

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

- **Module de cisaillement**

$$G = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad (\text{III.3})$$

Avec  $G_R$  le module de cisaillement dans l'approche de Reuss définie par :

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

et  $G_V$  le module de cisaillement dans l'approche de Voigt définie par :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{III.5})$$

- **Module de Yong**

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III.6})$$

- **Rapport de Poisson**

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III.7})$$

et sont résumés dans le tableau (III.8).

**Tableau (III .8) :** modules d'élasticités calculés par GGA-PBE en (GPa).

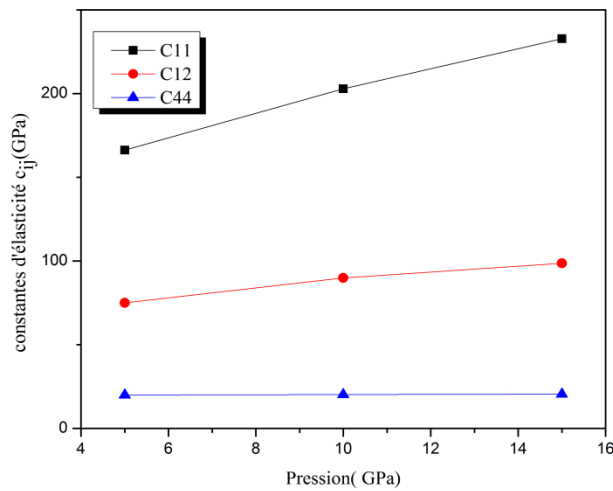
Composé	B	$G_V$	$G_R$	$G_H$	E	$\nu$
<b>AgZnF<sub>3</sub></b>	80.2762	25.33990	23.53082	24.43536	66.55338	0.36183
<b>AgMgF<sub>3</sub></b>	74.94632	34.45381	33.12148	33.78765	88.12062	0.30404

Pour classer nos composés comme des matériaux fragiles ou ductiles, on calcule le rapport  $B/G$ , avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile/fragile ( $\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$ ).

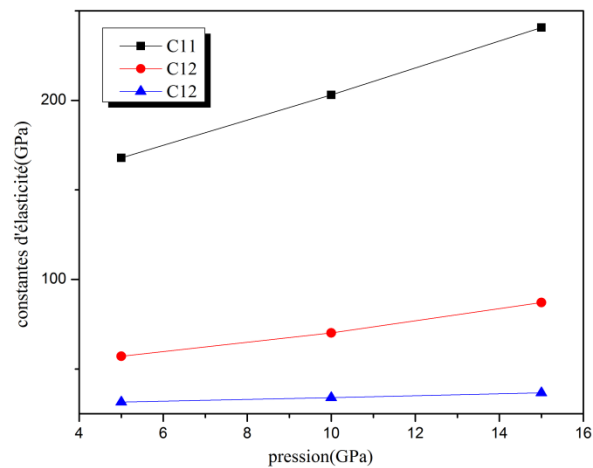
les valeurs de rapport  $B/G$  des composés  $\text{AgZnF}_3$ ,  $\text{AgMgF}_3$  sont respectivement 3.28 et 2.22 indiquant que nos composés sont ductiles.

### III.5.3. Effet de pression sur les propriétés élastiques du $\text{AgZnF}_3$ et $\text{AgMgF}_3$ :

Pour analyser le comportement élastique de les structures  $\text{AgZnF}_3$ ,  $\text{AgMgF}_3$  sous l'effet de la pression, nous calculons les constantes élastiques  $C_{ij}$  et les modules de compressibilité et de cisaillement en fonction de différents pressions (5, 10, 15) GPa.

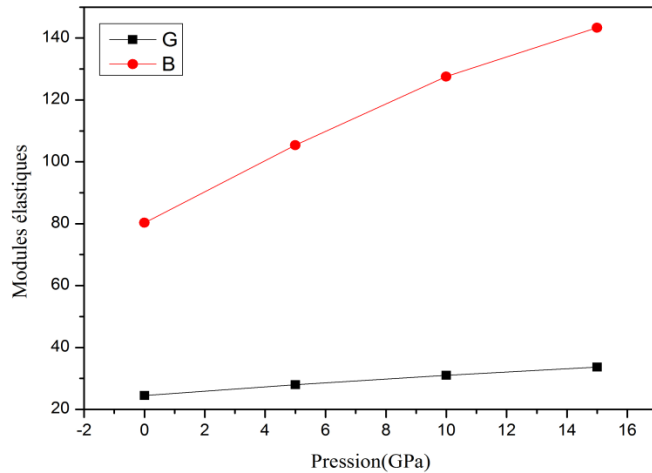


**Figure (III.14) :** Variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  avec la pression pour  $\text{AgZnF}_3$ .

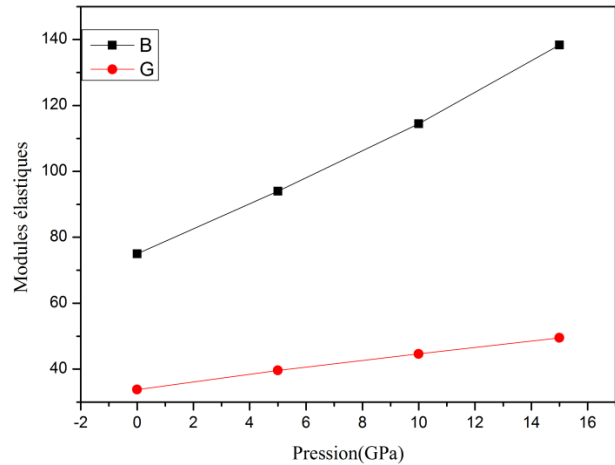


**Figure(III .15) :**Variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  avec la pression pour  $\text{AgMgF}_3$ .

D'après les figures (III.14etIII.15) on remarque que les constantes élastiques croissent linéairement avec la pression pour les deux composés.



**Figure (III.16) :** Variation des modules d'élasticité B et G avec la pression pour AgZnF<sub>3</sub>.



**Figure (III.17) :** Variation des modules d'élasticité B et G avec la pression pour AgMgF<sub>3</sub>.

Les figures (III.16)et (III.17) donnent la variation du module de compressibilité B et le module de cisaillement G avec la pression pour AgZnF<sub>3</sub>, AgMgF<sub>3</sub>

On remarque une croissance linéaire des modules B et G en fonction de la pression .

La variation de B en fonction de pression est très importante que G qui est presque constante sous l'effet de pression appliqué.

### III.5.4. Température de Debye:

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion et l'énergie de vibration au point zéro.

Nous avons calculé la température de Debye  $\theta_D$  de nos composés (AgZnF<sub>3</sub> AgMgF<sub>3</sub>) en utilisant la vitesse du son moyenne  $V_m$ , donnée par l'équation suivante:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \tag{III.8}$$

où  $\hbar$  est la constante du Planck, k le constante du Boltzmann,  $N_A$  le nombre de l'Avogadro, n le nombre d'atomes par unité de la formule, M la masse moléculaire par unité de la formule, la densité  $\rho = \left( \frac{M}{V} \right)$ , la vitesse moyenne du son donnée par l'équation :

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \tag{III.9}$$

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

$$v_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho}\right)^{1/2} \quad \text{et} \quad v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2} \quad (\text{III.10})$$

Les valeurs de la température de Debye  $\theta_D$  des composés et calculées par l'utilisation de GGA-PBE sont illustrées dans le tableau suivants :

**Tableau (III .9) :** Valeurs calculées de la masse volumique  $\rho$  ( $g/cm^3$ ) vitesses d'ondes  $v_t$ , et  $v_l$  et la température de Debye  $\theta_D$  (K) pour les composés AgZnF<sub>3</sub> et AgMgF<sub>3</sub>

	$\rho$ ( $g/cm^3$ )	$v_l$ (m/s)	$v_t$ (m/s)	$v_m$ (m/s)	$\theta_D$ (K)
<b>AgZnF<sub>3</sub></b>	5.670	4461.23	2075.86	2323.30	290.60
<b>AgMgF<sub>3</sub></b>	4.835	4981.58	2643.39	2943.19	372.73

### III.6. Propriétés optiques:

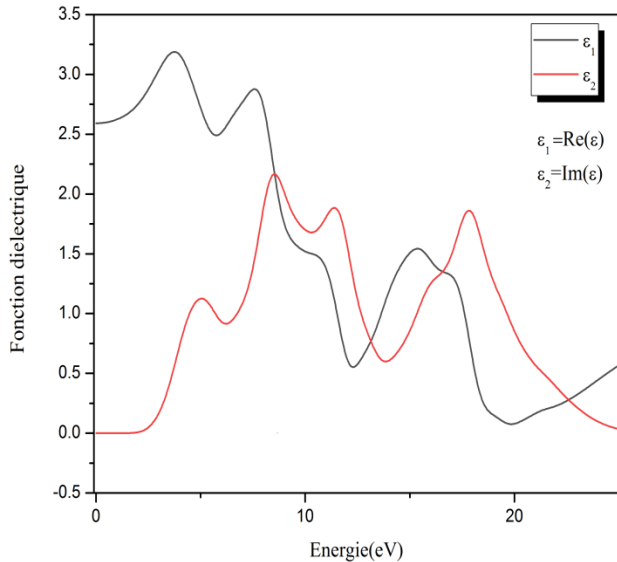
Les propriétés optiques de tout matériau peuvent être présentées selon la fonction diélectrique.

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \boldsymbol{\varepsilon}_1(\omega) + i\boldsymbol{\varepsilon}_2(\omega) \quad (\text{III.11})$$

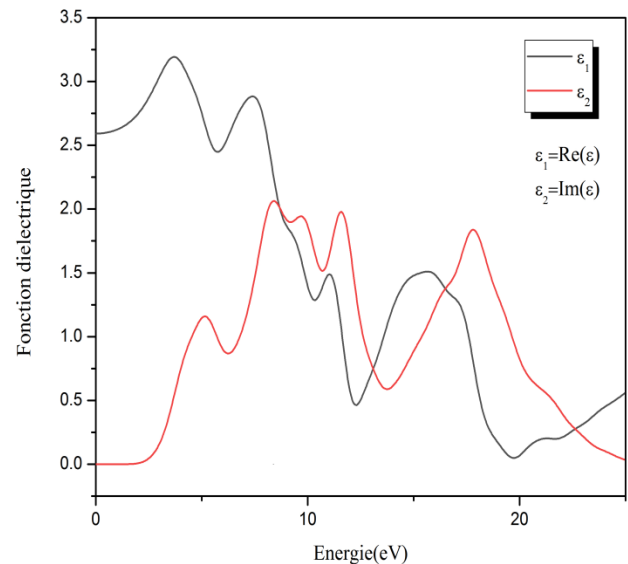
Où  $\boldsymbol{\varepsilon}_1$  et  $\boldsymbol{\varepsilon}_2$  représentent les parties réelle et imaginaire, respectivement..

La constante diélectrique d'un matériau représente sa réponse macroscopique a l'application d'un champ électrique. Elle est différente pour chaque matériau et dépend de plusieurs paramètres tels que sa structure cristalline, Sa structure de bande, ainsi que ses propriétés électroniques. Lorsque le champ devient oscillant, comme dans le cas d'une onde électromagnétique, cette grandeur devient une fonction dépendante de l'énergie (ou de la fréquence  $\omega$ ) de l'excitation. En particulier, lorsque ces dernières deviennent de l'ordre de grandeur des fréquences propres des excitations microscopiques du système (transitions électroniques, phonons, plasmons...), le milieu devient absorbant.

Les parties réelle ( $\boldsymbol{\varepsilon}_1$ ) et imaginaires ( $\boldsymbol{\varepsilon}_2$ ) sont liées entre elles par la relation de Kramers-Kronig et sont souvent appelées "constantes diélectriques". La partie réelle peut être vue comme la façon dont le matériau se polarise tandis que la partie imaginaire est liée aux processus d'absorption. La fonction diélectrique complexe est largement utilisée par les physiciens du solide.



**Figure(III.18)** : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de  $\text{AgZnF}_3$ .



**Figure(III.19)** : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de  $\text{AgMgF}_3$

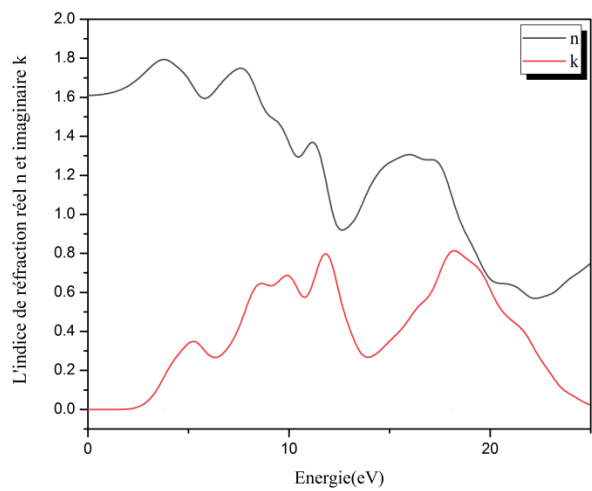
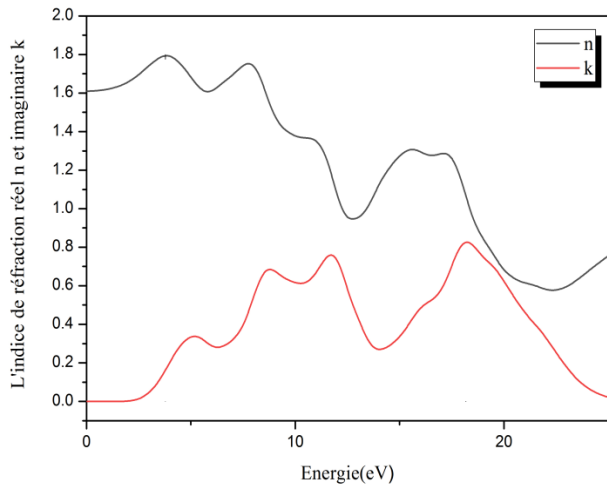
En utilisant notre structure de bande calculée, il sera intéressant d'identifier les transitions inter bandes qui sont responsables de la structure de  $\epsilon_2$ . Notre analyse du spectre d'absorption montre que l'énergie de seuil (les premiers points critiques) de la fonction diélectrique se trouve, respectivement, aux environs de 8.66eV 8.37eV pour  $\text{AgZnF}_3, \text{AgMgF}_3$ .

L'analyse des résultats de la fonction diélectrique nous permet de calculer l'indice de réfractifs et tous les paramètres optiques.

### III.6.1. L'indice de réfraction :

L'indice de réfraction complexe qui est obtenu par la fonction diélectrique explique l'interaction de la lumière avec le milieu.

La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour  $\text{AgZnF}_3$  et  $\text{AgMgF}_3$  est représentée respectivement sur les figures suivant :



Figure(III.20) :L`indice réfraction de  $AgZnF_3$  .

Figure(III.21) :L`indice réfraction de  $AgMgF_3$

L`indice de réfraction réel (n) atteint une valeur maximale d`environ 3.78 eV et 3.72 eV et l`indice de réfraction imaginaire (k) atteint une valeur maximal d`environ 18.18 eV et 18.17 eV pour  $AgZnF_3, AgMgF_3$  respectivement.

### III.6.2. L`absorption

Les figures suivantes nous montre le spectre du coefficient d`absorption des deux composés  $AgZnF_3, AgMgF_3$  dans la structure cubique du groupe d`espace 221.

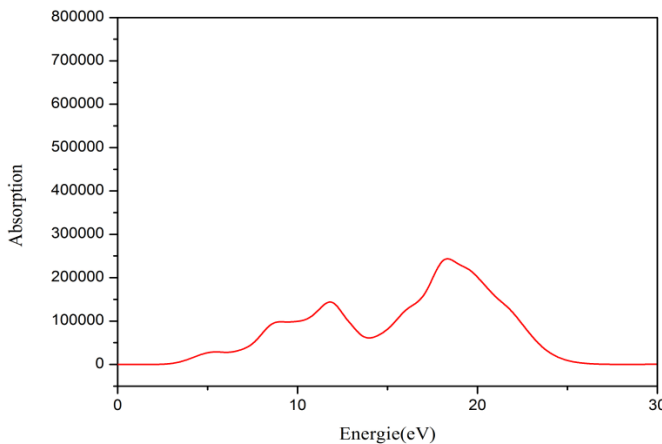


Figure (III.22) : l`évolution de coefficient d`absorption en fonction d`énergie du  $AgZnF_3$  .

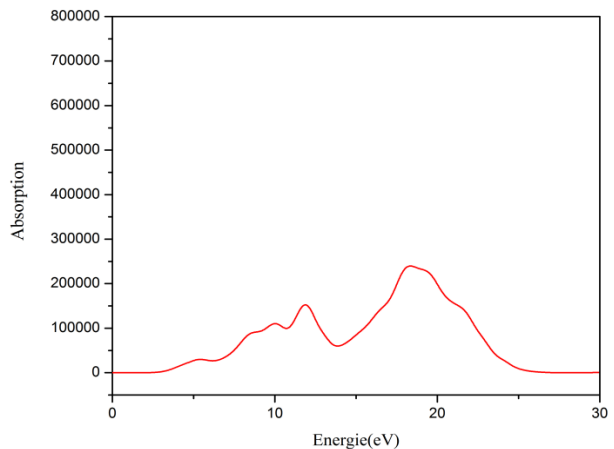


Figure (III.23) : l`évolution de coefficient d`absorption en fonction d`énergie du  $AgMgF_3$ .

La valeur maximale se situe dans l'intervalle de 16 à 22 eV, dans cet intervalle l'absorption est très forte pour les deux composées dans la gamme des énergies des rayons ultraviolets.

### III.6.3. La réflectivité :

Nous avons aussi calculé le spectre de la réflectivité pour nos composés  $\text{AgZnF}_3$ ,  $\text{AgMgF}_3$ , ils sont représentés dans les figures suivantes :

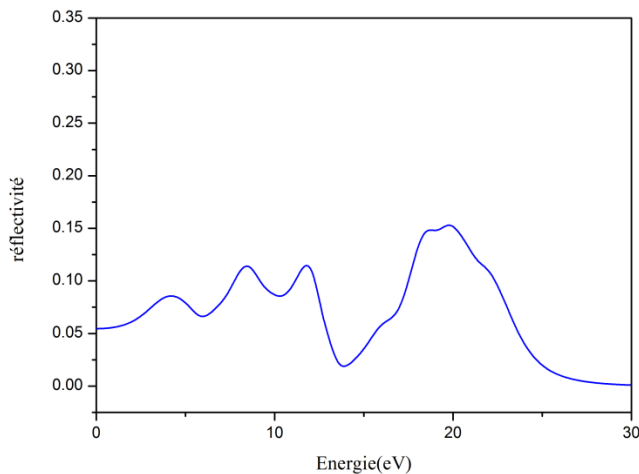


Figure (III.24) :La réflectivité de  $\text{AgZnF}_3$

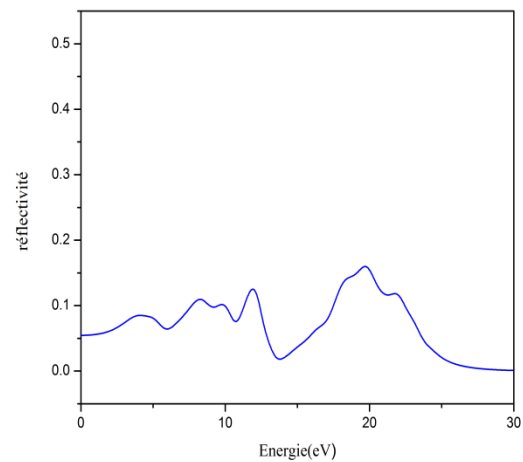


Figure (III.25) :La réflectivité de  $\text{AgMgF}_3$

Notre analyse des spectres de réflectivité des deux composés présentés par les figures (III.24) et (III.25) montre que la réflectivité débute avec de faibles pics jusqu'à la valeur d'énergie 25 eV pour les deux composées. Dans cet intervalle d'énergie, les pics les plus intenses se situent à environ 20 eV. Ensuite, on constate une croissance de la réflectivité. Cette réflectivité maximale se produit entre (25 – 30) eV.

**Références bibliographiques du chapitre III**

- [1] Fasla Wafaa, Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf d`Oran ,2013.
- [2] G. Murtaza et al. / Physica B 406 (2011) 4584–4589.
- [3] Gatt Fayrouz ,Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra 2014.

### Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés ternaires ( $\text{AgZnF}_3$ ,  $\text{AgMgF}_3$ ) par l'approximation (GGA-PBE) par la technique pseudo-potentielle dans le cadre de la DFT implémentée dans le code CASTEP.

- ✓ Le calcul des structures de bandes pour nos composés a donné des gap indirects avec les valeurs (1.5072, 2.0104) eV pour  $\text{AgZnF}_3$ ,  $\text{AgMgF}_3$  respectivement. Il a été démontré que l'influence de la pression sur les propriétés électroniques est négligeable.
- ✓ Nous avons calculé les modules d'élasticité des composés  $\text{AgZnF}_3$ ,  $\text{AgMgF}_3$ , ce qui a démontré que nos composés sont ductiles et élastiquement stables dans l'intervalle de pression considérée.
- ✓ Pour étudier le comportement de nos matériaux  $\text{AgZnF}_3$  et  $\text{AgMgF}_3$  vis-à-vis la lumière, nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, l'indice de réfraction  $n$  qui a atteint une valeur maximale 3.78 pour  $\text{AgZnF}_3$  et 3.72 pour  $\text{AgMgF}_3$ , l'absorption dont la valeur maximale se situe dans l'intervalle 56-60 eV et la réflectivité maximale se produit entre (56.5 – 65) eV.

## ملخص:

بواسطة برنامج CASTEP الذي يستخدم طريقة شبه الكمون والتي تركز على نظرية دالية الكثافة DFT قمنا بحساب الخصائص البنيوية والالكترونية والميكانيكية والبصرية للمركبات المعرفة باسم البيروفيسكيت ذات الطور المكعب و لقد استعملنا تقريب التدرج المعمم GGA-PBE لأجل حساب كمون التبادل والترابط  $V_{xc}$  بهدف حساب الخصائص البنيوية، الالكترونية، المرونية و البصرية .

**الكلمات المفتاحية:** البيروفسكيت، نظرية دالية الكثافة، أشباه الكمونات.

## Résumé

On a étudié les propriétés structurales , électroniques, élastiques et optiques de la phase cubique des pérovskites  $AgXF_3(X=Zn,Mg)$ . On a utilisé le code CASTEP basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le formalisme du pseudo-potentiel .l'énergie d'échange et de corrélation est évaluée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE).

**Mots Clés:** Les pérovskites, DFT, pseudo-potentiel.

## Abstract

We have studied the structural .electronic. elastic and optical properties of the cubic perovskites compounds  $AgXF_3(X=Zn,Mg)$ .We have used the CASTEP code which is based on the density functional theory (DFT), pseudo-potentials formalism The exchange correlation energy was estimated under the gradient generalized approximation (GGA-PBE).

**Key Word:** perovskites, DFT, pseudo-potentials.