



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GÉNIE ELECTRIQUE



N° D'ORDRE :

## THÈSE

Pour obtenir le

**DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES**

En

Spécialité : **Génie Electrique**

# Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes

Présentée et soutenue publiquement par

**Mr. HOUARI Mohammed**

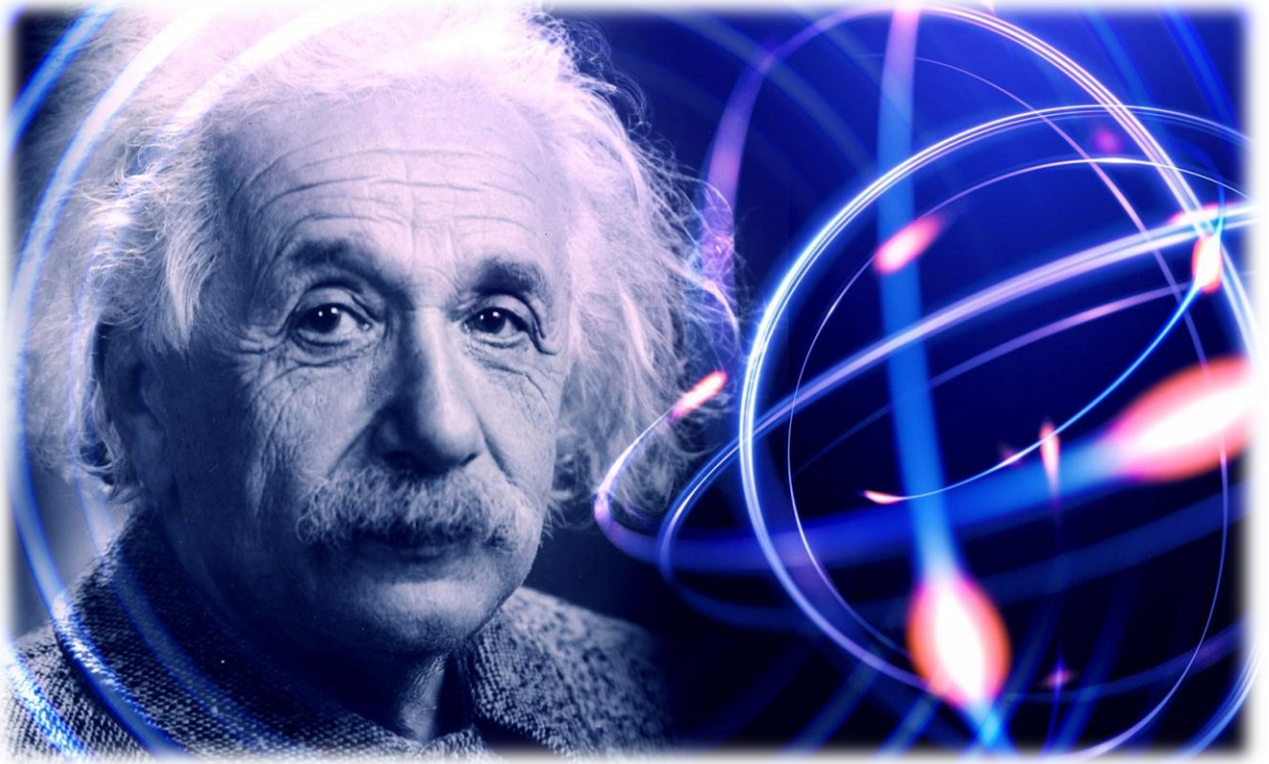
Le : / / 2019

Devant le jury composé de :

<b>M. Baghdad HADRI</b>	Président	Professeur	Université de Mostaganem
<b>M. Boucif ABBAR</b>	Examineur	Professeur	Université de Sidi-Bel Abbas
<b>M. Bachir BOUHAFS</b>	Examineur	Professeur	Université de Sidi-Bel Abbas
<b>M. Bouabdellah BOUADJEMI</b>	Directeur de thèse	MCA	Université de Mostaganem
<b>M. Samir BENTATA</b>	Co-Directeur de thèse	Professeur	Université de Mascara

**ANNEE UNIVERSITAIRE : 2019 / 2020**

*« Toute personne qui n'a jamais commis d'erreurs n'a  
jamais tenté d'innover »*



*«La vie est comme une bicyclette. Pour  
garder l'équilibre, il faut avancer»*

*– Albert Einstein*

## Résumé

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et thermodynamique des halides pérovskites simples  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité avec les approximations GGA-PBE, LDA et mBJ-GGA. Les résultats montrent que ces composés sont stables dans la phase non-magnétique (NM). Pour les propriétés électroniques nos résultats indiquent que tous ces composé étudiés possèdent un caractère semi-conducteur avec un gap direct. Les propriétés optiques montrent une large gamme d'absorption qui commence du visible à l'ultraviolet. Ces propriétés ouvrent le domaine pour des applications dans l'optoélectronique comme des cellules solaires ou photovoltaïques. Les propriétés élastiques étudiier montre la ductilité de  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F, Cl$  et  $Br$ ). Enfin, nous avons présenté une étude prédictive sur l'effet de la température et la pression sur nos composés.

Dans la deuxième partie nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés halides perovskites doubles  $K_2GeSiX_6$  ( $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ) et l'élpasolites  $Cs_2NaYF_6$ . Les résultats montrent un aspect semi-conducteur avec une large gamme d'absorption pour  $K_2GeSiX_6$ . Cependant  $Cs_2NaYF_6$ , montre un aspect isolant avec la possibilité d'être utilisés comme matériaux phosphorescents de stockage de rayons X et scintillateurs.

**Mots Clés: Halides perovskites simple, perovskites doubles, Propriétés élastiques, optiques et thermodynamique, Semi-conducteur, Fluoroelpasolites, DFT, mBJ-GGA.**

## Abstract

In the first part of this work, we studied the structural, electronic, elastic, optical and thermodynamic properties of the simple halides perovskites  $AGeX_3$  ( $A = K, Rb$  and  $Cs$ ,  $X = F, Cl, Br$  and  $I$ ), using the Linearized augmented plane wave method with full potential (FP-LAPW) in the context of density functional theory (DFT) implemented in the Wien2k code. The exchange-correlation potential is treated with the approximations GGA-PBE, LDA and mBJ-GGA. The results show that these compounds are stable in the non-magnetic phase (NM). For the electronic properties, our results indicate that all these compounds have a semiconductor behavior with a direct band gap. The optical properties show a wide absorption range that starts from the visible to the ultraviolet. These properties show the utility of these compounds in optoelectronics device, such as solar cells or photovoltaic. The elastic properties studied show the ductility of  $AGeX_3$  ( $A = K, Rb$  and  $Cs$ ,  $X = F, Cl$  and  $Br$ ). Finally, we presented a predictive study on the effect of temperature and pressure on our compounds.

In the second part we studied the structural, electronic and optical properties of the halides perovskites double compounds  $K_2GeSiX_6$  ( $X = F, Cl, Br$  and  $I$ ) and the élpasolites  $Cs_2NaYF_6$ . The results show a semiconductor behavior with a wide range of absorption for  $K_2GeSiX_6$ . However  $Cs_2NaYF_6$  has an insulating behavior with the possibility of being used in X-ray storage phosphor materials and scintillators

**Keywords: Simple Perovskites Halides, Double Perovskites, Elastic, Optical and Thermodynamic Properties, Semiconductor, Fluoroelpasolites, DFT, mBJ-GGA.**

## ملخص :

في الجزء الأول من هذا العمل ، درسنا الخصائص الهيكلية, الإلكترونية, المرئية, الضوئية والديناميكية الحرارية لهاليدات البيروفسكايت البسيطة  $AGeX_3$  ، باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطياً مع الكمون الكلي (FP-LAPW) في سياق نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المنفذة في برنامج Wien2k. يتم التعامل مع كمون التبادل والارتباط بتقريبات GGA-LDA , PBE و mBJ-GGA. أظهرت النتائج أن هذه المركبات مستقرة في الطور غير المغناطيسي (NM). بالنسبة للخصائص الإلكترونية، تشير نتائجنا إلى أن كل هذه العناصر المدروسة لها سلوك أشباه الموصلات ذات فجوة طاقة مباشرة. تُظهر الخصائص الضوئية نطاق امتصاص عريضاً يبدأ من المرئي إلى الأشعة فوق البنفسجية. تفتح هذه الخصائص المجال للتطبيقات في الإلكترونيات الضوئية مثل الخلايا الشمسية أو الخلايا الضوئية. توضح الخصائص المرئية التي تمت دراستها ليونة  $AGeX_3$ . أخيراً ، قدمنا دراسة تنبؤية حول تأثير درجة الحرارة والضغط على مركباتنا.

في الجزء الثاني درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والضوئية لمركبات هاليد البيروفسكايت المزدوجة  $K_2GeSiX_6$  والباسوليتات  $Cs_2NaYF_6$ . تظهر النتائج سلوك أشباه الموصلات مع نطاق واسع من امتصاص ل  $K_2GeSiX_6$ . في حين  $Cs_2NaYF_6$  ، يظهر مظهرًا عازلاً مع إمكانية استخدامه كمادة فسفورية لتخزين الأشعة السينية وأجهزة التلألؤ.

## الكلمات المفتاحية :

هاليدات البيروفسكايت البسيطة ، بيروفسكايت مزدوجة ، خصائص مرنة, الضوئية والديناميكية الحرارية ، أشباه الموصلات ، بازوليتات الفلور ، DFT ، mBJ-GGA.

## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, sous la direction de Monsieur **BOUADJEMI Bouabdellah**, dans le groupe de recherche dénommé : propriétés des semi-conducteurs, dirigé par le professeur **BENTATA Samir**.

Tous d'abord, Je remercie mon dieu ALLAH qui est toujours présent avec nous dans le meilleur et dans le pire.

j'exprime mes profonds remerciements à Monsieur **BOUADJEMI BouAbdellah** de m'avoir fait l'honneur d'être mon encadreur et je tien a le remercie pour le confiance qu'il m'a accordée et d'avoir mes a ma disposition tous les moyen nécessaire , sans quoi je n'aurais pu réaliser mon travail et mes calcul .

J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon co-directeur de thèse monsieur **BENTATA Samir**, qui m'a dirigé durant ces quatre années ainsi que pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury de cette thèse: Monsieur le Professeur **Baghdad HADRI**, qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse, ainsi qu'aux Professeurs **Boucif ABBAR** et **Bachir BOUHAFS** d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.

Je remercie vivement mes collègues qui m'ont soutenu pendant cette période ; **Dr. LANTRI TAYEB**, **Dr. HAID SLIMANE** et **M. MATOUGUI MOHAMED** pour leurs précieuse aide technique et scientifique autant que pour les discussions enrichissantes qui m'ont beaucoup aidé a bien rédigé ma thèse de doctorat et maîtriser le code Wien2k.

Je tiens aussi à remercier les professeurs **A.CHOUAIIH**, **Z.AZIZ**, **W.BENSTAALI**, **A.ABBAD** et **Dr. BENTATA Rachida** ainsi qu'aux enseignants **A.ZITOUNI** et **S.MESBAH** pour leurs aides, leurs conseils judicieux et leurs encouragements permanents.

Je remercie tous ceux et toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin dans ce travail chacun à sa manière. et spécialement ma petite famille qui m'a encouragé et soutenu sans fin

Enfin je ne saurais oublier toute l'équipe de notre laboratoire **LTPS** pour leurs soutiens sans faille et pour l'esprit d'équipe qui les anime. C'est une chance d'avoir pu évoluer dans un groupe multidisciplinaire et aux compétences avérées et présentant un esprit de solidarité sans faille.

*MERCI à tous...*

*Med. Houari*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A mes parents qui m'ont bien éduqué*

*A ma petite chère famille qui m'a soutenu durant ces années d'études de  
magister et doctorat (Fatima, Younes, Hadjer et Malak)*

*A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant mes études.*

*Houari Mohammed.*

# Tables des Matières

<b>RESUME</b> .....	<b>II</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>V</b>
<i>DEDICACE</i> .....	<b>VII</b>
<b>TABLES DES MATIERES</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTE DES TABLES</b> .....	<b>XII</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>XIII</b>
<b>NOMENCLATURE</b> .....	<b>XVI</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
<b>REFERENCE BIBLIOGRAPHIES</b> .....	<b>5</b>
<b>CHAPITRE .I : PRESENTATION DES PEROVSKITES ET DOUBLES PEROVSKITES</b> .....	<b>7</b>
<b>I.1. INTRODUCTION</b> .....	<b>7</b>
<b>I.2. PRESENTATION DES OXYDES DES PEROVSKITES SIMPLES</b> .....	<b>8</b>
<b>I.2.1. LA STRUCTURE CRISTALLINE DES MATERIAUX PEROVSKITES</b> .....	<b>8</b>
<b>I.2.2. TYPE DE STRUCTURE PEROVSKITES</b> .....	<b>9</b>
<b>I.2.3. CRITERES DE STABILITE D'UNE STRUCTURE PEROVSKITES</b> .....	<b>9</b>
I.2.3.1. Facteur de tolérance "Facteur de Goldschmidt" .....	10
I.2.3.2. Ionicté des liaisons .....	11
<b>I.3. DES PEROVSKITES SIMPLES AUX DOUBLES PEROVSKITES</b> .....	<b>11</b>
<b>I.4. LES MATERIAUX SIMPLES ET DOUBLES PEROVSKITES A BASE D'HALOGENES</b> .....	<b>13</b>
<b>I.4.1. LES HALOGENES</b> .....	<b>13</b>
<b>I.4.2. HALIDE PEROVSKITE</b> .....	<b>13</b>
I.4.2.1 Revue de la littérature .....	13
I.4.2.2. Structure cristalline d' halides pérovskites simples. ....	15
I.4.2.3. structure cristalline des perovskites doubles. ....	16
I.4.2.4. Stabilité de la structure Pérovskite double .....	17
I.4.2.4.1 Facteur de tolérance .....	17
I.4.2.4.2. Ionicté des liaisons des halides perovskites .....	19
<b>I.5. APPLICATIONS DES MATERIAUX SIMPLE ET DOUBLE PEROVSKITES</b> .....	<b>19</b>
<b>I.5.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES PEROVSKITES</b> .....	<b>19</b>
<b>I.5.2. DOMAINES D'APPLICATION DES PEROVSKITES</b> .....	<b>20</b>
<b>I.6. GENERALITE SUR LE MAGNETISME</b> .....	<b>21</b>
<b>I.6.1. DIAMAGNETISME</b> .....	<b>21</b>
<b>I.6.2. PARAMAGNETISME</b> .....	<b>22</b>

I.6.3.L'ANTIFERROMAGNETISME :	23
I.6.4.FERROMAGNETISME :	24
I.6.5. FERRIMAGNETISME :	26
I.7. PROPRIETES MAGNETIQUES DES ELEMENTS PURS A L'ETAT ATOMIQUE	27
I.8. INTERACTIONS D'ECHANGE:	28
I.8.1 GENERALITE	28
I.8.2 INTERACTIONS D'ECHANGE DANS LES METAUX :	29
I.8.3 .DOUBLE ECHANGE :	29
I.8.4.SUPER ECHANGE :	30

<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIES.....</u>	<u>31</u>
---------------------------------------	-----------

<u>CHAPITRE .II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES .....</u>	<u>35</u>
--	-----------

<u>II.1 INTRODUCTION :</u> .....	<u>35</u>
----------------------------------	-----------

II.1.1 L'EQUATION DE SCHRÖDINGER D'UN SOLIDE CRISTALLIN	36
II.1.2 LES DIFFERENTES APPROXIMATIONS DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER	38
II.1.2.1 L'APPROXIMATION DE BORN- OPPENHEIMER	38
II.1.2.2 L'APPROXIMATION DE HARTREE.....	39
II.1.2.3 L'APPROXIMATION DE HARTREE – FOCK.....	40

<u>II.2 LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT).....</u>	<u>42</u>
---	-----------

II.2.1.LA DENSITE ELECTRONIQUE	43
II.2.2. L'APPROXIMATION DE THOMAS-FERMI.....	43
II.2.3. L'APPROXIMATION DE HOHENBERG ET KOHN	44
II.2.3.1. LES DEUX THEOREMES DE HOHENBERG ET KOHN.....	44
II.2.3.2.FORMULATION DE $F\rho(r)$ : « L'EEDE DE KOHN ET SHAM ».....	46
II.2.4. LES EQUATIONS DE KOHN-SHAM.....	47
II.2.4.1 RESOLUTION DES EQUATIONS DE KOHN-SHAM	48
II.2.4.2 L'AUTO-COHERENCE DANS LES CALCULS	49
II.2.5 L'ENERGIE D'ECHANGE -CORRELATION	51

<u>II.3. LES APPROXIMATIONS UTILISEES DANS LA DFT.....</u>	<u>51</u>
--	-----------

II.3.1. L'APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE LDA	51
II.3.2. L'APPROXIMATION DE GRADIENT GENERALISE GGA	53
II.3.3 LES FONCTIONNELS HYBRIDES	54
II.3.4. POTENTIEL DE BECKE ET JOHNSON MODIFIE (MBJ)	54

<u>II.4. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES AVEC LINEARISATION (FP-LAPW).....</u>	<u>56</u>
---	-----------

II.4.1.INTRODUCTION	56
II.4.2. LA METHODE APW.....	56
II.4.3. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (LAPW)	59

II.4.4. LA METHODE FP-LAPW .....	60
II.4.5. CONSTRUCTION DES FONCTIONS RADIALES.....	61
II.4.6. DETERMINATION DES POTENTIELS .....	61
II.4.6.1. LA RESOLUTION DE L'EQUATION DE POISSON.....	61
II.4.6.2. POTENTIEL D'ECHANGE ET CORRELATION .....	63
II.4.7. L'AMELIORATION DE LA METHODE FP-LAPW .....	64
II.4.7.1 LA METHODE LAPW+LO .....	65
II.4.7.2. LES FENETRES D'ENERGIE MULTIPLE.....	66
II.5. LE CODE WIEN2K .....	67
II.5.1. L'INITIALISATION .....	68
II.5.2. CALCUL AUTO-COHERENT (SELF-CONSISTANT FIELD) " SCF" .....	69
II.5.3. CALCULS ET DETERMINATION DES PROPRIETES .....	70
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>72</b>
<b>CHAPITRE. III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>75</b>
III.1. INTRODUCTION .....	75
<b>PARTIE. I. LES HALIDES PEROVSKITES SIMPLES.....</b>	<b>77</b>
III.2. PRESENTATION DES MATERIAUX SIMPLES HALIDES PEROVSKITES ETUDIEES.....	77
III.2.1. PRESENTATION DES MATERIAUX HALIDES PEROVSKITES SIMPLES ETUDIEES .....	77
III.2.2. DETAILS DE CALCUL .....	77
III.3 PROPRIETES STRUCTURALES ET STABILITES .....	80
III.3.1. FACTEUR DE TOLERANCE DES HALIDES PEROVSKITES SIMPLE .....	80
III.3.2. ENERGIE DE FORMATION .....	81
III.4 PROPRIETES ELECTRONIQUES.....	85
III.4.1 STRUCTURE DE BANDE .....	85
III.4.2. DENSITE D'ETATS (DOS) .....	93
Conclusion .....	98
III.4.2 DENSITE DE CHARGE.....	98
III.5 PROPRIETES OPTIQUES .....	103
III.5.1. LA FONCTION DIELECTRIQUE .....	103
III.5.2. L'INDICE DE REFRACTION.....	106
III.5.3. LA REFLECTIVITE .....	108
III.5.4. LE COEFFICIENT D'ABSORPTION OPTIQUE .....	110
III.5.5. LA CONDUCTIVITE OPTIQUE: .....	112
III.6 PROPRIETES ELASTIQUES .....	113
III.7 PROPRIETES THERMODYNAMIQUES .....	118
III.8. CONCLUSION .....	128
<b>PARTIE II- LES HALIDES PEROVSKITES DOUBLES .....</b>	<b>129</b>
III.9. LES MATERIAUX PEROVSKITES DOUBLES A BASE D'HALOGENE .....	129
III.9.1. INTRODUCTION .....	129
III.9.2 PROPRIETES PHYSIQUES DES HALIDES PEROVSKITES DOUBLE $K_2GeSiX_6$ (X=F, Cl, Br et I) .....	130

III.9.2. 1.Détails de calcul.....	130
III.9.2.2. Propriétés structurales et stabilités .....	132
III.9.2.3. Propriétés électroniques .....	133
III.9.2.3.1. structure de bande .....	133
III.9.2.3.2. Densité d'états (DOS) .....	135
III.9.2.4. Propriétés Optiques .....	137
III.9.2.5. conclusion.....	139
<b>III.9.3.PROPRIETES PHYSIQUES DES FLUORO-ELPASOLITES Cs<sub>2</sub>NAYF<sub>6</sub> .....</b>	<b>140</b>
III.9.3.1.details de calcul .....	140
III.9.3.2. Propriétés structurales et stabilités .....	140
III.9.3.3. Propriétés électroniques .....	143
III.9.3.3.1. structure de bande .....	143
III.9.3.3.2. Densité d'états (DOS) .....	144
III.9.3.4. Propriétés Optiques .....	146
III.9.3.5. Conclusion .....	148
<b><u>RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUES .....</u></b>	<b><u>149</u></b>
<b><u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</u></b>	<b><u>155</u></b>
<b><u>PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES.....</u></b>	<b><u>157</u></b>

## Liste des tables

<b>TABLEAU.I.1</b>	Evolution de la structure cristalline en fonction de la valeur du facteur de tolérance t	11
<b>TABLEAU.I.2</b>	Propriétés magnétiques des éléments à l'état atomique	28
<b>TABLEAU.II.1</b>	comparaison entre les deux méthodes APW et LAPW	60
<b>TABLEAU.III.1</b>	Les rayons atomiques des sphères muffin-tin (RMT) des composés $AGeX_3$ (A= K, Rb et Cs ;X= F, Cl, Br et I)	79
<b>TABLEAU.III.2</b>	facteur de tolérance, l'énergie de formation calculé et la structure cristalline des composés $AGeX_3$ (A=K, Rb et Cs ; X=F, Cl, Br et I)	81
<b>TABLEAU.III.3</b>	paramètre de maille à l'état d'équilibre(a), module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'), pour les halides pérovskites $AGeX_3$	82
<b>TABLEAU.III.4</b>	Les gaps d'énergies obtenus par différentes méthodes de calcul pour nos composés $AGeX_3$ (A= K, Rb et Cs ; X =F, Cl, Br et I)	90
<b>TABLEAU.III.5</b>	Les valeurs d'énergie pour lesquelles $\varepsilon_1 \leq 0$ , $\varepsilon_{1max}$ , $\varepsilon_1(0)$ et $n(0)$ , calculés pour les composé $AGeX_3$	105
<b>TABLEAU.III.6</b>	Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ), module de compressibilité (B), module de cisaillement (G) des composé $AGeX_3$	114
<b>TABLEAU.III.7</b>	Le module de Young (E), rapport de Poisson ( $\nu$ ), les constantes de lame ( $\lambda$ et $\mu$ ) pour les composés $AGeX_3$ .	116
<b>TABLEAU.III.8</b>	Température de debye $\theta_D$ , vitesse moyenne du son $V_m$ , température de fusion $T_m$ , calculés pour les composés $AGeX_3$	117
<b>TABLEAU.III.9</b>	les valeurs de gaps calculés pour les composés $K_2GeSiX_6$ (X=F, Cl, Br et I) avec les deux méthodes utilisées.	133
<b>TABLEAU.III.10</b>	paramètre de maille(a), volume de la maille élémentaire (V), module de compressibilité(B) et son dérivé (B').	141
<b>TABLEAU.III.11</b>	les valeurs du gap calculées avec différent méthodes, comparées avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.	144

## Liste des Figures

<b>Figure. I.1</b>	La pérovskite Titanate de Calcium ( $\text{CaTiO}_3$ )	7
<b>Figure I.2</b>	Maille élémentaire de la structure pérovskite de type $\text{ABO}_3$ .	9
<b>Figure.I.3</b>	Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ( $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ). Les cations A sont situés au centre de chaque cellule.	12
<b>Figure .I.4</b>	Structure d'une pérovskite idéale cubique $\text{ABX}_3$ vue de deux façon différente (a) Site A en origine ; (b) Site B en origine; (c) Coordinance 12 du site B	15
<b>Figure.I.5</b>	Représentation structurale d'une pérovskite double $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$	17
<b>Figure.I.6</b>	l'expression du facteur de tolérance d'une structure pérovskite simple	18
<b>Figure .I.7</b>	(a) variations sous champ magnétique de l'aimantation.(b) variation thermique de la susceptibilité magnétique.	22
<b>Figure. I.8</b>	Paramagnétisme des atomes libres.	23
<b>Figure. I.9</b>	Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins ; (b) $M=f(H)$	24
<b>Figure .I.10</b>	Ferromagnétisme : (a) Réseau de spin, (b) Variation sous champ de l'aimantation ( $T_j < T_c < T_2 < T_3$ )	25
<b>Figure .I.11</b>	Courbe d'aimantation d'un matériel non aimanté ou courbe de première aimantation (trait plein) - Cycle d'hystérésis (traits discontinus)	26
<b>Figure .I.12</b>	Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous champ de 1'aimantation ;(c) Variation thermique de $1/x$ .	26
<b>Figure .I.13</b>	Double échange pour les deux cations $\text{Mn}^{+2}$ et $\text{Mn}^{+3}$	30
<b>Figure .II.1</b>	organigramme de l'approximation de Born Oppenheimer	39
<b>Figure .II.2</b>	(a) système fictif de fermions indépendants, (b) système réel constitue de plusieurs électrons en interaction mutuelle	48
<b>Figure .II.3</b>	Diagramme de la résolution des équations de Kohn-sham	50
<b>Figure .II.4</b>	Potentiel muffin-tin	57
<b>Figure .II.5</b>	diagramme expliquant le calcul du potentiel d'échange et de correlation	64
<b>Figure .II.6</b>	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur	67
<b>Figure .II.7</b>	Structure de l'organigramme du programme Wien2k	71
<b>Figure .III.1</b>	structure cristalline d'halides perovskites dans la phase cubique face centrée $\text{AGeX}_3$ ( $A=\text{K, Rb et Cs}$ ; $X = \text{F, Cl, Br et I}$ ).	78
<b>Figure .III.2.a</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites $\text{KGeX}_3$ ( $X=\text{F, Cl, Br et I}$ ).	83
<b>Figure.III.2.b</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites $\text{RbGeX}_3$ ( $X=\text{F, Cl, Br et I}$ ).	83
<b>Figure .III.2.c</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites $\text{CsGeX}_3$ ( $X=\text{F, Cl, Br et I}$ ).	84
<b>Figure .III.3</b>	les différents cas du matériau (métal, isolant, semi- conducteur)	85
<b>Figure.III.4.a</b>	Structure de bandes des halides pérovskites cubique $\text{AGeF}_3$ ( $A=\text{K, Rb et Cs}$ ) avec GGA et mBJ	86
<b>Figure .III.4.b</b>	Structure de bande pour les halides pérovskite cubique $\text{AGeCl}_3$ ( $A=\text{K, Rb et Cs}$ ) avec GGA et mBJ.	87
<b>Figure .III.4.c</b>	Structure de bande pour les halides pérovskites cubique $\text{AGeBr}_3$ ( $A=\text{K, Rb et Cs}$ avec GGA et mBJ).	88
<b>Figure. III.4.d</b>	Structure de bande pour les halides pérovskites cubique $\text{AGeI}_3$ ( $A=\text{K, Rb et Cs}$ ) avec GGA et mBJ.	89

<b>Figure .III.5</b>	Variation du gap par rapport : (a) la modification du cation A ; (b) modification de l'halogène X.	91
<b>Figure.III.6</b>	module compressibilité en fonction du changement du cation A pour les composés $AGeX_3$ (A=K, Rb et Cs ; X= F, Cl, Br et I).	92
<b>Figure .III.7.a</b>	Densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) de $AGeF_3$ calculées par l'approximation mBJ-GGA.	93
<b>Figure .III.7.b</b>	Densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) de $AGeCl_3$ calculées par l'approximation mBJ-GGA.	95
<b>Figure .III.7.c</b>	Densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) de $AGeBr_3$ , calculées par l'approximation mBJ-GGA.	96
<b>Figure .III.7.d</b>	Densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) de $AGeI_3$ , calculées par l'approximation mBJ-GGA.	97
<b>Figure. III.8.a</b>	La densité de charge électronique des $KGeX_3$ (X=F,Cl ;Br et I) dans le plan (110) et (100).	99
<b>Figure .III.8.b</b>	La densité de charge électronique des $RbGeX_3$ (X=F, Cl , Br et I) dans le plan (110) et (100).	100
<b>Figure .III.8.c</b>	La densité de charge électronique des $CsGeX_3$ (X=F, Cl , Br et I) dans le plan (110) et (100).	101
<b>Figure .III.9</b>	Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique des pérovskites cubiques $AGeX_3$ calculé par mBJ- GGA.	104
<b>Figure .III.10.a</b>	La variation de l'indice de réfraction $N(\omega)$ des halides pérovskites $AGeX_3$ calculé par mBJ-GGA.	107
<b>Figure .III.10.b</b>	Variation de La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ , $R(0)$ et $n(0)$ , en fonction de la d'halogènes.	108
<b>Figure .III.11</b>	Réflectivité $R(\omega)$ des halides pérovskites $AGeX_3$ , calculée par mBJ-GGA.	109
<b>Figure .III.12</b>	Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des halides pérovskites $AGeX_3$ calculée par mBJ-GGA.	111
<b>Figure.III.13</b>	Les spectres de la conductivité optique des halides pérovskites $AGeX_3$ calculés par GGA et mBJ.	112
<b>Figure .III.14.a</b>	Variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions des composés $KGeX_3$ .	119
<b>Figure .III.14.b</b>	variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions des composés $RbGeX_3$	119
<b>Figure.III.14.c</b>	variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions des composés $CsGeX_3$ (X= F, Cl, Br et I).	120
<b>Figure .III.15.a</b>	variation module de compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions des composés $KGeX_3$ .	121
<b>Figure .III.15.b</b>	Variation du module de compressibilité en fonction de la température des composés $RbGeX_3$	121
<b>Figure .III.15.c</b>	variation du module de compressibilité en fonction de la température des composés $CsGeX_3$ (X= F, Cl, Br et I).	122
<b>Figure .III.16.a</b>	variation de la capacité thermique $C_v$ en fonction de la température pour différentes pressions des composés $KGeX_3$ .	123
<b>Figure.III.16.b</b>	variation de la capacité thermique $C_v$ en fonction de la température pour différentes pressions des composés $RbGeX_3$	123
<b>Figure .III.16.c</b>	variation de la capacité thermique $C_v$ en fonction de la température pour différentes pressions des composés $CsGeX_3$ .	124

<b>Figure .III.17.a</b>	l'expansion thermique $\alpha$ en fonction de la température pour différentes pressions des composés $KGeX_3$	125
<b>Figure .III.17.b</b>	l'expansion thermique $\alpha$ en fonction de la température pour différentes pressions des composés $RbGeX_3$ .	126
<b>Figure .III.17.c</b>	l'expansion thermique $\alpha$ en fonction de la température pour différentes pressions des composés $CsGeX_3$ .	126
<b>Figure .III. 18</b>	Structure cristalline des halides perovskites doubles $K_2GeSiX_6$ dans la phase cubique face centrée.	131
<b>Figure.III.19</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites doubles $K_2GeSiX_6$ .	132
<b>Figure .III.20</b>	structures de bandes pour les composés $K_2GeSiX_6$ calculées avec GGA-PBE et mBJ-GGA.	134
<b>Figure .III.21</b>	structures de bandes pour les composés $K_2GeSiX_6$ calculées avec GGA-PBE et mBJ-GGA.	136
<b>Figure .III.22</b>	la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, l'absorption $\alpha(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ , des halides perovskites doubles $K_2GeSiX_6$ ( $X= F, Cl, Br$ et $I$ ), calculés par mBJ-GGA.	138
<b>Figure.III.23</b>	structure cristalline d'élpasolite $Cs_2NaYF_6$ dans la phase cubique à face centrée.	140
<b>Figure.III.24</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'élpasolite $Cs_2NaYF_6$ calculé avec les deux méthodes LDA et GGA	142
<b>Figure .III.25</b>	structure de bandes pour l'élpasolite $Cs_2NaYF_6$ calculé avec LDA, mBJ-LDA, GGA et mBJ-GGA.	143
<b>Figure .III.26</b>	TDOS et PDOS du composé $Cs_2NaYF_6$ calculé par GGA.	145
<b>Figure .III.27</b>	propriétés optiques du composé $Cs_2NaYF_6$ calculé par GGA.	147

## NOMENCLATURE

Les abréviations les plus couramment utilisées:

**DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « *En anglais : Density Functional Theory* ».

**LDA**: Approximation de la Densité Locale « *En Anglais : Local Density Approximation* ».

**GGA**: Approximation du Gradient Généralisé « *En anglais : Generalized Gradient Approximation* »).

**GGA-PBE** : Approximation du Gradient Généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof.

**mBJ** : Potentiel de Becke et Johnson modifié « *En anglais : modified Becke Johnson Potentiel* »).

**APW** : Ondes Planes Augmentées « *En anglais : Augmented Plane Wave* ».

**LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées « *En anglais : Linearized Augmented Plane Wave* ».

**FP-LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel complet « *En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* ».

**SCF** : Champ Auto-Cohérente « *En Anglais : Self-Consistent Field* ».

**IBZ** : Zone de Brillouin Irréductible « *En anglais : Irreducible Brillouin Zone* ».

**E<sub>XC</sub>** : Energie d'échange-corrélation « *En anglais : Exchange-Correlation energy* ».

**EOS**: Equation d'état « *En anglais: Equation Of State* ».

**BS** : Structures des Bandes. « *En anglais: Band Structure* ».

**VB** : bande de valence « *En anglais: Valence Band* ».

**CB** : bande de conduction « *En anglais: Conduction Band* ».

**DOS** : Densités des Etats «*En anglais : Density Of States* ».

**TDOS** : Densité d'états totale « *En anglais: Total Density Of State* ».

**PDOS** : Densité d'états partielle « *En anglais: Partial Density Of State* »



# Introduction générale



## Introduction générale

---

### Introduction générale

Le mot pérovskite a été utilisé pour la première fois par le minéralogiste allemand Gustav Rose [1] en 1839, pour désigner le titanate de calcium de formule  $\text{CaTiO}_3$ . Le choix de ce nom était pour commémorer le nom du minéralogiste russe L. A. Pérovski (1792-1858). Puis ce mot a été étendu pour désigner l'ensemble des oxydes de formule générale  $\text{ABO}_3$ , qui ont la même structure que  $\text{CaTiO}_3$ . Les oxydes pérovskites ont été largement étudiés depuis ce temps, en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux. À titre d'exemple la ferroélectricité [2-4], piézoélectrique [5, 6], diélectrique [7, 8] et demi-métallicité [9-11]. Depuis la découverte pour la première fois, en 1993, de la magnétorésistance géante (GMR) dans les applications des couches minces d'oxydes de manganèse, de nombreux chercheurs s'intéressent à ces oxydes afin de les explorer de près. Cependant ces pérovskites en oxyde ne présentent pas de bonnes propriétés semi-conductrices qui les rendraient adaptées aux applications photovoltaïques (PV). Pour cela la recherche s'est orientée vers une autre classe de matériaux de type pérovskites, les pérovskites halogénures qui diffèrent des pérovskites oxydées par le fait que les anions halogénures remplacent les anions oxydes ( $\text{ABX}_3$ ; A = cation, B = cation métallique divalent, X = anion halogène). Ces composés ont montré les propriétés semi-conductrices souhaitables pour les applications photovoltaïques (PV). Le domaine de la PV basé sur les pérovskites à base de métal aux halogénures a suscité un vif intérêt au cours des dix dernières années. Cela se voit dans l'augmentation rapide de l'efficacité de la conversion d'énergie, qui dépasse actuellement 23% [12, 13]. Dans ce domaine en particulier, les halides pérovskites à base de plomb qui sont devenus d'excellents semi-conducteurs pour une large gamme d'applications optoélectroniques, telles que le photovoltaïque dans  $\text{CsPbBr}_3$  [14, 15], Spectroscopie à photoluminescence dans  $\text{CsPbI}_3$  [16], diodes électroluminescentes (LED) [17, 18], le laser dans  $\text{MAPbX}_3$  [19] et la détection de photons dans  $\text{FAPbX}_3$  [20-22]. Malgré toutes ces caractéristiques fascinantes des halides pérovskites, la présence de plomb (Pb) considéré comme élément toxique dans leur composition chimique a limité leurs développements [23-26]. Cette inconvénient est considérée comme l'un des principaux facteurs limitant leur commercialisation.

## Introduction générale

Pour résoudre le problème de toxicité de ces composés, l'une des idées prometteuses est le remplacement du  $Pb^{+2}$  par d'autres éléments non toxiques, dans le but de trouver les mêmes caractéristiques, pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques sans plomb. De telles tentatives nous conduisent à une structure pérovskite simple ou double, aux halogénures, ce qui permet une certaine flexibilité pour divers ajustements de composition. Parmi les éléments chimiques susceptibles de remplacer  $Pb^{+2}$ , nous trouvons des cations divalents ou les metalloïdes comme  $Ge^{+2}$ ,  $Si^{+2}$  ou  $Sn^{+2}$ . Vu que les composés pérovskites basés sur le germanium ont une absorption et une conductivité optique élevées [27-29], nous avons choisi d'étudier des halides pérovskites à base de Ge.

Le but de ce travail est d'étudier des pérovskites qui peuvent potentiellement remplacer les halides pérovskites à base de plomb (Pb), et peuvent avoir les mêmes caractéristiques, pour cela nous allons prédire les propriétés physiques de nouveaux composés, en remplaçant  $Pb^{+2}$  par  $Ge^{+2}$  et étudier deux types de pérovskites :

- ✓ les halides pérovskites simples  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$ ;  $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ), nous essayons de voir l'effet du changement du cation A ainsi que l'halogène X, sur les propriétés physiques de ces composés,
- ✓ les halides pérovskites doubles  $K_2GeSiX_6$  ( $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ), étudier les propriétés physiques et leur dépendance au changement d'halogène

Enfin, comme travail supplémentaire, nous avons étudié un autre type de structure pérovskite : Les élasolites  $Cs_2NaYF_6$ , ce sont des pérovskites doubles, avec la structure cubique de forme générale  $A_2B^I M^{III} X_6$  [30], où A et B sont des cations monovalents, alors que M est un cation trivalent.

Les méthodes de modélisation et simulation sont des méthodes de choix pour étudier les matériaux à l'échelle atomique, à cause du développement rapide de l'informatique, qui facilite la tâche de prédiction des nouveaux matériaux ou alliages dont les propriétés sont importantes.

Les méthodes de premiers principes dites « **ab-initio** », sont parmi les méthodes de modélisation et simulation les plus accréditées, ce qui permet d'obtenir une large gamme d'informations sur l'origine microscopique des propriétés des matériaux. Notre travail est un calcul de premier principe, il a été réalisé par la méthode des ondes planes linéairement augmentées sous un potentiel complet ((*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave* « **FP-LAPW** »)), implémentée dans le code de calcul Wien2k.

## Introduction générale

Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Enzerhof (GGA-PBE) et l'approximation de la densité local (LDA). Ensuite, nous avons introduit la correction de Becke-Johnson modifié (mBJ) sur l'approximation(GGA) afin de se rapprocher le mieux possible des résultats expérimentaux.

Après cette introduction générale dans laquelle on a essayé de faire une description générale sur les travaux déjà achever concernant les perovskites et leur utilité, ou nous avons fixé le problème ciblé (toxicité des halides perovskites basé sur le Pb), on explique notre point de vue pour résoudre ce problème qui est le but de notre travaille, notre manuscrit contient trois chapitre essentielle :

**Le premier chapitre :** contient deux parties

**Première partie :** décrit les matériaux à structure pérovskite simple et double de manier général. On a abordé les critères de stabilité, et les structure cristalline, ainsi que les différentes propriétés de ces matériaux et leurs possibles applications. Ensuite, nous avons donné une description des halides perovskites simple et double qui sont visé dans notre étude et les domaine d'application de ces composés .

**deuxième partie :** il est consacré au magnétisme , nous avons donné une vue générale théorique sur l'aspect magnétique des matériaux :les déférent phase magnétiques , et leur définitions , puis nous avons abordés le phénomène d'interaction d'échange -corrélation , et les origines du double échange et le super échange .

**Le deuxième chapitre** est consacré à la présentation du cadre théorique de notre étude. Il expose les différentes méthodes de calculs utilisées au cours de ce travail. Il détaille les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k qui nous a permis de simuler les différentes propriétés structurelles, électroniques et magnétiques des pérovskites simples et doubles choisies.

**Le troisième chapitre :** expose les principaux résultats obtenus accompagnés de leurs Interprétations. Ce chapitre contient deux parties :

**Première partie :** nous exposant les résultats obtenus concernant les halides perovskites simple étudier dans ce travaille et qui ont fait l'objet de deux publication internationaux

## Introduction générale

---

*Deuxième partie* : nous avons détaillé des résultats de calculs concernant les halides perovskites doubles et les élpasolites, qui ont fait l'objet d'une troisième publication internationale, plus d'autres résultats qui ne sont pas encore publiés.

Ce travail s'achève par une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus avec les interprétations physiques associées, tout en proposant les perspectives envisagées.

### Reference bibliographies

- [1] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," *Materials Research*, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [2] J. Scott and M. Dawber, "Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics," *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 3801-3803, 2000.
- [3] J. J. Urban, W. S. Yun, Q. Gu, and H. Park, "Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 1186-1187, 2002.
- [4] A. Dejneka, "perovskite ferroelectric tuned by thermal strain."
- [5] S. A. Khan, F. Akram, R. A. Malik, J. C. Kim, R. A. Pasha, S. Lee, *et al.*, "Piezoelectric and ferroelectric properties of lead-free Ga-modified 0.65 BiFeO<sub>3</sub>-0.35 BaTiO<sub>3</sub> ceramics by water quenching process," *Ferroelectrics*, vol. 541, pp. 54-60, 2019.
- [6] R. Song, Y. Zhao, W. Li, Y. Yu, J. Sheng, Z. Li, *et al.*, "High Temperature Stability and Mechanical Quality Factor of Donor-Acceptor Co-Doped BaTiO<sub>3</sub> Piezoelectrics," *Available at SSRN 3406952*, 2019.
- [7] B. Garbarz-Glos, W. Bąk, A. Kalvane, M. Antonova, and G. Klimkowski, "Effects of CuO doping on structure, microstructure and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> solid solution," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 196, pp. 70-77, 2019.
- [8] R. Gotardo, E. Silva, R. Alonso, J. Rosso, D. Silva, G. Santos, *et al.*, "Dielectric, magnetic and structural characterizations in Mn doped 0.9 BiFeO<sub>3</sub>-0.1 BaTiO<sub>3</sub> compositions," *Ferroelectrics*, vol. 534, pp. 95-102, 2018.
- [9] B. Bouadjemi, S. Bentata, A. Abbad, W. Benstaali, and B. Bouhafs, "Half-metallic ferromagnetism in PrMnO<sub>3</sub> perovskite from first principles calculations," *Solid State Communications*, vol. 168, pp. 6-10, 2013.
- [10] G. Chen, C. Dai, and C. Ma, "A stable half-metallic ferromagnetic material SrNiO<sub>3</sub>: a prediction from first principles," in *2014 International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC-14)*, 2014.
- [11] A. Sajawal, M. Ishfaq, G. Murtaza, I. Habib, N. Muhammad, and S. Sharif, "Half metallic ferromagnetism in PrMnO<sub>3</sub> orthorhombic stable phase: an experimental and theoretical investigation," *Materials Research Express*, vol. 5, p. 116103, 2018.
- [12] F. Igbari, Z. K. Wang, and L. S. Liao, "Progress of Lead-Free Halide Double Perovskites," *Advanced Energy Materials*, vol. 9, p. 1803150, 2019.
- [13] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 52)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 26, pp. 427-436, 2018.
- [14] M. Kulbak, D. Cahen, and G. Hodes, "How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? Efficient CsPbBr<sub>3</sub> cells," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, pp. 2452-2456, 2015.
- [15] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, J. A. Peters, Z. Liu, M. Sebastian, J. Im, *et al.*, "Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr<sub>3</sub>: a new material for high-energy radiation detection," *Crystal growth & design*, vol. 13, pp. 2722-2727, 2013.
- [16] P. Becker, J. A. Márquez, J. Just, A. Al-Ashouri, C. Hages, H. Hempel, *et al.*, "Low Temperature Synthesis of Stable  $\gamma$ -CsPbI<sub>3</sub> Perovskite Layers for Solar Cells Obtained by High Throughput Experimentation," *Advanced Energy Materials*, vol. 9, p. 1900555, 2019.
- [17] S. D. Stranks and H. J. Snaith, "Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices," *Nature nanotechnology*, vol. 10, p. 391, 2015.
- [18] H. Cho, S.-H. Jeong, M.-H. Park, Y.-H. Kim, C. Wolf, C.-L. Lee, *et al.*, "Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes," *Science*, vol. 350, pp. 1222-1225, 2015.
- [19] H. Zhu, Y. Fu, F. Meng, X. Wu, Z. Gong, Q. Ding, *et al.*, "Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors," *Nature materials*, vol. 14, p. 636, 2015.

## Introduction générale


---

- [20] L. Chu, R. Hu, W. Liu, Y. Ma, R. Zhang, and J. Yang, "Screen printing large-area organometal halide perovskite thin films for efficient photodetectors," *Materials Research Bulletin*, vol. 98, pp. 322-327, 2018.
- [21] F. Zhang, B. Yang, K. Zheng, S. Yang, Y. Li, W. Deng, *et al.*, "Formamidinium Lead Bromide Perovskite Microcrystals for Sensitive and Fast Photodetectors."
- [22] Y. Wang, X. Zhang, D. Wang, X. Li, J. Meng, J. You, *et al.*, "Compositional Engineering of Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskites for High-Performance Photodetectors," *ACS applied materials & interfaces*, 2019.
- [23] A. Babayigit, A. Ethirajan, M. Muller, and B. Conings, "Toxicity of organometal halide perovskite solar cells," *Nature materials*, vol. 15, p. 247, 2016.
- [24] A. Babayigit, D. D. Thanh, A. Ethirajan, J. Manca, M. Muller, H.-G. Boyen, *et al.*, "Assessing the toxicity of Pb-and Sn-based perovskite solar cells in model organism *Danio rerio*," *Scientific reports*, vol. 6, p. 18721, 2016.
- [25] N. K. Noel, S. D. Stranks, A. Abate, C. Wehrenfennig, S. Guarnera, A.-A. Haghighirad, *et al.*, "Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, pp. 3061-3068, 2014.
- [26] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *Nature photonics*, vol. 8, p. 506, 2014.
- [27] M. Roknuzzaman, K. K. Ostrikov, H. Wang, A. Du, and T. Tesfamichael, "Towards lead-free perovskite photovoltaics and optoelectronics by ab-initio simulations," *Scientific reports*, vol. 7, p. 14025, 2017.
- [28] T. Krishnamoorthy, H. Ding, C. Yan, W. L. Leong, T. Baikie, Z. Zhang, *et al.*, "Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 23829-23832, 2015.
- [29] S. Nagane, D. Ghosh, R. L. Hoyer, B. Zhao, S. Ahmad, A. B. Walker, *et al.*, "Lead-free perovskite semiconductors based on germanium-tin solid solutions: structural and optoelectronic properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, pp. 5940-5947, 2018.
- [30] T. Pawlik, J.-M. Spaeth, M. Otte, and H. Overhof, "Endor-investigations of rare earth and transition metal ions in the cubic elpasolite crystal  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ ," *Radiation effects and defects in solids*, vol. 135, pp. 49-54, 1995.



# Chapitre. I

Présentation des perovskites  
simples et double



# CHAPITRE .I : Présentation des Pérovskites et Doubles Perovskites

## I.1. Introduction

La famille des perovskites est l'une des familles caractéristiques des solides cristallins inorganiques ayant diverses propriétés physiques. Les perovskites tirent leur nom du minéral naturel  $\text{CaTiO}_3$  (titanate de calcium), décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose, ce minéral est nommé pérovskite en l'honneur d'un grand minéralogiste Russe " *Lev Aleksevich Von Pervski* "[1]. Le nom de pérovskite a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale  $\text{ABO}_3$ . Ce sont des composés ternaires, présentés sous la forme générale  $\text{ABX}_3$ , connus pour leur propriétés intéressantes et leur multiples applications dans le domaine des semi-conducteurs, ferroélectricité, etc....

Dans cette structure de perovskites, A est un cation de grande taille et de charge basse généralement monovalent, B est un cation de petite taille ou un métal de transition et X un anion, généralement  $\text{O}^{2-}$  ou un halogène. De par les différentes combinaisons chimiques possibles, les matériaux pérovskites présentent une variété de propriétés physico-chimiques, favorisant ainsi leur utilité dans de nombreuses applications technologiques.



**Figure. I.1.** La pérovskite Titanate de Calcium ( $\text{CaTiO}_3$ )

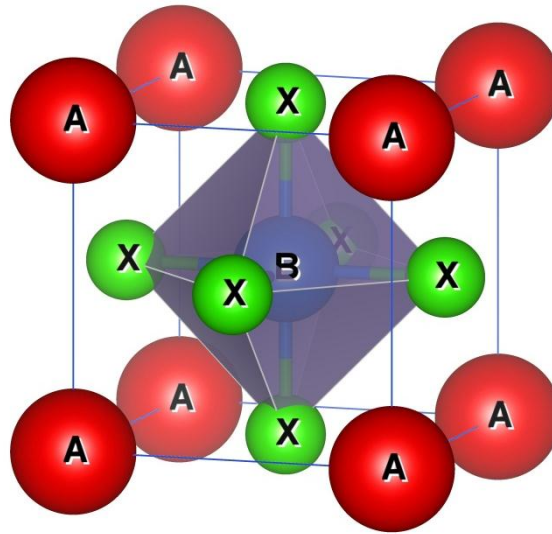
## Chapitre.I : Présentation des perovskites simples et doubles

Dans ce chapitre, on va commencer par donner une présentation générale des perovskites, leur historique, leur classification (perovskites simples ou double, basés sur les oxydes ou sur les halogènes) et leur structure correspondante. On entamera ensuite une étude plus détaillée sur les halides perovskites (simple et double), qui sont les matériaux étudiés dans le cadre de notre travail. Enfin nous terminerons ce chapitre par une description générale des propriétés magnétiques.

### I.2.Présentation des oxydes des Pérovskites simples

#### I.2.1.La structure cristalline des matériaux pérovskites

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes présentés sous la forme  $ABO_3$ . La structure de la maille élémentaire d'un oxyde pérovskite a une symétrie cubique: dans ce type de structure cristalline, les atomes A occupent les sommets du cube et sont entourés par 12 anions dans une coordination cubo-octaédrique. Les atomes B sont au centre du cube et sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique, quand aux atomes d'oxygène, ils occupent les centres des faces du cube et sont entourés par 2 cations B et 4 cations A [2] De plus, la maille élémentaire des perovskites dans cette structure contient 5 atomes (un atome du cation A, un atome du cation B et trois atomes d'oxygène), il s'agit donc d'un assemblage compact où la compacité, qui est la proportion d'espace occupée par les atomes de la maille de cette structure (cubique à faces centrées) est de 74 %. La figure I.2 représente la structure de la maille élémentaire d'un oxyde pérovskite  $ABO_3$ , les positions des atomes A, B et X sont : A (0.0.0), B (0.5, 0.5, 0.5) et  $X_1(0.5, 0.5, 0)$ ,  $X_2(0.5, 0, 0.5)$  et  $X_3(0, 0.5, 0.5)$ , le groupe d'espace de cette structure est  $N^0 221$ .



**Figure .I.2** : Maille élémentaire de la structure pérovskite de type  $ABO_3$ .

### I.2.2.type de structure Perovskites

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

- **Les pérovskites simples** : ce sont les pérovskites pour lesquels le site A et le site B sont occupés par un seul type d'atome, on peut citer par exemple les composés :  $CaTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $NaTaO_3$ ,  $PbTiO_3$ ....
- **Les pérovskites complexes** : ce sont des pérovskites dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes, la distribution des cations pouvant être aléatoire ou ordonnée, citons par exemple les composés utilisés dans la fabrication des condensateurs :  $PbMg_{0.33}Nb_{0.66}O_3$ ,  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ ,  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  [3].

### I.2.3. Critères de stabilité d'une structure perovskites

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

## Chapitre.I : Présentation des perovskites simples et doubles

### I.2.3.1. Facteur de tolérance "Facteur de Goldschmidt"

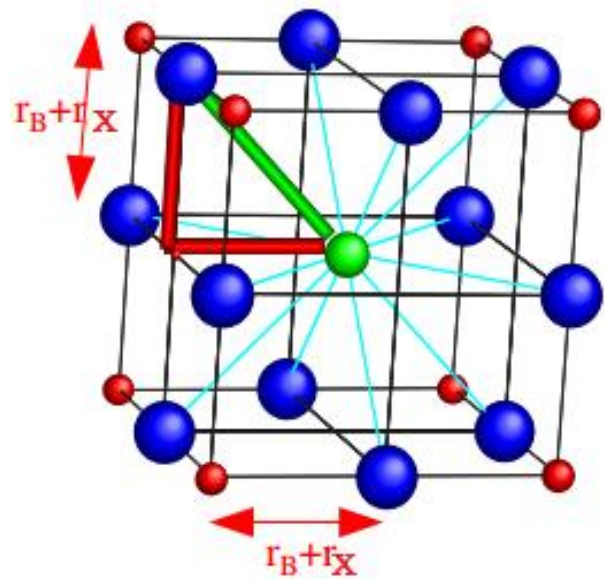
La relation entre les longueurs des sous-réseaux A-O et B-O joue un rôle très important dans la détermination des propriétés de ces matériaux. Dans la structure idéale, où les atomes se touchent les uns les autres, la distance B-O est égale à  $\frac{a}{2}$  ( $a$  est le paramètre de la maille cubique), tandis que la distance A-O est égale à  $\frac{a}{\sqrt{2}}$ . Cette relation est souvent caractérisée par l'égalité suivant :

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad \text{I.1}$$

La structure cubique est conservée pour des atomes ayant des valeurs de rayons ioniques qui ne respectent pas exactement cette égalité. En 1926 Goldschmidt a proposé un rapport dit facteur de tolérance ( $t$ ) [4], qui est défini comme une mesure de la déviation par rapport à la structure cubique idéale des pérovskites tel que :

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

Avec  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  qui sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et  $O^{2-}$ . Cela s'applique à température ambiante et aux rayons ioniques empiriques[5]. Les rayons ioniques utilisés dans le calcul de la valeur de «  $t$  », sont déterminés empiriquement et donnés dans les tables de **Shanon** et **Prewitt** [6]. Selon la valeur de  $t$ , on observe des modifications structurales par rapport à la structure prototype cubique. La structure cubique des perovskites est respectée pour des valeurs de «  $t$  » au voisinage de 1. Cette structure se déforme quand la valeur de ce facteur s'éloigne de 1. Le matériau sera stable dans la structure pérovskite, tant que cette valeur est comprise dans l'intervalle tel que :  $0.75 < t < 1.06$  [7]. Le [tableau.I.1](#), illustre les différentes structures possibles du cristal, selon la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt.



$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$			$t > 1.06$
ilménite	Pérovskite			hexagonal
	$0.75 < t < 0.90$	$0.90 < t < 0.95$	$0.95 < t < 1.06$	
	Distorsion <b>orthorhombique</b>	Distorsion <b>rhomboédrique</b>	<b>cubique</b>	

**Tableau.I.1:** Evolution de la structure cristalline par rapport la valeur du facteur de tolérance  $t$ .

### I.2.3.2. Ionicté des liaisons

On peut tester la stabilité thermique de la structure pérovskite  $ABO_3$  à l'aide de l'ionicté de la liaison anion-cation ou le caractère ionique moyen de la structure et qui est décrit par l'équation I.3, se basant sur la différence d'électronégativités sur l'échelle de Pauling[8], selon cette échelle Plus la valeur de  $\bar{\chi}$  est grand, plus le composé est stable thermiquement:

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad \text{I.3}$$

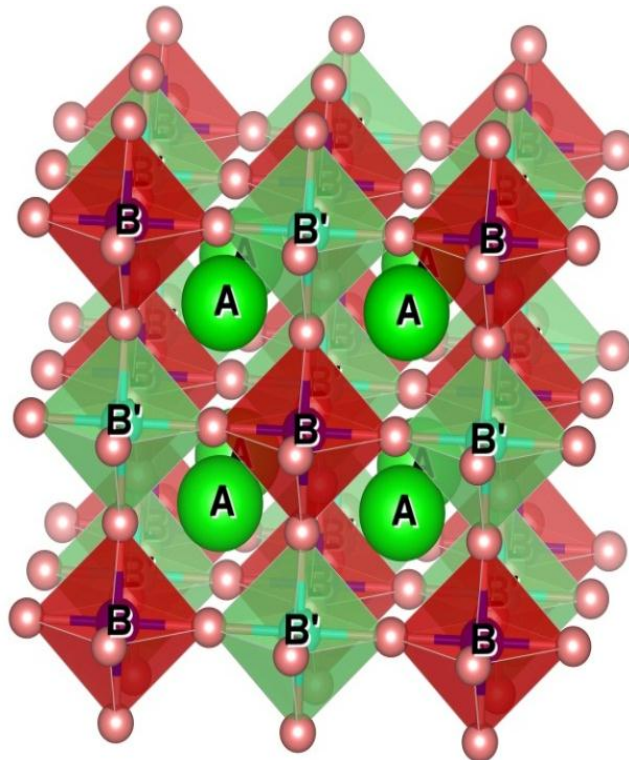
Avec  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A, B et O associés.

### I.3. Des Pérovskites simples aux doubles Pérovskites

Les doubles pérovskites ont une structure cristalline similaire à celle des pérovskites simples, mais possédant une composition chimique selon la formule  $A_2BB'O_6$ . Par conséquent, la cellule unitaire est le double de celle du Pérovskite simple. Cette structure se constitue par la combinaison de deux matériaux ayant des structures pérovskites de type  $ABO_3$  et  $AB'O_3$ . La [figure.I.3](#) représente la structure double pérovskite ordonné  $A_2BB'O_6$  où chaque atome du cation B ou B' est entouré d'un octaèdre d'oxygène, Alors que chaque atome B est entouré de six atomes B' et inversement .En cas de différence de taille ou de valence significative entre les ions B et B', ils occupent alors un site cristallographique alternatif. L'atome de type B n'a que des voisins B' et inversement, de

## Chapitre.I : Présentation des perovskites simples et doubles

sorte que les octaèdres  $BO_6$  et  $B'O_6$  sont disposés en deux sous-réseaux entrelacés. D'autres arrangements pour les double perovskites sont possibles par exemple :  $AA'B_2O_6$  ou  $AA'BB'O_6$ .

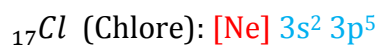
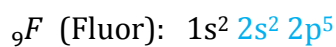


**Figure. I.3:** Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ( $A_2BB'O_6$ ). Les cations sont situés au centre de chaque cellule.

### I.4. Les matériaux simples et doubles pérovskites à base d'halogènes

#### I.4.1.les halogènes

Le fluor (F), le chlore(Cl), le brome(Br) et l'iode (I), sont des éléments du tableau périodique connus sous le nom d'halogènes (*halogène" vient du grec hals, "sel" et de gènes, "origine" ou l'origine du sel*). Les propriétés physiques et chimiques de ces éléments ont fait l'objet d'études approfondies. Ils font partie du groupe VII de la classification périodique. La couche de valence de chaque élément de cette famille est occupée par sept électrons.



Les halogènes sont utilisés dans divers secteurs tel que : l'eau et l'hygiène, les industries chimiques, pharmaceutiques, le papier, le textile, l'armement ainsi que dans les matières plastiques et le pétrole. Le brome, le chlore, le fluor et l'iode sont employés comme intermédiaires de synthèse, agents décolorants et désinfectants. Tous les membres du groupe ont une valence de -1 et se combinent avec les métaux pour former des halogénures, ainsi que des métaux et des non-métaux pouvant former des ions complexes.

#### I.4.2.halide pérovskite

##### I.4.2.1 Revue de la littérature

Jusqu'à l'année 2005 le terme pérovskite désignait généralement les oxydes de métaux ayant des structures de pérovskite et dont la plupart étaient classés comme matériaux ferroélectriques ou piézoélectriques .Cependant les perovskites oxydes ne présentent pas de bonnes propriétés semi-conductrices qui les rendraient appropriées pour les applications photovoltaïques[9]. Tandis que les pérovskites halogénures qui diffèrent des perovskites oxydés par le fait que les anions halogénures remplacent les

## Chapitre.I : Présentation des perovskites simples et doubles

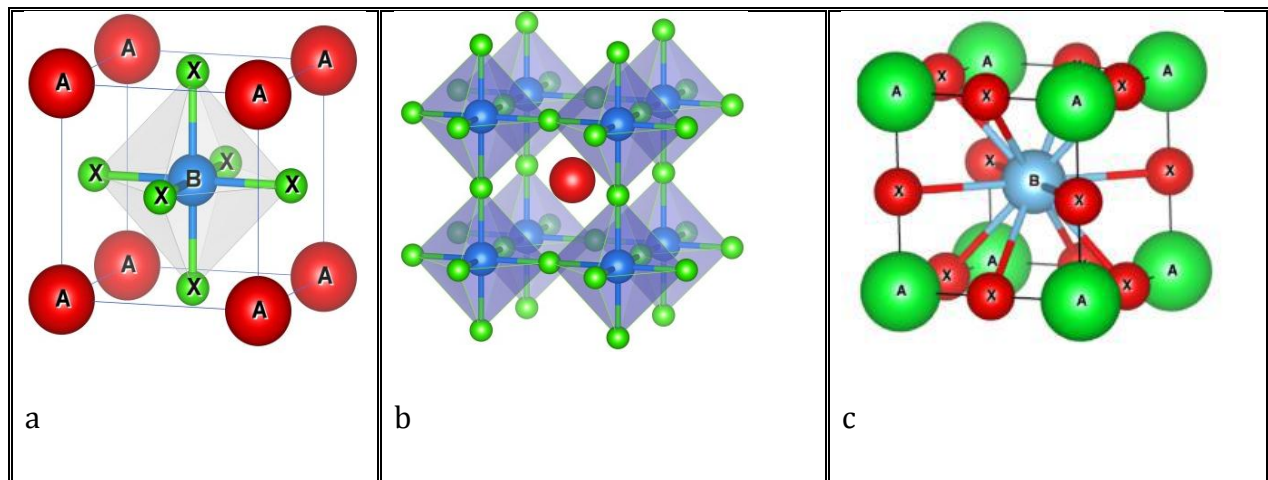
anions oxydes ( $ABX_3$ ; A = cation, B = cation métallique divalent, X = anion halogène) montrent des propriétés semi-conductrices souhaitées et fort intéressantes pour les applications photovoltaïques. La découverte de telles pérovskites aux halogénures remonte aux années 1890. En effet, en l'année 1893, Wells et al a mené une étude approfondie sur la synthèse des composés d'halogénure de plomb à partir de solutions comprenant l'halogénure de plomb et le césium,  $CsPbX_3$  (X = Cl, Br, I)[10], l'ammonium ( $NH_4$ ) ou le rubidium,  $RbPbX_3$  [11]. Beaucoup plus tard, en 1957, le chercheur danois CK. Moller a découvert que les structures  $CsPbCl_3$  et  $CsPbBr_3$  présentaient une structure pérovskite[12]. En 1978 Weber a présenté la première étude cristallographique sur les perovskites de plomb. L'année 1995 est marquée par les travaux de David Mitzi qui a réussi à synthétiser une grande variété de pérovskites aux halogénures à base des cations organiques [13-15]. Ces recherches et d'autres ont montré la possibilité d'utiliser les pérovskites aux halogénures en optique et en électroluminescence [16, 17]. Les travaux de Kojima Akihiro, et al débutés en 2005 ont montré la possibilité d'usage des halides perovskites dans le domaine des cellules solaires avec un rendement acceptable [18]. Sur la base des informations fournies par "Clarivate Analytics" en 2018, les chercheurs de plus que 1000 instituts du monde entier travaillent actuellement sur les technologies photovoltaïques et optoélectroniques liées aux pérovskites aux halogénures, ce qui a permis de produire plus de 8000 articles scientifiques dans ce domaine [19].

Les doubles pérovskites ordonnés ont fait leur première apparition en 1960 avec WARD et LONGO [20] avec les double oxyde pérovskite  $Ba_2FeReO_6$  et  $Ba_2MnReO_6$ . Actuellement les doubles oxydes perovskites dépassent les 1200 composés selon "Dataset S1". Ce type de composé est abondant et bien connu pour ses propriétés ferroélectriques, ferromagnétiques et multi-ferroïques [21]. Au contraire, les doubles pérovskites aux halogénures restent une classe de matériaux beaucoup moins explorée. À ce jour, les doubles pérovskites aux halogénures les mieux connus sont à base de métaux alcalins et de métaux des terres rares et font l'objet de recherches pour être utilisées comme scintillateurs dans les détecteurs de rayonnement [22, 23].

## Chapitre.I : Présentation des pérovskites simples et doubles

### I.4.2. Structure cristalline d'halides pérovskites simples.

La structure halides pérovskites simples possède une formule générale  $ABX_3$  où 'A' et 'B' sont deux cations et 'X' est un halogène. La structure idéale d'un pérovskite est une structure cubique à faces centrées, de haute symétrie, avec un paramètre de maille au voisinage de  $5\text{\AA}$  avec un groupe d'espace (#221) [24], sa structure peut être décrite comme un réseau cubique de cations A aux sommets, avec des anions X placés au centre des faces et un cation B occupant le site octaédrique au centre du cube (Figure I.4.a). Cette structure peut, également être décrite (Figure I.4.b) comme un réseau cubique d'octaèdres  $BX_6$  reliés par les sommets, et entre lesquels s'intercalent les cations A occupant les centres des cuboctaèdres. Le site A, dans un environnement cuboctaédrique, de coordinance égale à douze, est relié aux douze halogènes les plus proches (Figure I.4.c). Le site B, dans un environnement octaédrique, de coordinance six est relié aux six halogènes les plus proches. L'halogène, dans un environnement octaédrique, a comme voisins : quatre cations A et deux cations B, il est donc de coordinance 6.



**Figure I.4 :** Structure d'une pérovskite idéale cubique  $ABX_3$  vue de deux façons différentes : (a) Site A en origine (0,0,0) ; (b) Site B en origine (0,0,0) ; (c) Coordinance 12 du site B

Les halides pérovskites de symétrie cubique, s'écartent souvent de cette structure idéale, à cause des déformations qui peuvent être obtenues par différentes manières :

## Chapitre.I : Présentation des perovskites simples et doubles

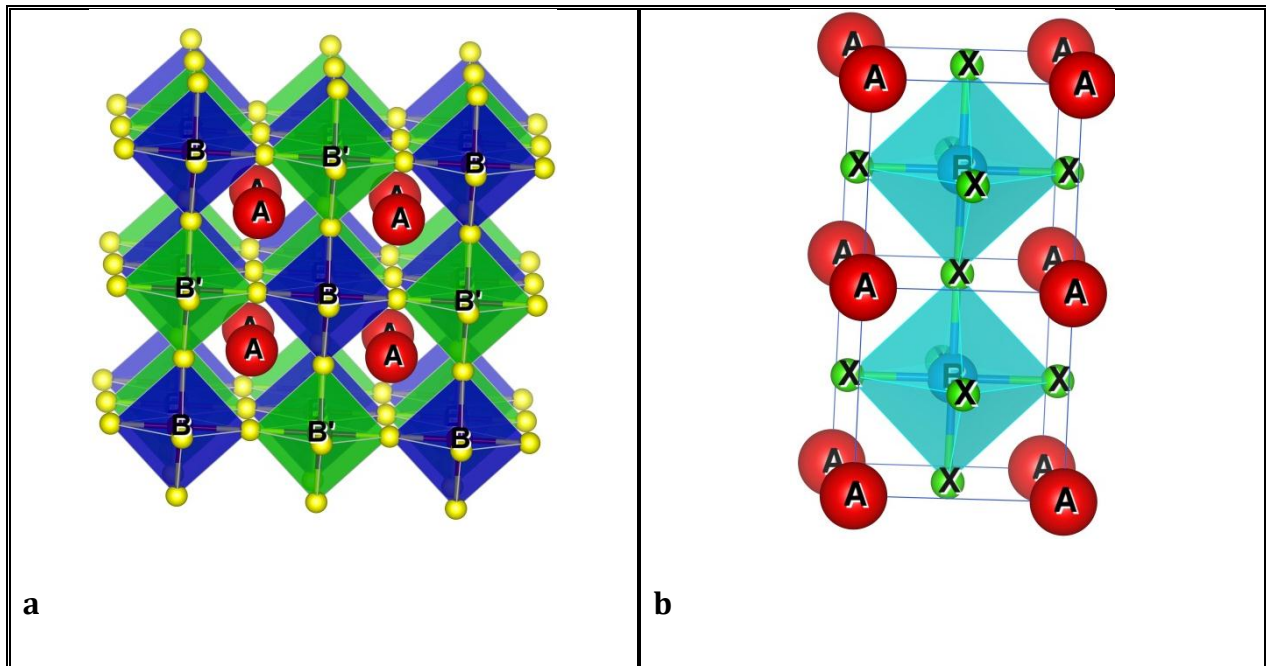
- ✚ Distorsion de l'ensemble de la maille, par exemple, un allongement dans une direction cristallographique particulière.
- ✚ Rotation des octaèdres autour d'un axe.
- ✚ Décalage de l'ion **A** du centre du cuboctaèdre, ou de l'ion **B** du centre de l'octaèdre.
- ✚ Déformation des octaèdres  $BX_6$ .

La deuxième déformation peut être réalisée par inclinaison des octaèdres  $BX_6$  rigides reliés par le sommet, ce type de déformation est observé lorsque le rayon du cation **A** est faible.

Les deux dernières déformations sont la conséquence des instabilités électroniques. Ces déformations peuvent avoir un effet certain sur les propriétés physiques de ces matériaux.

### *1.4.2.3. structure cristalline des perovskites doubles.*

Les halides perovskites doubles peuvent être considérés comme deux pérovskites simples ( $ABX_3$ ) et ( $A'B'X_3$ ) alternées selon les trois directions cristallographiques. Ils ont été proposés pour la première fois par Ward et Longo [25] en 1961. Leur formule générale est  $AA'BB'X_6$  où **A** et **A'** peuvent être des métaux alcalin, alcalino-terreux ou des lanthanides, **B** et **B'** sont des métaux de transitions ou des métaux alcalino-terreux. Souvent **A** et **A'** représentent le même élément, et le double pérovskite est représenté dans ce cas par la formule générale ( $A_2BB'X_6$  : pérovskite double ordonné sur le site B). de même pour les composés perovskites doubles ordonnés sur le site A, ils sont représentés par la formule générale  $AA'B_2X_6$ . Pour ces composés, sur les sites **B** de coordinance 6, se logent en alternance les deux cations (**B** et **B'**) entourés par des halogènes, formant des octaèdres  $BX_6$  et  $B'X_6$  joints par les sommets, alors que le cation **A**, de coordinance 12, occupe le centre du cuboctaèdre formé par ces derniers (Figure.1.5.a). Cette structure peut être vue aussi comme une structure cubique de cations **A** à faces centrées par des halogènes dont le centre (site octaédrique) est occupé en alternance par les cations **B** et **B'** (Figure 1.5.b)[26].



**Figure 1.5 :** Représentation structurale d'une pérovskite double  $A_2BB'X_6$  ; **a)** Vue sous forme d'un réseau d'octaèdres  $BX_6$  et  $B'X_6$  alternés dont les cavités cuboctaédriques sont occupées par des cations A. **b)** Vue sous forme d'un réseau cubique de A, dont les faces sont occupées par l'oxygène et les centres (sites octaédriques) par B et B' en alternance.

#### 1.4.2.4. Stabilité de la structure Pérovskite double

La température et la pression qui sont des facteurs externes, jouent un rôle essentiel dans la stabilité des perovskites simple et double, de plus il y'a deux facteurs intrinsèques: les rayons ioniques et la différence d'électronégativité entre les cations et l'halogène. En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques.

##### 1.4.2.4.1 Facteur de tolérance

Grace a Goldschmidt on peut définir une relation entre les rayons ioniques des éléments qui constituent la structure pérovskite simple, appelée facteur de tolérance pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite. Dans la maille d'un pérovskite simple de type  $ABX_3$ , la structure idéale est cubique (groupe d'espace  $Pm-3m$ ), La longueur de la liaison B–X est égale à  $a/2$  ("a" désigne le paramètre de maille), tandis que la distance de la liaison A–X est  $a/\sqrt{2}$ , (figure 1.6) donnant lieu à l'égalité suivante :

$$(r_A + r_X)/\sqrt{2} (r_B + r_X) = 1 \quad 1.4$$

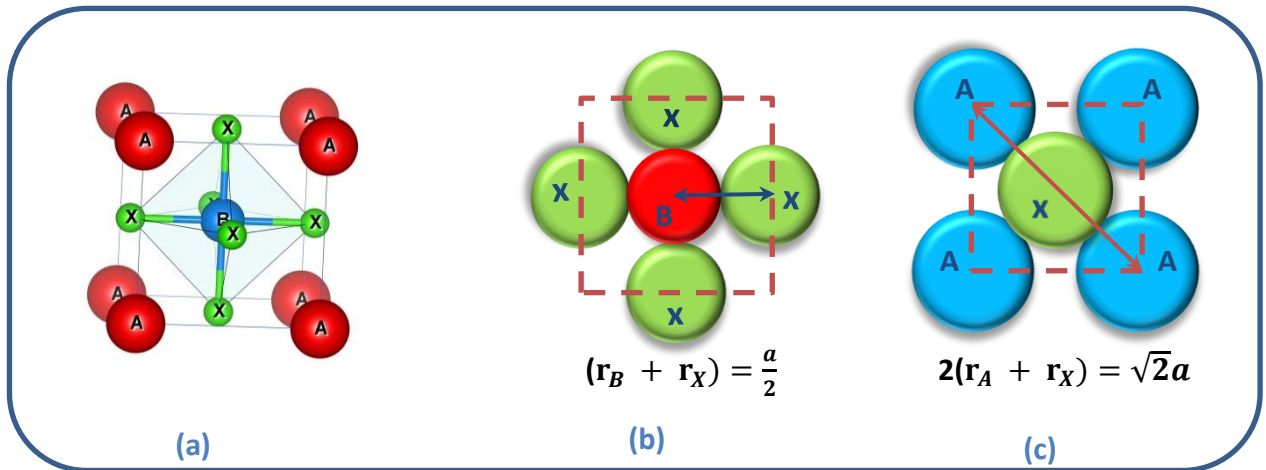


Fig.I.6 : Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure pérovskite simple : **a)** Maille d'une pérovskite simple.    **b)** Milieu de la maille cubique.  
**c)** Face de la maille cubique.

L'égalité (I.4) n'est pas exactement respectée pour tous les composés  $ABX_3$ . Le facteur de tolérance "  $t$  " mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes et permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure pérovskite en fonction des longueurs des liaisons :  $d_{A-X}$  (entre A et X) et  $d_{B-X}$  (entre B et X) :

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} * (r_B + r_X)} = \frac{d_{A-X}}{\sqrt{2} * d_{B-X}} \quad \text{I.5}$$

La valeur de  $t$  qui s'approche de 1, favorise la structure cubique idéale pour les pérovskites simples. Quand la valeur de "  $t$  " s'éloigne de 1, la maille élémentaire est déformée. Pour des valeurs faibles et dans une certaine limite, la structure passe par des transitions de phases en essayant de compenser le déséquilibre de la taille des cations. Cette compensation se fait, en général, par une inclinaison des octaèdres  $BX_6$  pérovskite donnant place à des structures cristallines différentes [27-29]. Pour les pérovskites doubles ordonnées de type  $A_2BB'X_6$  avec deux cations différents dans les sites B, la relation (I.5) étant applicable aux pérovskites simples ou doubles, le facteur de Goldschmidt peut être calculé en remplaçant la longueur de la liaison  $B-X$  par la moyenne des longueurs des liaisons  $\langle B-X, B'-X \rangle$  ce qui donne :

$$t = \frac{(r_A+r_X)}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B+r_{B'}}{2}+r_X\right)} = \frac{2(r_A+r_X)}{\sqrt{2}(r_B+r_{B'}+2r_X)} \quad \text{I.6}$$

Ce facteur mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes et permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure en fonction des rayons des ions A, B, B' et X<sub>6</sub>.

### I.3.2.4.2. Ionicité des liaisons des halides perovskites

selon l'échelle de Pauling, la différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure [8]:

$$\Delta E = \bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad \text{I.7}$$

Pour les doubles perovskites cette relation s'écrit :

$$\Delta E = \bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X} + \chi_{B'-X}}{3} \quad \text{I.8}$$

Avec  $\chi_{A-X}$ ,  $\chi_{B-X}$  et  $\chi_{B'-X}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A, B, B' et l'halogène X associés.

Les structures pérovskites seront d'autant plus stables que le caractère ionique des liaisons cation anion  $\bar{\chi}$  sera plus grand. Il est important de noter que les pérovskites ne sont pas parfaitement ioniques, du fait que leurs liaisons ont un certain caractère covalent non négligeable qui peut entrer en compétition avec le caractère ionique. Vu que ces liaisons ioniques sont reliées directement au matériau composé, le facteur de tolérance calculé à l'aide des valeurs des rayons ioniques tabulées, peut ne pas toujours être très précis. L'utilisation de valeurs tabulées ne permet que de prédire la stabilité et les éventuelles distorsions structurelles d'un composé.

## I.5. Applications des matériaux simple et double Pérovskites

### I.5.1. Propriétés physico-chimiques des pérovskites

Les perovskites simples et doubles à base d'halogènes ont tous le potentiel pour devenir de nouveaux matériaux dotés de propriétés multifonctionnelles, en raison des différentes possibilités de combinaisons chimiques. De forme générale ABX<sub>3</sub>, les perovskites aux halogénures présentent une variété de propriétés physico-chimiques;

## Chapitre.I : Présentation des perovskites simples et doubles

commençant par les composés isolants à grand gap[30], passant par les semi-conducteurs[31, 32] ou supraconducteurs[33-35], ou même des composés ferroélectriques [36, 37]. De ce fait l'étude des propriétés de ces composés devient une nécessité pour prédire d'éventuelles utilisations dépendant tout à fait de ces propriétés.

### I.5.2. Domaines d'application des pérovskites

Au cours des dernières années, les pérovskites aux halogénures ont fait leur apparition en tant que matériaux de premier plan pour de nombreuses applications optoélectroniques. Cependant, les pérovskites à oxydes ont une histoire beaucoup plus longue et accomplissent un rôle essentiel dans de nombreuses applications technologiques. Les applications qui se basent sur les pérovskites trouvent leur voie vers l'utilisation industrielle, que ce soit dans des projets innovants comme les propriétés supraconductrices déjà utilisés dans des trains à lévitation magnétique au Japon et dans des câbles électriques de réseaux de distribution urbains ou bien dans le domaine de la santé, comme les fluoro-pérovskites qui peuvent être utilisés dans le domaine médical pour mesurer la dose pendant la radiothérapie, et pouvant également être utilisés dans la fabrication de plaques d'imagerie radiologique pour les rayons X [38], les capteurs ont leur part aussi des pérovskites[39, 40], la magnétorésistance[41, 42], le transistor [43], les cellules solaires [44], ainsi que les condensateurs de haute tension (high-voltage capacitor) [45, 46]. Les perovskites sont étudiés d'une manière intensive ces dernières années, en raison de leurs propriétés optoélectroniques telles que la semi-conductivité, la permittivité diélectrique, la ferroélectricité, la thermoélectricité, de plus caractérisés par leur abondance et leur faible coût. Grâce à leurs propriétés extraordinaires, ces matériaux deviennent très prometteurs et jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Les pérovskites sont donc des candidats prometteurs dans le développement de nouveaux matériaux pour répondre aux besoins de nouveaux marchés de l'électronique moderne.

### I.6. Généralité sur le magnétisme

Pour comprendre les mécanismes d'interactions magnétiques, nous présentons dans ce qui suit une brève description des propriétés magnétiques des matériaux et les classes de matériaux magnétiques qui sont définies par rapport leur réponse au champ magnétique interne. On évoquera ensuite très brièvement les contributions magnétiques aux autres propriétés physiques et les interactions d'échange. Ce qui permet d'introduire la notion de phénomènes de couplage. A l'état libre, nous disons qu'un atome est magnétique s'il est porteur d'un moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Toute Substance matérielle est formée d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit non magnétiques soit magnétiques ; dans ce dernier cas, la direction et parfois le module du moment magnétique peuvent dépendre de l'environnement particulier de chaque atome (nature et position des atomes voisins, température, champs magnétiques appliqués...). Les principaux types de comportements magnétiques, sont les suivants :

- ✚ Diamagnétisme
- ✚ paramagnétisme
- ✚ antiferromagnétisme
- ✚ ferromagnétisme
- ✚ ferrimagnétisme.

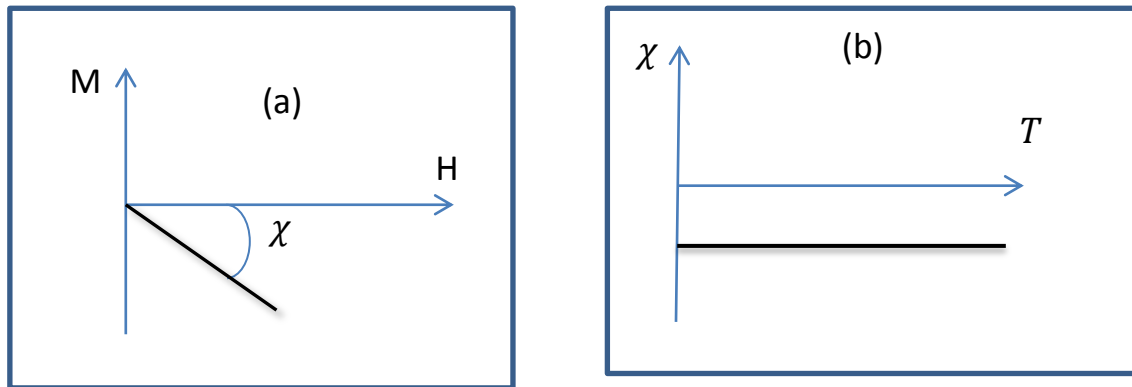
#### I.6.1. Diamagnétisme

Le diamagnétisme de la matière est le résultat des modifications du mouvement des électrons induits par l'application d'un champ magnétique. Conformément à la loi de Lenz, ces modifications tendent à s'opposer à la cause qui leur a donné naissance. Tous les atomes et molécules ont ainsi un certain diamagnétisme, qui donne une contribution négative à la susceptibilité magnétique. Cette contribution est en général faible et masquée par le paramagnétisme lorsqu'il existe.

L'étude du diamagnétisme est donc particulièrement importante pour les atomes ou les ions à couches électroniques pleines [47]. Le diamagnétisme caractérise les substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques. La susceptibilité est pratiquement indépendante du champ et de la température (figure.I.7), elle est négative et habituellement de l'ordre de [48]. Le diamagnétisme est une conséquence de la loi de

## Chapitre.I : Présentation des perovskites simples et doubles

Lenz stipulant que si le flux magnétique enfermé dans une boucle de courant est modifié par l'application d'un champ magnétique, ces courants sont équivalents à un moment induit présent sur chacun des atomes. Selon la loi de Lenz, les courants induits donnent naissance à un flux d'induction opposé à la variation du champ appliqué. Ce magnétisme existe également dans les substances possédant des atomes magnétiques, mais il est si faible qu'il est alors totalement masqué par la contribution des atomes magnétiques.



**Figure.I.7:** (a) variations sous champ magnétique de l'aimantation.  
(b) variation thermique de la susceptibilité magnétique.

### I.6.2. Paramagnétisme

Dans cette phase magnétique, les moments magnétiques élémentaires sont orientés aléatoirement dans toutes les directions à cause de l'agitation thermique. À une température supérieure à la température de transition (ferromagnétique de Curie ou antiferromagnétique de Néel), l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'interaction magnétique qui tend à structurer l'arrangement des moments magnétiques. L'aimantation de la substance est alors nulle sauf si un champ magnétique lui est appliqué. Dans plusieurs cas, le magnétisme des substances paramagnétiques provient des moments magnétiques permanents portés par tous les atomes ou une partie des atomes. Ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux et on parle alors de paramagnétisme des atomes libres (Figure.I.8.a). Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparaît. Cette aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée, c'est-à-dire que l'agitation thermique est importante (Figure.I.8.b). L'augmentation de la température augmente les variations de l'aimantation en fonction du champ et deviennent de plus en plus linéaires.

## Chapitre.I : Présentation des perovskites simples et doubles

La susceptibilité initiale, positive, est infinie au zéro absolu et décroît lorsque la température augmente. Elle est généralement de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  à la température ambiante[49]. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température : c'est la loi de Curie (Figure.I.8.c).

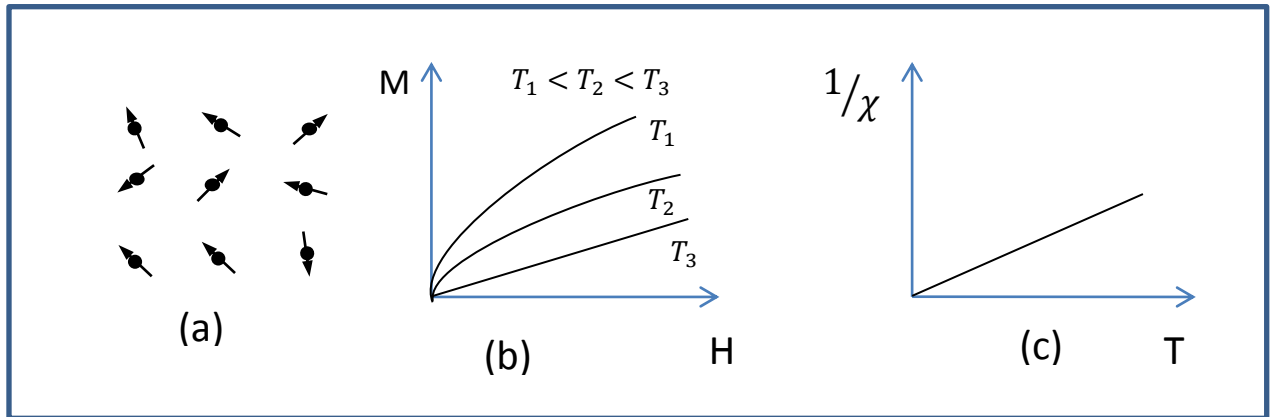


Figure.I.8: Paramagnétisme des atomes libres.

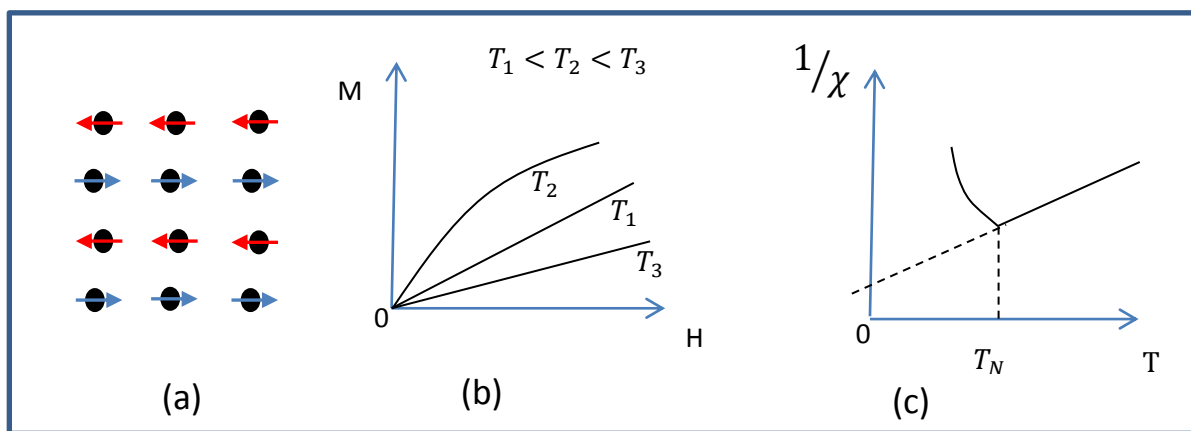
### I.6.3.L'Antiferromagnétisme :

Un simple antiferromagnétique peut être vu comme deux sous-réseaux magnétiques (A et B). Dans l'état magnétiquement ordonné, les moments atomiques sont couplés parallèlement dans chacun des deux sous-réseaux. Deux moments magnétiques atomiques appartenant à des sous-réseaux différents ont une orientation antiparallèle. Étant donné que les moments des deux sous-réseaux ont la même valeur et qu'ils sont orientés dans des directions opposées, on constate que la magnétisation totale d'un antiferromagnétique est essentiellement nulle (au moins à zéro kelvin)[50]. L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. Cependant la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, mesurée sur une substance poly-cristalline, présente un minimum à la température dite température de Néel  $T_N$  (Figure.I.9.c). Ce maximum de susceptibilité a pour origine l'apparition, en-dessous de  $T_N$ , d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques présents dans la substance et qui se divisent, dans les cas les plus simples, en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées de sorte qu'en l'absence de champ, l'aimantation totale est nulle (Figure.I.9.a).

Cet arrangement antiparallèle des moments individuels est la conséquence d'interactions entre atomes voisins (appelées interactions d'échange négatives). Celles-ci s'opposent à

## Chapitre.I : Présentation des perovskites simples et doubles

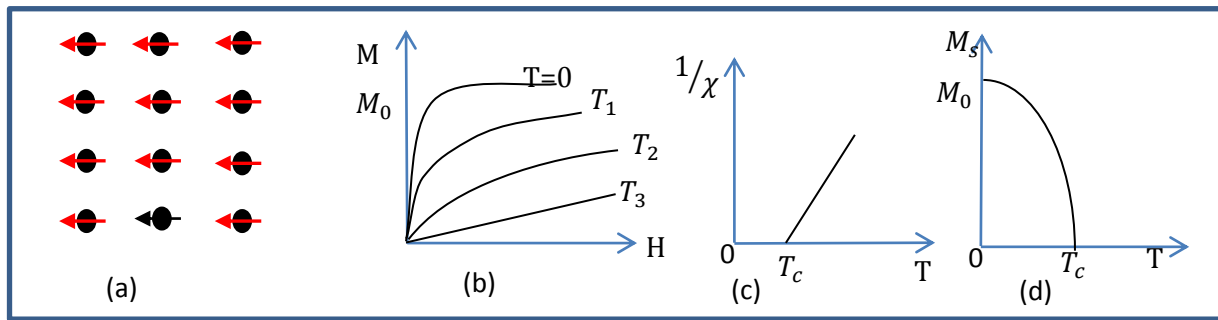
l'action du champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles. Quand la température décroît en dessous de  $T_N$ , la susceptibilité diminue car l'agitation thermique qui s'oppose à l'ordre antiferromagnétique des moments diminue. A haute température, l'agitation thermique prend le dessus et l'on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique (Figure.I.9.b et c). Nous avons présenté ici le cas le plus simple d'antiferromagnétisme, constitué de deux sous-réseaux antiparallèles. il existe en fait de nombreuses substances antiferromagnétiques qui présentent des structures magnétiques plus complexes, en particulier non colinéaires[50].



**Figure.I.9 :** Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins ; (b)  $M=f(H)$  ; (c)  $\frac{1}{\chi} \sim (T)$

### I.6.4.Ferromagnétisme :

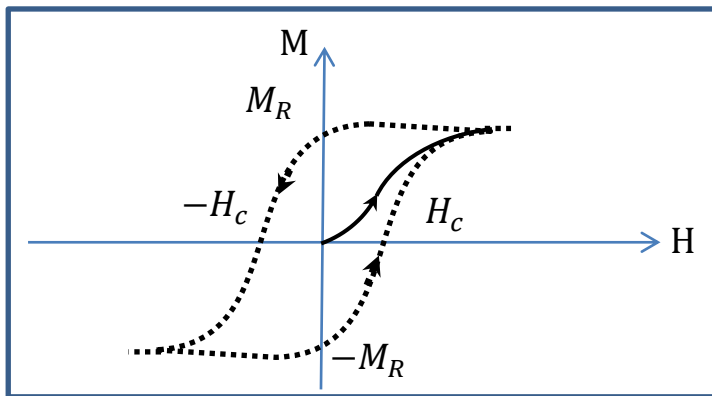
Un corps ferromagnétique possède une aimantation spontanée (à une température assez basse), c'est à dire que la résultante de ses moments magnétiques n'est pas nulle même en l'absence d'un champ magnétique appliqué contrairement au cas précédent. Des interactions dites d'échange positives favorisent, dans une substance ferromagnétique, le parallélisme des moments magnétiques d'atomes voisins (figure.I.10). Tout se passe alors comme si un champ magnétique, appelé champ moléculaire, alignait les moments (ce champ fictif nous sera utile pour décrire le ferromagnétisme, mais en réalité ce n'est pas un vrai champ magnétique).



**Figure.I.10:** Ferromagnétisme : **(a)** Réseau de spins ; **(b)** Variation sous champ de l'aimantation ( $T_j < T_c < T_2 < T_3$ ) ; **(c)** Variation thermique de ( $1/\chi$ ) ; **(d)** Variation thermique de l'aimantation spontanée.

Comme pour l'antiferromagnétisme, à haute température l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique : c'est la loi de Curie-Weiss schématisée sur la (Figure.I.10.c). Cependant, en raison des interactions magnétiques, la susceptibilité au lieu de devenir infinie à 0 K comme dans un paramagnétique - devient infinie à une température caractéristique, appelée température de Curie ( $T_c$ ). En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée ( $M_s$ ) apparaît en l'absence de champ appliqué. Une aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale  $M_0$ , correspondant au parallélisme de tous les moments individuels (figures.I.10 .b et d).

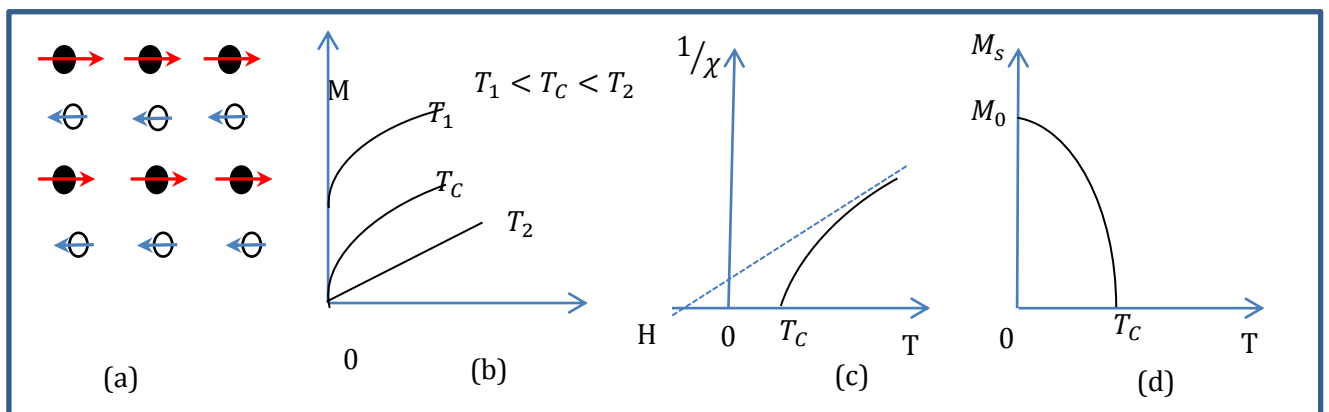
Malgré l'existence d'une aimantation spontanée en dessous de  $T_c$ , un morceau de matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimanté : son moment magnétique peut être nul, on dit alors que le matériau est désaimanté. Ceci résulte du fait que l'intérieur du matériau est divisé en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss ; chaque domaine, qui comporte un grand nombre d'atomes, est spontanément aimanté. D'un domaine à l'autre la direction des moments varie de sorte que le moment magnétique total de l'échantillon soit nul. Cependant en appliquant un champ, on modifie la répartition des domaines et il en résulte une variation de l'aimantation (représentée en trait plein sur la figure.I.11. Ainsi, au niveau macroscopique, un ferromagnétique est une substance qui acquiert généralement une forte aimantation sous l'action d'un champ [51]. Sous des champs magnétiques suffisamment élevés, l'aimantation tend à se saturer.



**Figure.I.11** : Courbe d'aimantation d'un matériel non aimanté ou courbe de première aimantation (trait plein) - Cycle d'hystérésis (traits discontinus)

**I.6.5. Ferrimagnétisme :**

Le ferrimagnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation (Figure.I.12.a) : il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous-réseaux. Il en résulte, en dessous de la température d'ordre  $T_C$ , une aimantation spontanée de sorte que, comme le montrent les Figure I.12.(b et d), les propriétés macroscopiques d'un ferrimagnétique dans cette gamme de températures peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un ferromagnétique.



**Figure.I.12:** Ferrimagnétisme :(a) Réseau de spins ; (b) Variation sous champ de l'aimantation ; (c) Variation thermique de  $1/\chi$  ; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

L'aimantation spontanée des substances ferrimagnétiques peut présenter des variations thermiques beaucoup plus tourmentées que celle présentée sur la [Figure.I.12.d](#), avec en particulier la possibilité de s'annuler à une température  $T_{\text{comp}}$  inférieure à  $T_c$ , en raison de la compensation exacte des deux sous-réseaux,  $T_{\text{comp}}$  est alors appelée température de compensation. De même, si à très haute température, l'inverse de la susceptibilité magnétique varie à peu près linéairement avec la température, elle s'écarte notablement de ce comportement linéaire en approchant de la température de Curie[51]. Par ailleurs, l'asymptote de la courbe  $1/x = f(T)$  coupe l'axe des abscisses dans la zone des températures négatives([Figure.I.12.c](#)), contrairement au cas des substances ferromagnétiques. De nombreux matériaux qui présentent des structures magnétiques non colinéaires et /ou qui sont constituées de plusieurs types d'atomes magnétiques présentant des moments différents peuvent être classées dans la catégorie des substances ferromagnétiques ou ferrimagnétiques.

### I.7. Propriétés magnétiques des éléments purs à l'état atomique

79 éléments parmi les 103 premiers purs sont porteurs d'un moment magnétique à l'état atomique fondamental ([tableau.I.3](#)). Les seuls éléments non magnétiques (gras encadrés). Les atomes radioactifs sont donnés en italique.

## Chapitre.I : Présentation des perovskites simples et doubles

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
		Ce	Pr	Nd	<i>Pm</i>	<b>Sm</b>	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	<b>Yb</b>	Lu		
		Th	<i>Pa</i>	U	<i>Np</i>	<i>Pu</i>	<i>Am</i>	<i>Cm</i>	<i>Bk</i>	<i>Cf</i>	<i>Es</i>	<i>Fm</i>	<i>Md</i>	<i>No</i>	<i>Lw</i>		

Tableau.I.2 : Propretés magnétiques des éléments à l'état atomique.

### I.8. Interactions d'échange:

#### I.8.1 Généralité

Les moments magnétiques dans la matière ne sont pas libres mais interagissent entre eux et avec leur environnement. Il en résulte un comportement Collectif qui se manifeste, en dessous d'une température critique, par l'apparition d'ordres magnétiques tels que le Ferro, le Ferri- ou l'antiferromagnétisme. A haute température, l'agitation thermique finit par l'emporter et l'on observe un comportement paramagnétique. Parmi les interactions que nous venons d'évoquer, deux sont prépondérantes et donc responsables des comportements magnétiques microscopiques de la plupart des matériaux: ce sont l'interaction d'échange et les interactions responsables de l'anisotropie magnéto-cristalline. D'autres interactions sont également présentes mais constituent seulement une faible perturbation des propriétés magnétiques. Bien entendu, il existe aussi l'interaction magnétique dipolaire classique entre moments magnétiques, et qui est responsable du champ crée par la matière à l'intérieur comme à l'extérieur de celle-ci.

## Chapitre.I : Présentation des perovskites simples et doubles

Cette interaction est si faible en comparaison des autres qu'elle ne contribue pas (ou très peu) aux propriétés magnétiques microscopiques de la matière. En revanche, parce que c'est une interaction à longue portée, elle joue un rôle fondamental dans les processus d'aimantation des ferromagnétiques, et dans la plupart des applications techniques.

Nous allons décrire l'interaction d'échange et ses effets, puisqu'elle est responsable de l'apparition d'un ordre magnétique dans un bon nombre de substances.

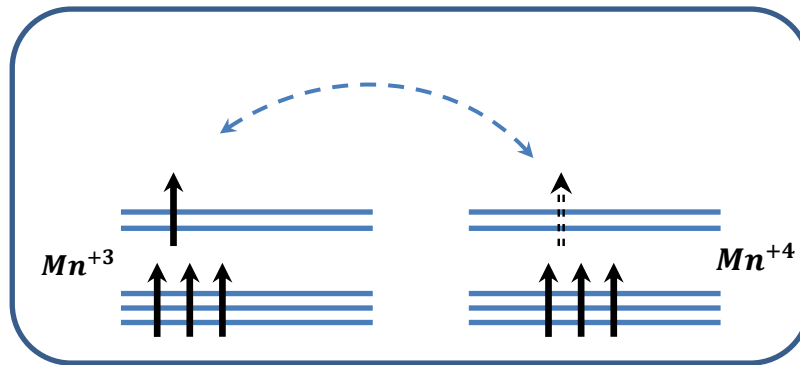
### I.8.2 Interactions d'échange dans les métaux :

Dans un métal, ce sont les électrons de conduction qui sont responsables des interactions d'échange; cependant, le cas des métaux 3d et 4f sont différents :

Dans les métaux de transition, les électrons 3d sont à l'origine à la fois du moment magnétique et des interactions d'échange. Dans les métaux de transition, le moment magnétique provient d'une différence d'occupation des bandes de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$  et peut donc prendre des valeurs non entières de  $\mu_B$ . Ce moment magnétique de bande apparait lorsque l'interaction coulombienne intrasite, qui tend à localiser les électrons, est suffisamment grande par rapport à l'énergie cinétique des électrons d. Le signe de l'interaction entre moments 3d dépend, du remplissage de la bande:elle est ferromagnétique pour une bande presque vide (ou presque pleine) et antiferromagnétique pour une bande à moitié pleine

### I.8.3 .Double échange :

Pour expliquer La forte corrélation entre le caractère métallique et ferromagnétique des composés  $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ , où D est un cation alcalino-terreux divalent observé par Jonkeret van santen [52-54], Zener[55-57] a proposé un mécanisme, appelé le "double échange", dans lequel il fait intervenir les ions oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse  $\text{Mn}^{+3}$  et  $\text{Mn}^{+4}$ , qui sont séparés par une distance trop grande et , pour lesquels, l'échange direct (cation-cation) est nul. L'énergie du système sera minimale lorsque l'orientation des spins des cations de manganèse voisins sera parallèle (figure.I.13), conduisant ainsi à des interactions ferromagnétiques et, en même temps, à une délocalisation des électrons.



**Figure.I.13** : Double échange pour les deux cations  $Mn^{+2}$  et  $Mn^{+3}$

### I.8.4. Super échange :

L'antiferromagnétisme par interaction de super-échange a été mis en évidence pour des cristaux de  $LaMnO_3$  [58]. Goodenough et al [59] ont formalisé l'interaction de super échange. Un Ion des métaux de transition se trouvant dans un champ cristallin de symétrie quadratique subit une levée de dégénérescence des niveaux électronique 3d en deux groupes séparés par l'énergie du champ cristallin  $\Delta$ . Dans le cas d'une symétrie octaédrique, le triplet de plus basse énergie est appelé  $t_{2g}$  et le doublet de plus haute énergie  $e_g$  [60]. Il est évident que la nature du couplage dépend également de l'angle entre les cations magnétiques, ainsi que de leur concentration. Les moments magnétiques des ions sont corrélés par une interaction d'échange entre eux et la bande de valence p. Il n'y a pas dans ce cas de recouvrement orbital entre les ions magnétiques les plus proches voisins. Le super échange ne nécessite pas la présence d'électrons délocalisés.

### References bibliographies

- [1] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," *Materials Research*, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [2] S. HAID, "Etude Ab-Initio des Propriétés Structurales, Electroniques et Thermodynamiques des Matériaux Doubles Pérovskite," 2019.
- [3] M. A. Hentati, "Effets des inhomogénéités locales et des contraintes extérieures sur les propriétés diélectriques et structurales des monocristaux PZN-x% PT," Ecole Centrale Paris, 2013.
- [4] V. M. Goldschmidt and T. Barth, "Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat," *Nat. Kl*, vol. 8, 1926.
- [5] M. Borowski, *Perovskites: structure, properties, and uses*: Nova Science Publishers Hauppauge, NY, 2010.
- [6] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [7] J. Goodenough and J. Longo, "Landolt-Bornstein, Group III," in *Magnetic and other properties of oxides and related compounds*. vol. 4, ed: Springer-Verlag New York, 1970.
- [8] L. Pauling, "The nature of the electrostatic bond," ed: Cornell University Press: Ithaca, NY, 1967.
- [9] Y. Yuan, Z. Xiao, B. Yang, and J. Huang, "Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices," *Journal of Materials chemistry A*, vol. 2, pp. 6027-6041, 2014.
- [10] H. L. Wells, "Über die Cäsium-und Kalium-Bleihalogenide," *Zeitschrift für anorganische Chemie*, vol. 3, pp. 195-210, 1893.
- [11] D. Weber, "CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, ein Pb (II)-system mit kubischer perowskitstruktur/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, a Pb (II)-system with cubic perovskite structure," *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 33, pp. 1443-1445, 1978.
- [12] C. K. MØLLER, "Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbahalides," *Nature*, vol. 182, p. 1436, 1958.
- [13] D. Mitzi, S. Wang, C. Feild, C. Chess, and A. Guloy, "Conducting layered organic-inorganic halides containing < 110 >-oriented perovskite sheets," *Science*, vol. 267, pp. 1473-1476, 1995.
- [14] D. B. Mitzi, "Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials," *Progress in inorganic chemistry*, pp. 1-121, 1999.
- [15] D. B. Mitzi, "Organic-inorganic perovskites containing trivalent metal halide layers: the templating influence of the organic cation layer," *Inorganic chemistry*, vol. 39, pp. 6107-6113, 2000.
- [16] K. Ema, K. Umeda, M. Toda, C. Yajima, Y. Arai, H. Kunugita, *et al.*, "Huge exchange energy and fine structure of excitons in an organic-inorganic quantum well material," *Physical Review B*, vol. 73, p. 241310, 2006.
- [17] J. Ishi, M. Mizuno, H. Kunugita, K. Ema, S. Iwamoto, S. Hayase, *et al.*, "Third-order optical nonlinearity due to excitons and biexcitons in a self-organized quantum-well material (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>," *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, vol. 7, pp. 153-159, 1998.
- [18] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, "Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds (5)," in *Meeting Abstracts*, 2007, pp. 352-352.

## Chapitre.I : Présentation des perovskites simples et doubles

- [19] A. K. Jena, A. Kulkarni, and T. Miyasaka, "Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects," *Chemical reviews*, vol. 119, pp. 3036-3103, 2019.
- [20] R. Ward and J. Longo, "MAGNETIC PHASES OF THE PEROVSKITE TYPE," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 82, pp. 5958-5958, 1960.
- [21] S. Vasala and M. Karppinen, "A2B' B "O6 perovskites: a review," *Progress in solid state chemistry*, vol. 43, pp. 1-36, 2015.
- [22] E. Van Loef, P. Dorenbos, C. Van Eijk, K. Krämer, and H. Güdel, "Scintillation and spectroscopy of the pure and Ce<sup>3+</sup>-doped elpasolites: Cs<sub>2</sub>LiYX<sub>6</sub> (X= Cl, Br)," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 8481, 2002.
- [23] G. Volonakis, M. R. Filip, A. A. Haghighirad, N. Sakai, B. Wenger, H. J. Snaith, *et al.*, "Lead-free halide double perovskites via heterovalent substitution of noble metals," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 7, pp. 1254-1259, 2016.
- [24] R. Mitchell, "Perovskites: Modern and Ancient Almaz Press Inc," ed: Ontario, Canada, 2002.
- [25] J. Longo and R. Ward, "Magnetic compounds of hexavalent rhenium with the perovskite-type structure," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, pp. 2816-2818, 1961.
- [26] S. C. Miller and W. F. Love, *Tables of irreducible representations of space groups and co-representations of magnetic space groups*: Pruett Press, 1967.
- [27] M. Welch, "RH Mitchell Perovskites Modern and Ancient. Thunder Bay, Ontario (Almaz Press, www.almaz-press.com) 2002. 316 pp. Price US \$70.00 (+ shipping and handling). ISBN 0 9689411 0 9," *Mineralogical Magazine*, vol. 67, pp. 419-420, 2003.
- [28] T. Negas and R. Roth, "Phase equilibria and structural relations in the system BaMnO<sub>3-x</sub>," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 3, pp. 323-339, 1971.
- [29] B. Chamberland, A. Sleight, and J. Weiher, "Preparation and characterization of BaMnO<sub>3</sub> and SrMnO<sub>3</sub> polytypes," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 1, pp. 506-511, 1970.
- [30] M. Houari, B. Bouadjemi, A. Abbad, W. Benstaali, S. Haid, T. Lantri, *et al.*, "Structural, electronic and optical properties of cubic fluoroelpasolite Cs<sub>2</sub>NaYF<sub>6</sub> by density functional theory," *Chinese Journal of Physics*, vol. 56, pp. 1756-1763, 2018.
- [31] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas, J. A. Peters, Z. Liu, M. Sebastian, J. Im, *et al.*, "Crystal growth of the perovskite semiconductor CsPbBr<sub>3</sub>: a new material for high-energy radiation detection," *Crystal growth & design*, vol. 13, pp. 2722-2727, 2013.
- [32] R. Daniels, G. Margaritondo, R. Heaton, and C. C. Lin, "Experimental study of the electronic structure of KMgF<sub>3</sub>," *Physical Review B*, vol. 27, p. 3878, 1983.
- [33] T. He, Q. Huang, A. Ramirez, Y. Wang, K. Regan, N. Rogado, *et al.*, "Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi<sub>3</sub>," *Nature*, vol. 411, p. 54, 2001.
- [34] G. Volonakis, N. Sakai, H. J. Snaith, and F. Giustino, "Oxide Analogs of Halide Perovskites and the New Semiconductor Ba<sub>2</sub>AgIO<sub>6</sub>," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 10, pp. 1722-1728, 2019.
- [35] N. Reyren, S. Thiel, A. Caviglia, L. F. Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, *et al.*, "Superconducting interfaces between insulating oxides," *Science*, vol. 317, pp. 1196-1199, 2007.
- [36] Y. Kutes, L. Ye, Y. Zhou, S. Pang, B. D. Huey, and N. P. Padture, "Direct observation of ferroelectric domains in solution-processed CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite thin films," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 5, pp. 3335-3339, 2014.

## Chapitre.I : Présentation des perovskites simples et doubles

- [37] M. Kim, J. Im, A. J. Freeman, J. Ihm, and H. Jin, "Switchable  $S=1/2$  and  $J=1/2$  Rashba bands in ferroelectric halide perovskites," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 111, pp. 6900-6904, 2014.
- [38] G. Murtaza, R. Khenata, M. Khalid, and S. Naeem, "Elastic and optoelectronic properties of RbMF<sub>3</sub> (M= Zn, Cd, Hg): A mBJ density functional calculation," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 410, pp. 131-136, 2013.
- [39] J. W. Fergus, "Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, pp. 1169-1179, 2007.
- [40] K. Wang, G. Li, S. Wang, S. Liu, W. Sun, C. Huang, *et al.*, "Dark-Field Sensors based on Organometallic Halide Perovskite Microlasers," *Advanced Materials*, vol. 30, p. 1801481, 2018.
- [41] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu, "Colossal magnetoresistance manganite perovskites: relations between crystal chemistry and properties," *Chemistry of materials*, vol. 10, pp. 2641-2652, 1998.
- [42] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure," *Nature*, vol. 395, p. 677, 1998.
- [43] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, *et al.*, "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>," *Science*, vol. 342, pp. 344-347, 2013.
- [44] S. D. Stranks and H. J. Snaith, "Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices," *Nature nanotechnology*, vol. 10, p. 391, 2015.
- [45] S. Liu, Z. Xiu, J. a. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, *et al.*, "Combustion synthesis and characterization of perovskite SrTiO<sub>3</sub> nanopowders," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 457, pp. L12-L14, 2008.
- [46] E. Mete, R. Shaltaf, and Ş. Ellialtıođlu, "Electronic and structural properties of a 4 d perovskite: cubic phase of SrZrO<sub>3</sub>," *Physical Review B*, vol. 68, p. 035119, 2003.
- [47] M. Gerl and J.-P. Issi, *Physique des matériaux* vol. 8: PPUR presses polytechniques, 1997.
- [48] K. H. J. Buschow and F. R. Boer, *Physics of magnetism and magnetic materials* vol. 7: Springer, 2003.
- [49] C. Kittel, M. Poumellec, R. Mégy, and C. Dupas, *Physique de l'état solide* vol. 7: Dunod France, 1983.
- [50] L. Smart, "Introduction à la chimie du solide," 1997.
- [51] P. Vajda and G. Andre, "Commensurate and incommensurate magnetic structures in rare-earth hydrides," *Journal of alloys and compounds*, vol. 326, pp. 151-156, 2001.
- [52] G. Jonker, "Physica (Utrecht) 16, 337 (1950); JH Van Santen and GH Jonker," *Physica (Utrecht)*, vol. 16, p. 599, 1950.
- [53] A. Mang and K. Reimann, "Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure," *Solid state communications*, vol. 94, pp. 251-254, 1995.
- [54] J. Van Santen and G. Jonker, "Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure," *Physica*, vol. 16, pp. 599-600, 1950.
- [55] Y.-N. Xu and W. Ching, "Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals," *Physical Review B*, vol. 48, p. 4335, 1993.
- [56] Z. G. Yu, H. Gong, and P. Wu, "Lattice dynamics and electrical properties of wurtzite ZnO determined by a density functional theory method," *Journal of crystal growth*, vol. 287, pp. 199-203, 2006.

## Chapitre.I : Présentation des perovskites simples et doubles

---

- [57] S. Massidda, R. Resta, M. Posternak, and A. Baldereschi, "Polarization and dynamical charge of ZnO within different one-particle schemes," *Physical Review B*, vol. 52, p. R16977, 1995.
- [58] D. M. Ceperley and B. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical Review Letters*, vol. 45, p. 566, 1980.
- [59] J. B. Goodenough, A. Wold, R. Arnott, and N. Menyuk, "Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn 3+," *Physical Review*, vol. 124, p. 373, 1961.
- [60] I. ABDELLAOUI, "Etude du magnétisme dans les oxydes métalliques: TiO2et HfO2."



# Chapitre. II

Méthodes de calculs et formalismes



### CHAPITRE .II : Méthodes de calculs et formalismes

#### II.1 Introduction :

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place importante dans les sciences physiques. Le développement rapide de l'informatique a contribué significativement à la prédiction de nouveaux matériaux ou alliages dont les propriétés sont importantes. En sciences des matériaux, ce type d'approximations s'est développé pour comprendre et explorer le comportement de la matière à l'échelle atomique. Les méthodes de premiers principes dites « **ab-initio** » sont parmi les méthodes de modélisation et simulation les plus accréditées pour étudier les matériaux à l'échelle atomique, ce qui permet d'obtenir une large gamme d'informations sur l'origine microscopique des propriétés des matériaux. Les simulations quantiques permettent d'étudier aujourd'hui des systèmes comprenant jusqu'à plusieurs centaines d'atomes. L'expérience acquise montre que des grandeurs aussi diverses que la structure atomique (distances et angles de liaisons), la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs ou encore les spectres d'absorptions optique peuvent être calculés avec des précisions de l'ordre de quelques pour cent par rapport aux résultats expérimentaux. De nombreuses propriétés mécaniques ou électroniques des matériaux sont couramment calculées dans les laboratoires. De plus, ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Elles sont toutes basées sur la théorie du fonctionnelle de la densité « DFT ». La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (***full-potential linearized augmented plane wave*** « ***FP-LAPW*** ») est l'une des méthodes les plus performantes et très précises pour des calculs de la structure électronique de la matière condensée dans un état fondamental, de transition ou dans un état excité. Ces méthodes de calcul utilisent des approches provenant des lois fondamentales de la mécanique quantique, de l'électromagnétisme et de la physique statistique, pour résoudre l'équation de Schrödinger, qui permet d'établir un lien formel entre la structure à l'échelle atomique et les propriétés macroscopiques.

Pour mieux comprendre les techniques utilisées dans les méthodes ab-initio, Nous allons dans ce qui suit parler de cette équation de Schrödinger, les différentes méthodes, approximations et les notions de base jugées nécessaires à la compréhension du travail achevé dans ce manuscrit.

### II.1.1 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme les lois de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes plus variés que ce soit dans l'optique quantique, la physique atomique, la technologie, la physique des plasmas, la chimie ou la biologie ...

L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926 et c'est développé d'abord dans le but de décrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). L'objet central de la théorie de Schrödinger (Mécanique ondulatoire) est une fonction  $\psi$  à valeur complexe, appelée fonction d'onde [1], cette fonction satisfait :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) \quad \text{II.1}$$

Où  $\vec{r}$  est le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace.

$V(\vec{r})$  : est l'énergie potentielle de la particule étudiée.

$\nabla$  : est le vecteur gradient dont les trois composantes sont :  $(\frac{\partial}{\partial x^2}, \frac{\partial}{\partial y^2}, \frac{\partial}{\partial z^2})$ .

$i$  : désigne le nombre imaginaire pur fondamental.  $m$  : est la masse de la particule.

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires [2].

$$H\psi(\{r_j\}, \{R_I\}) = E\psi(\{r_j\}, \{R_I\}) \quad \text{II.2}$$

Avec  $H$  l'opérateur Hamiltonien,  $\psi(\{r_j\}, \{R_I\})$  une fonction d'onde multi-particule décrivant l'état du système ( $r_j$  le vecteur de position de l'électron  $j$  et  $R_I$  celui de l'ion  $I$ ) et  $E$  son énergie totale [3]. L'opérateur Hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e(r) + T_{ions}(R) + V_{int}(r) + V_{ions}(R) + V_{ext}(r, R) \quad \text{II.3}$$

Avec  $T_e$  et  $T_{ions}$  les opérateurs énergie cinétique des électrons et des ions ;  $V_{int}$  et  $V_{ions}$  les potentiels d'interactions entre électrons et entre ions ;  $V_{ext}$  le potentiel externe subi par les électrons qui contient les champs externes imposés par les ions. Ces quantités peuvent s'écrire :

$$T_e(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_j \nabla_{r_j}^2 \quad \text{II.4.a}$$

$$T_{ions}(R) = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_{R_I}^2 \quad \text{II.4.b}$$

$$V_{int}(r) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{II.4.c}$$

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

$$V_{ions}(R) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{II.4.d}$$

$$V_{ext}(r, R) = \sum_{j,l} \frac{Z_l e^2}{|r - R_l|} \quad \text{II.4}$$

Avec :  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  et h la constante de Planck.

$e = 1.69 \cdot 10^{-19}$  C: charge de l'électron.

$m_e = 9.31 \cdot 10^{-31}$  Kg: Masse de l'électron.

$M_i$ : Masse de noyau.

$r_i, r_j$ : définissent les positions des électrons.

$R_i, R_j$ : Définissent les positions des noyaux Z

$Z_i, Z_j$ : Nombres atomiques des noyaux.

$\nabla$ : L'opérateur gradient de la particule.

Donc, L'hamiltonien exact du cristal s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_{R_I}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_j \nabla_{r_j}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{II.5}$$

Le calcul de l'énergie de l'état fondamentale du système repose donc sur la résolution de l'équation de Schrödinger (II.2) avec l'Hamiltonien (II.5) pour obtenir les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants. Cette résolution est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes, à cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte pour les systèmes multi-corps et les effets d'échange et de corrélation électroniques qui agissent à courte distance au sein du cortège d'électrons. Par exemple : *un solide comporte typiquement de l'ordre de  $\sim 10^{25}$  électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de  $\sim 10^{24}$  cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Ceci nécessiterait la résolution d'une équation de Schrödinger avec une fonction d'onde à plus de  $\sim 10^{23}$  variables simultanées* [4]. Devant cette complexité de l'Hamiltonien, la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible. Nous allons dans ce qui suit, présenter les approximations qui permettent d'affranchir cette difficulté.

### II.1.2 les différentes approximations de l'équation de Schrödinger

#### II.1.2.1 L'approximation de Born- Oppenheimer

La première approximation historiquement présentée est celle de Born-Oppenheimer. Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) nous ont proposé de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel à cause de la grande différence entre leurs masses (le nucléon est plus grand 1800 fois que l'électron).

*L'approximation de Born -Oppenheimer considère la position des noyaux atomique comme fixes par rapport aux électrons (ils se déplacent plus lentement et sont considérés comme immobiles). Leur énergie cinétique peut être négligé et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante. Donc, on peut considérer que les électrons dans une molécule sont en mouvement dans le champ créé par les noyaux fixe, le nuage électronique s'adapte instantanément à la géométrie moléculaire ; les états stationnaires électroniques ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient [5]. Cette approximation se justifier par le rapport de masse entre les particules constitutives du noyau (protons et neutrons) et les électrons [6]. Grâce à cette approximation les noyaux sont fixe, de ce fait, l'énergie cinétique des noyaux disparaît ( $T_{ions}(R) \approx 0$ ) et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante ( $V_{ions}(R) = Cste$ ). Le nouveau Hamiltonien est appelé l'Hamiltonien électronique  $H_e$  :*

$$H_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{II. 6}$$

L'équation à résoudre s'écrit alors :  $H_e \psi = E_e \psi$  II.7

L'opérateur énergie cinétique est représenté T :  $T = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$  II. 8

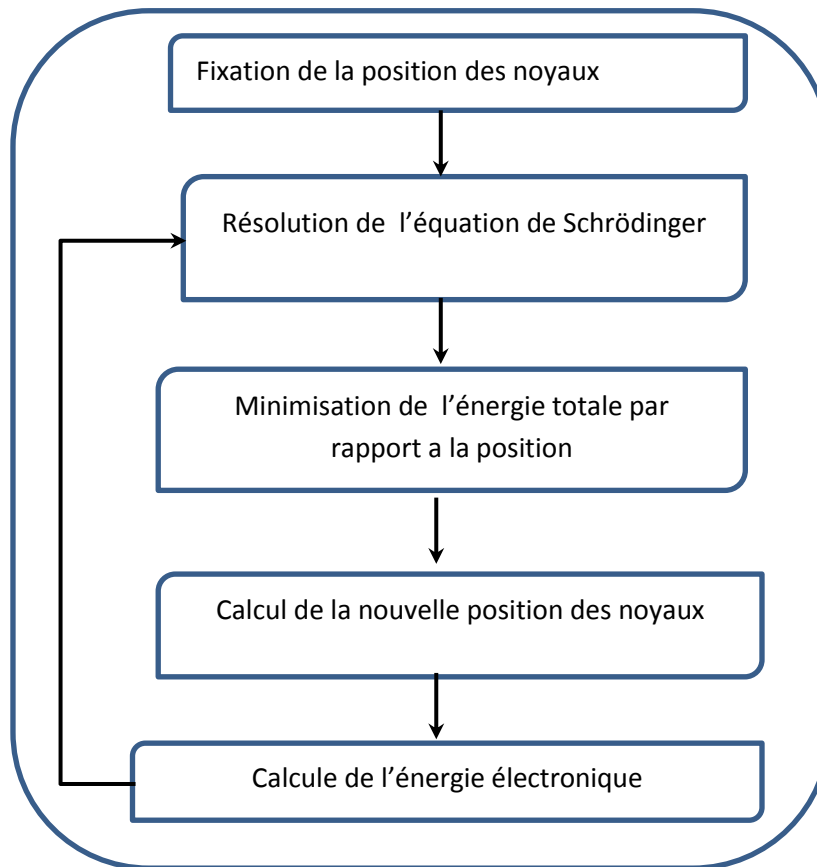
Le potentiel externe ressenti par les électrons est  $V_{ext}$  :  $V_{ext} = - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|}$  II. 9

Et le potentiel d'interaction e-e est U :  $U = - \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  II. 10

L'équation s'écrit sous la forme condensée :  $H_e \psi = [T + V_{ext} + U] \psi = E_e \psi$  II.11

Cette approximation permet de réduire le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger. Mais l'équation électronique " restant à résoudre" demeure un problème à plusieurs corps, en plus le terme qui décrit l'ensemble des interactions entre électrons est toujours inconnu. A cause de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation

de Schrödinger pour les matériaux réels. L'approximation de Born Oppenheimer peut être présentée par l'organigramme suivant:



**Figure.II.1:** organigramme de l'approximation de Born Oppenheimer

### II.1.2.2 L'approximation de Hartree

Une des premières méthodes permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base cas mono-électronique fut celle de Hartree [7] proposé en 1928, C'est une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc, le problème passe d'un système de répulsion de pair électron-électron à un problème d'une particule plongée dans un champ électrostatique moyen créé par la distribution de charge de tous les autres électrons et noyaux. Cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants. La fonction d'onde globale à N électrons  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  devient comme un produit de fonctions d'ondes mono-électronique  $\psi_i(r_i)$ .

$$\psi(r_1, r_2 \dots \dots r_N) = \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) \dots \dots \psi(r_N) \quad \text{II.12}$$

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

C'est une équation auto-cohérente d'une particule singulière pour décrire la structure électronique de l'atome approximativement. Chaque atome est considéré en mouvement dans un potentiel effectif. L'équation de Schrödinger dans l'approche de Hartree pour un électron [8] :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = E\psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.13}$$

L'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(\vec{r})$  provenant de l'ensemble des électrons voisins, qui forment une distribution de charge négative  $\rho(\vec{r}')$ .

$$V_H(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad \text{II.14}$$

Les fonctions propres résultant de la solution permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.15}$$

La relation densité -potentiel est obtenue par l'équation de poisson :

$$\Delta V_H(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad \text{II.16}$$

ou  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide.

Le potentiel que subit l'électron dans le champ de tous les noyaux  $\alpha$  est (l'interaction électron-noyaux) est :  $V_{ext}(\vec{r})$

$$V_{ext}(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} \quad \text{II.17}$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions:

Ou :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad \text{II.18}$$

Cette approche a donné une solution auto-cohérente au problème du système physique (la fonction d'onde et la densité électronique ont interdépendantes). L'équation est maintenant simple à résoudre, mais ne donne pas de très bon résultat. En raison de la négligence du principe d'exclusion de Pauli et le spin des électrons. Ce qui nécessite l'appel a d'autre approximation pour mieux décrire le terme responsable de cette contribution.

### II.1.2.3 L'approximation de Hartree - Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrie. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui représente le restant des interactions électroniques. Une des interactions ainsi manquantes est l'échange [7, 9].

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_{N_e}) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_{N_e}) \quad \text{II.19}$$

$\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_{N_e})$  : est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono électroniques.

En 1930, Fock[10] a proposé la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble pour appliquer le principe d'exclusion de Pauli. Nous devons avoir  $\psi$  qui contient toutes les permutations possibles. Pour cela cette approche fait appel à la méthode de déterminant de Slater[11], où la fonction d'onde multiélectronique est d'écrit comme suit :

$$\psi_e = \phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_n(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \dots & \phi_n(r_n) \end{bmatrix} \quad \text{II.20}$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  : est le facteur de la normalisation valable des spin-orbitales orthonormées.

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes ou le déterminant change de signe. Le principe de Pauli est la cause directe de cette antisymétrie. Ce qui veut dire que le mouvement des paires d'électrons de même spin est corrélé. On peut montrer l'antisymétrie de la fonction d'onde par une séparation spatiale entre les électrons de même spin d'un système à N électrons et cette fonction d'onde décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Ceci ne peut être obtenu avec un produit de fonctions comme celui donné dans l'équation (II.12). Une généralisation permettant d'incorporer l'antisymétrie est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater. Cette méthode d'approximation recherche l'état fondamentale à partir du principe variationnel, ici on doit chercher d'abord une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique (utiliser le principe variationnel pour trouver le  $\psi$  qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie).

$$E_{HF} = \min \langle \phi_{SD} | T + V_{ee} + V_{ext} | \phi_{SD} \rangle \quad \text{II.21}$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs (T).

Le dernier est l'énergie du potentiel externe ( $V_{ext}$ ).

Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \phi_{SD} | V_{ee} | \phi_{SD} \rangle = E_H[\phi_{SD}] + E_x[\phi_{SD}] \quad \text{II.22}$$

Le premier terme est la contribution de Hartree, Le deuxième c'est l'intégrale d'échange. Cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui introduite par la forme antisymétrique de  $\psi$ . Pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, à cause de l'augmentation très rapide de nombre de configurations avec le nombre d'électrons mis en jeu, les corrélations dues aux interactions de coulomb à courte distance sont négligées. Ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs dans les solides périodiques. Donc, cette méthode ne permet pas de trouver l'énergie exacte du système réel. Une théorie plus puissante pour les solides, qui permet de contourner ces limitations, c'est la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT :Density Functional Theory*).

### II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Pour la DFT l'énergie est fonctionnelle de la densité électronique du système ( $\rho$ ). La DFT détermine les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique. Elle a été développée en deux temps, en 1964 par Hohenberg et Kohn [12], puis en 1965 par Kohn et Sham [13]; La DFT se définit comme une théorie exacte permettant de déterminer l'état fondamentale d'un système à N électrons. Elle consiste à réduire le problème à plusieurs corps à un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de la structure de bande. Historiquement le principe de cette théorie a été apparu pour la première fois dans les travaux de Thomas et Fermi [14, 15] à partir de 1927. Ils ont indépendamment démontré que l'on pouvait utiliser la densité électronique ( $\rho(\vec{r})$ ) comme variable centrale pour résoudre l'équation de Schrödinger. Ils ont considéré le système comme un gaz homogène avec énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité électronique.

En 1930 Dirac [16] a apporté des modifications sur les travaux de Thomas et Fermi, puis en 1951 un autre modèle a été proposé par Slater [17] pour reformuler le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. Malgré sa formulation exacte du système électronique, la DFT ne prétend pas à calculer la vérité. La détermination des propriétés électroniques d'un système à N électrons revient en principe à la détermination de la fonction d'onde  $\psi(r_1, r_2, r_3 \dots)$ .

### II.2.1. La densité électronique

L'électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimé et correspond à la densité électronique ( $\rho$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique). La densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux. La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées ( $x, y, z$ ) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N$  lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace. Elle suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique.

### II.2.2. L'approximation de Thomas-Fermi

Thomas et Fermi ont indépendamment démontré dans les années vingt que l'on pouvait utiliser la densité électronique ( $\rho(\vec{r})$ ) comme variable centrale pour résoudre l'équation de Schrödinger [14, 15]. La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité. En ce sens toutes ces contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique, elle subdivise le système inhomogène en petites boîtes en volumes élémentaires  $d^3r$ , dans lesquelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante. L'énergie de l'état fondamental  $E_{TF}$  s'obtient en minimisant suivant :

$$E^{TF}(\rho) = A_0 \int_{R^3} \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} + \int_{R^3} V(\vec{r})\rho(\vec{r}) dr + \frac{1}{2} \iint_{R^3 R^3} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr dr' \quad \text{II.23}$$

Avec  $A_0$  est une constante.

Le premier terme serait l'énergie exacte d'un gaz d'électron non interagissant.

Lorsque l'on considère un système avec noyau, il devient alors nécessaire d'introduire une correction. Qui était faite par Von Weizsacker en 1935 permettant ainsi la stabilité des molécules [18].

$$E^{TFW} = E^{TF}(\rho) + A_2 \int_{R^3} |\nabla \sqrt{\rho}|^2 dr \quad \text{II.24}$$

Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi, il considère un système d'électrons en interaction dans un champ de Coulomb  $V(r)$  gérée par l'ensemble de noyau fixe. L'énergie totale du système se constitue de:

- L'énergie cinétique des électrons.
- Leur interaction coulombienne.
- Leur interaction avec noyaux.

- L'énergie d'échange et corrélation.

Pour simplifier l'écriture de cette énergie totale, la théorie a fait une approximation très rigoureuse, et représente l'énergie cinétique par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme. On sait que l'énergie cinétique par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité  $\rho$  des électrons donnée comme suit[14, 15]:

$$E = 3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 \rho^{3/5} / 10m \quad \text{II.25}$$

### II.2.3. L'approximation de Hohenberg et Kohn

#### II.2.3.1. Les deux théorèmes de Hohenberg et kohn

La DFT a réellement débuté en 1964 par les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn[12]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. La fonction d'onde électronique  $\psi(r_1, r_2, \dots)$  est solution de l'équation de Schrödinger

$$H\psi = E\psi \quad \text{II.26}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{II.27}$$

$$H = T + V_{ext}(r) + V_{ee} \quad \text{II.28}$$

Avec l'énergie cinétique du système

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad \text{II.29.a}$$

Le Potentiel d'interaction coulombien (électrons-noyaux) :

$$V_{ext}(r) = \sum V(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \quad \text{II.29.b}$$

Potentiel d'interaction (électron -électron)

$$V_{ee} = \sum_i^N \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{II.29.c}$$

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn :

**Le premier théorème** : la densité électronique  $\rho(r)$  détermine de façon unique le potentiel externe  $V_{ext}(r)$

L'énergie dans la méthode Hartree-Fock est une fonctionnelle de la fonction d'onde (la fonction d'onde d'un système à N électrons dépend des 3N coordonnées d'espace et aussi de N coordonnées de spin, entraînant une dépendance à 4N variables). Alors que pour Hohenberg et Kohn l'énergie est fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(r)$  (elle dépend uniquement des 3 coordonnées d'espace et de la coordonnée de spin) soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad \text{II.30}$$

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

C'est une réduction majeure du nombre de variable. Dans ce cas l'énergie totale  $E$  d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}(r)$ , est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F^{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \cdot d^3r \quad \text{II.31}$$

$F^{HK}[\rho(\vec{r})]$  est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, elle regroupe Les termes indépendants du système :

$$F^{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad \text{II.32}$$

Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons  $N$  dû au système ainsi que le potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , nous pouvons déterminer de façon unique  $H$  et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamentale[19]. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. Avec l'approximation de Hartree, on peut trouver:

$$F^{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \cdot \frac{\iint \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.33}$$

$F[\rho(\vec{r})]$ : Fonctionnelle universelle inconnue à cause du 3<sup>ème</sup> terme de l'égalité ( $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ). Tous les autres quantités peuvent être calculés exactement parce qu'elles correspondent à des termes précédemment d'écrits : pour la partie énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$ , l'équation II.29.a ;Le terme de répulsion coulombienne (terme Hartree):

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\iint \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d^3r d^3r' \quad \text{II.34}$$

Le troisième terme de l'équation (II.33) qui est une fonctionnelle de la densité, c'est l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  qui est la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction et celle de Hartree, d'autre part, comprenant ainsi toutes les contributions. Le potentiel externe reflète donc parfaitement les différentes caractéristiques d'un matériau. Comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité électronique donnée est celle de l'état fondamentale ?

La réponse de cette question se trouve dans le deuxième théorème.

**Le deuxième théorème :** *La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système a plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité des particules de l'état fondamental [19].*

$$E_0 = E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad \text{II.35}$$

Alors, il existe une fonctionnelle universelle de la densité électronique  $F[\rho(r)]$  indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(r)$  s'écrivant :

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

$$F^{HK}[\rho(r)] = \langle \psi | H - V_{ext} | \psi \rangle \quad \text{II.36.a}$$

$$F^{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad \text{II.36.b}$$

Qui contient donc, une composante d'énergie cinétique des électrons et une composante d'interaction de coulomb mutuelle des électrons. L'énergie totale du système est une fonctionnelle de la densité et s'écrit :

$$E[\rho(r)] = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T + V_{ee} + V_{ext} | \psi \rangle = F^{HK}[\rho(r)] + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle \quad \text{II.37}$$

$$E[\rho(r)] = F^{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext} \rho(r) \cdot d^3r \quad \text{II.38}$$

La minimisation de cette fonctionnelle fournit l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = 0 \quad \text{II.39}$$

Le théorème de Hohenberg –kohn est une véritable révolution dans la théorie du système à particules en interaction. La solution proposée par Hohenberg–Kohn est donc la détermination de la densité électronique (3variables) au lieu de la fonction d'onde (3N variables). La connaissance de la densité électronique implique la connaissance de la fonction d'onde et du potentiel et donc de toutes les autres observables. Donc ces deux théorèmes offrent un cadre théorique permettant de percevoir la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique  $\rho(r)$  comme variable principale. Cependant la fonctionnelle de Hohenberg et kohn ( $F^{HK}[\rho(r)]$ ) reste toujours inconnue. Pour résoudre ce problème Kohn et Sham en proposé de remplacé le système (réel) en interaction par système (fictive) non réagissant.

### II.2.3.2. Formulation de $F[\rho(r)]$ : « l'edée de kohn et sham »

Pour obtenir la densité électronique de l'état fondamental. Kohn et Sham[13] considèrent un système fictive de N électrons indépendants ( $V_{ee} = 0$ ) et ayant des fonctions d'ondes  $\varphi_i$  et dans la densité électronique est la même que celle du système réel d'électrons en interaction. La densité électronique s'exprime :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad \text{II.40}$$

L'hamiltonien de ce système d'électrons indépendant s'exprime :

$$H_{ele-ind} = T_{ele-ind} + E_H \quad \text{II.41}$$

L'intérêt de ce système fictif est que l'on peut désormais exprimer la fonctionnelle de l'énergie cinétique en fonction des orbitales  $\varphi_i$

$$T_{ele-ind}[\rho] = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i \int \varphi_i^*(r) \Delta \varphi_i(r) d^3r \quad \text{II.42}$$

A partir de (II.40) on peut définir la fonctionnelle relative à l'énergie colombienne

$$E_H[\rho] = \frac{e^3}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad \text{II.43}$$

$T_{ele-ind}$  : L'énergie cinétique des électrons indépendants

$E_H$  : L'énergie coulombienne (énergie de Hartree)

La correction à faire entre les deux systèmes

$$E_{cor} = H_{ele-dep} - H_{ele-ind} = (T + V_{ee}) - (T_{ele-ind} + E_H) \quad \text{II.44}$$

Donc :  $T + V_{ee} = T_{ele-ind} + E_{cor} + E_H = F[\rho(r)] \quad \text{II.45}$

$E_{cor}$  : est appelé énergie d'échange et de corrélation ( $E_{xc}$ ). En remplace II.45 dans la relation II.38 en obtient :

$$E[\rho(r)] = T_{ele-ind}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + \int V_{ext} \cdot \rho(r) d^3r \quad \text{II.46}$$

L'énergie  $E_{xc}[\rho(r)]$  rend compte de tous les effets quantiques entre particules qui ne sont pas décrit par les autres termes. Elle traduit la corrélation entre particule (le mouvement d'un électron est corrélé (lié) au mouvement de tous les autres électrons). Ce système rend compte des différences entre le système en interaction et le système sans interaction. Grâce à cette simplification, le seul terme qui demeure inconnu est  $E_{xc}$ . Donc l'idée de kohn-Sham offre un cadre théorique permettant la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique  $\rho(r)$  comme variable principale.

### II.2.4. Les équations de Kohn-Sham

Le but de ces équations est de déterminer des fonctions d'ondes électroniques qui minimisent l'énergie totale. A partir d'équation similaire à celle de Schrödinger :

$$H\varphi_i = E_i\varphi_i \quad \text{II.47}$$

Avec :

$$H = -\frac{\hbar}{2m} \Delta + V_{KS}(r) \quad \text{II.48}$$

- La première équation de kohn-Sham donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons ( $V_{eff} = V_{KS}$ ) qui est la somme de trois contributions :

$$V_{KS} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad \text{II.49}$$

L'interaction coulombienne électron-noyaux :  $V_{ext}(r) = V_{e-ion}(r) = -\frac{Z}{r} \quad \text{II.50.a}$

L'interaction coulombienne e-e :  $V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad \text{II.50.b}$

L'interaction d'échange et de corrélation :  $V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{II.50.c}$

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

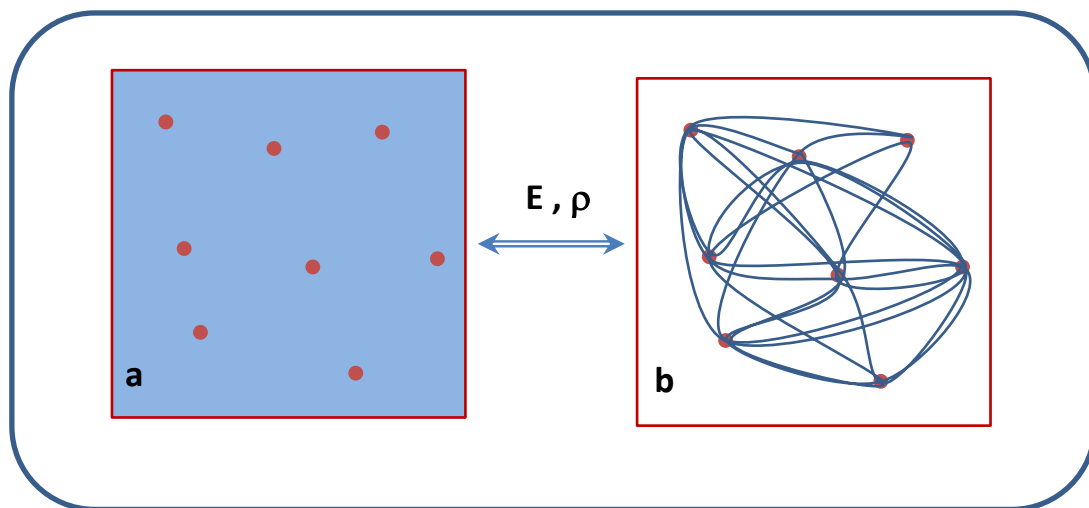
- La deuxième équation de Kohn-Sham sert à utiliser  $V_{KS}$  dans N équation de Schrödinger mono-électroniques pour obtenir  $\varphi_i(\vec{r})$ . Elle s'écrit sous la forme :

$$H\varphi(\vec{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad ; i = 1, 2, \dots, N \quad \text{II.51}$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons.

- La troisième équation de Kohn-Sham permet d'accéder à la densité électronique à partir des N fonctions mono-électroniques  $\varphi_i(\vec{r})$  :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad \text{II.52}$$



**Figure.II.2** : (a) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

(b) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle.

### II.2.4.1 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équation de la forme suivante:

$$H_{KS}\varphi_i = E_i\varphi_i \quad \text{II.53}$$

L'Hamiltonien de Kohn-Sham:

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \quad \text{II.54}$$

Les différentes méthodes de calcul de la structure électronique et qui sont fondés sur la DFT peuvent être classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Ces orbitales sont décrites par l'expression suivante :

$$\varphi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad \text{II.55}$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$  : sont les fonctions de base.  $C_{ij}$  : Les coefficients de développement

La résolution des équations de Kohn-Sham consiste alors à déterminer les coefficients  $C_{ij}$ . Pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données: la matrice Hamiltonienne  $H$  et la matrice de chevauchement (recouvrement)  $S$  sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H_g - \varepsilon_i S_g) C_p^i = 0 \quad \text{II.56.a}$$

Avec:

$$H_g = \langle \phi_i^b | \hat{H} | \phi_i^b \rangle \quad \text{II.56.b}$$

$$S_g = \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle \quad \text{II.56.c}$$

Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point  $k$  dans la zone de Brillouin irréductible. La fonction propre est approchée de façon d'autant plus précise que le nombre de Point est important mais le temps de diagonalisation de la matrice est également d'autant plus élevé.

### II.2.4.2 L'auto-cohérence dans les calculs

La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution de ces équations se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustre par l'organigramme de la Figure II.3. On commence d'abord par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  construire à partir d'une superposition de densités atomiques  $\rho_{at}$ :

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at} \quad \text{II.57}$$

Ensuite, les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée par :

$$\rho_{out}(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad \text{II.58}$$

si la densité ou l'énergie a beaucoup changée (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$ . De la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad \text{II.59}$$

$i$  : représente le  $i$ ème itération.  $\alpha$  : Un paramètre de mixage.

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée. Les valeurs propres  $E_i$  et les fonctions propres  $\varphi_i$  sont obtenues en résolvant les équations de Kohn-Sham.

$i$  représente le niveau de l'état d'énergie du système. L'énergie totale du système dans son état fondamental est donné par :

$$E = \sum_{i=1}^N E_i - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')d^3rd^3r'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} d^3r \quad \text{II.60}$$

Les fonctions d'ondes  $\varphi_i$  connues sous le nom d'orbitales de Kohn-Sham, peuvent être écrites dans n'importe quelle base complète de fonctions d'ondes. Ces bases peuvent être des orbitales atomiques, des ondes planes ou des fonctions d'ondes Gaussiennes, .... etc.

Dans jusque ici le seul problème qui reste à résoudre, c'est la formule de  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham soient utilisables dans la pratique. Pour cela, on va faire appel à des approximations. L'approximation la plus simple et la plus utilisée est la LDA (Local Density Approximation).

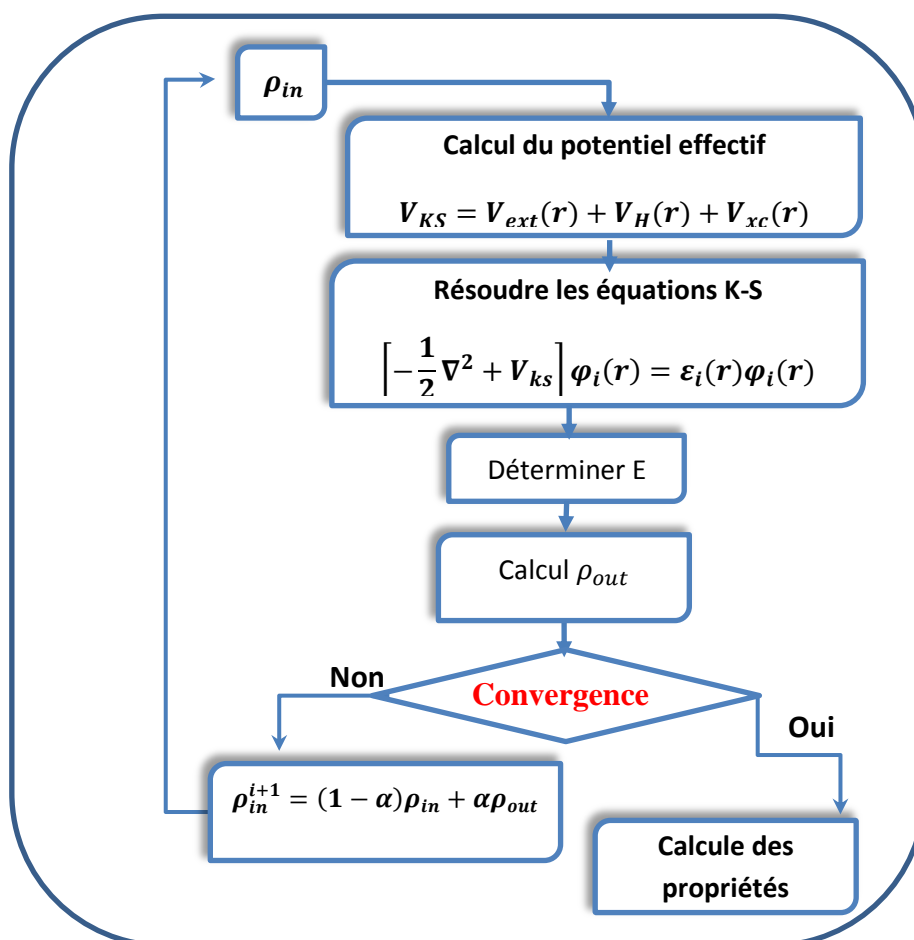


Figure.II.3 : Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham

### II.2.5 L'énergie d'échange -corrélation

Le potentiel d'échange-corrélation est le seul terme qui reste inconnu pour la DFT, ce terme permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multi-particules à des fonctions d'onde fictives mono-particules sans interactions par la méthode de Kohn-Sham. Les différentes interactions possibles entre les électrons peuvent être regroupées sous trois catégories :

- L'effet d'échange, qui est lié directement au principe de Pauli et ne fait pas intervenir la charge de l'électron. Ce principe est la cause directe de l'antisymétrie de la fonction d'onde. Il correspond au fait que deux électrons de même spin  $S$  ( $S = \pm 1/2$ ) ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. L'approximation de Hartree-Fock propose une solution à ce problème (le déterminant de Slater représente l'antisymétrie de la fonction d'onde).
- la charge de l'électron est responsable de la corrélation de coulomb. Elle correspond à la répulsion des électrons. Elle est indépendante du spin. Cette contribution est négligée par la théorie de Hartree-Fock. elle est essentiellement dû à des effets de corrélation des électrons de cœurs.
- Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électronique sont formulées en termes de particules indépendantes qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit prendre en compte, en plus de ces trois contributions, la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

## II.3. Les approximations utilisées dans la DFT

### II.3.1. L'approximation de la densité locale LDA

La densité électronique locale (**Local Density Approximation**) est l'approximation la plus simple du potentiel  $V_{xc}(r)$ , proposé en 1965 par Kohn-Sham [13]. Elle consiste à supposer un gaz inhomogène (réel) similaire à un gaz homogène de même densité  $\rho(\mathbf{r})$ , pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation. Cette approximation repose sur les deux hypothèses suivantes:

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

- Les effets d'échange-correlation sont dominés par la densité située au point  $\vec{r}$ .
- La densité  $\rho(\vec{r})$  est une fonction variant lentement vis-a-vis de  $\vec{r}$ .

donc la contribution de l'énergie d'échange-corrélation ( $E_{xc}[\rho(r)]$ ) à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme, l'énergie d'échange et corrélation totale  $E_{xc}$  peut être alors donnée par [20]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] \approx \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.61}$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ : est l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène.

A partir de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ , le potentiel d'échange-correlation  $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$  peut être obtenu d'une façon variationnelle selon :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad \text{II.62}$$

L'énergie d'échange-correlation pour un gaz d'électrons uniforme est donné par la formule de Dirac [16] (II.63 et II.64) :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad \text{II.63}$$

Le terme relatif à l'échange  $\varepsilon_x^{LDA}$  s'écrit :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.64}$$

$$\text{Avec : } C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

Alors que le terme de corrélation  $\varepsilon_c$  ne peut être exprimé de manière exacte.

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 (LSDA : local spin Density Approximation) [21, 22]

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{1/3} C_x [\rho_{\downarrow}^{1/3}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{1/3}(\vec{r})] \quad \text{II.65}$$

$$E_x^{LSDA}[\rho(r)] = -2^{1/3} C_x \int [\rho_{\downarrow}^{4/3}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{4/3}(\vec{r})] d\vec{r} \quad \text{II.66}$$

Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de la LDA fonctionne relativement bien dans le cas des métaux [23, 24], pour lesquels la densité est fortement uniforme mais aussi pour des cas inattendus comme les matériaux caractérisés par des liaisons iono-covalentes ou comportant des métaux de transition. Cependant, la LDA a tendance à sous-estimer l'énergie d'échange d'environ 10% et à surestimer l'énergie de liaison [19] (les erreurs relatives sont typiquement de l'ordre de 20-30% et peuvent atteindre 50%) et prédit des longueurs de liaison à l'équilibre plus courtes que celles déterminées expérimentalement.

### II.3.2. L'approximation de gradient généralisé GGA

Dans le cas des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques, ou les densités électroniques ne sont généralement pas uniformes localement, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de  $\rho(\vec{r})$ : La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et de corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. L'approximation dite du gradient généralisé revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité mais de manière plus générale comme une fonction de la densité et de sa variation locale. La GGA (Generalized Gradient Approximation)[25], permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. De telles fonctionnelles ont la forme générale donnée par l'équation :

$$E_{xc}^{GGA} = \int f_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla_n(r)] d^3r \quad \text{II.67}$$

Dans le cas où une polarisation des spins est prise en compte, l'énergie d'échange et de corrélation est décrite comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad \text{II.68}$$

Il existe de nombreuses versions de  $f_{xc}^{GGA}$ . Une telle approximation est a priori plus efficace pour des systèmes dans lesquels la densité électronique varie fortement. La GGA c'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (GGA-PW91)[26, 27] ; Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [28] ; Engel et Vosko (EV-GGA) [29] ; et d'autre.

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité [30, 31]. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits. Aussi en raison de son caractère local, la GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de van der Waals, liées à des corrélations de longue portée.

La prise en considération explicite du caractère de non-localité ne peut être atteinte qu'en utilisant des fonctionnelles d'échange-corrélation appelées « hybrides » par référence aux autres catégories de fonctionnelles présentées jusqu'ici (LDA, GGA) qui constituent des fonctionnelles DFT « pures ».

### II.3.3 Les fonctionnels hybrides

Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du modèle H-F et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau de la DFT. L'avènement de ces fonctionnelles de type GGA est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT au sein de la communauté des chimistes dans les années 1990. La construction des fonctionnelles hybrides a constitué une avancée importante dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation en permettant une incorporation explicite du caractère non-local à travers l'utilisation du terme d'énergie d'échange exact. L'observation que la LDA et la GGA s'opposent à la méthode de Hartree-Fock motive un développement des approximations qui combinent les avantages des deux approches. Cela implique une combinaison de la corrélation et l'échange de la DFT avec l'échange de Hartree-Fock : l'énergie d'échange et de corrélation peut alors s'écrire :

$$E_{xc}^{Hyb} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{LDA} + b E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + c E_c^{GGA} \quad II.69$$

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus célèbre est celle de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi la fonctionnelle B3LYP qui utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Ce genre de fonctionnelles sont appelées fonctionnelles hybrides. Elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition [32].

### II.3.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Pour les semi-conducteurs et les isolants, afin d'améliorer les résultats obtenus concernant l'énergie de gap, où elles sous-estiment par les méthodes précédentes (LDA et GGA). En 2006 Becke et Johnson [33] ont proposé une version du potentiel d'échange (BJ), puis elle a été corrigée et publiée par Tran-Blaha en 2009 [34]. Connue sous le nom du potentiel modifié de Becke et Johnson (*Modified Becke Johnson potential*), il est exprimé par :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = c V_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad II.70$$

Avec :  $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2$  Représente la densité des électrons.

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \phi_{i,\sigma}(r)$  Représente la densité de l'énergie cinétique.

Le paramètre  $c$ 'est donné par la relation suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{II. 71}$$

Avec:  $V_{cell}$  est le volume de la maille élémentaire,  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres indépendants dont les valeurs sont obtenus par un ajustement dépendant aux résultats expérimentaux:

$$\alpha = -0.012 \text{ et } \beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2} \quad \text{II.72}$$

$V_{x,\sigma}^{BR}(r)$  représente le potentiel de Becke-Roussel (BR) [35], qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left( 1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad \text{II. 73}$$

Où :  $x_{\sigma}$  est déterminé à partir de  $\rho_{\sigma}(r)$ ,  $\nabla \rho_{\sigma}(r)$ ,  $\nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$  et  $t_{\sigma}(r)$

$b_{\sigma}(r)$  est calculé par la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left[ \frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{II. 74}$$

En variant  $c$  pour un matériau donné, il a été constaté [34, 36] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente de façon monotone par rapport à  $c$ . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps. Tran et Blaha ont utilisé le principe du potentiel hybride pour ajusté le coefficient  $c$  afin d'avoir la valeur « exacte » du potentiel d'échange.

### II.4. La méthode des ondes planes augmentées avec linearisation (FP-LAPW)

#### II.4.1. Introduction

Différentes méthodes de calcul basées sur le formalisme de la DFT ont été élaborées pour simplifier la résolution des équations de Kohn-Sham.

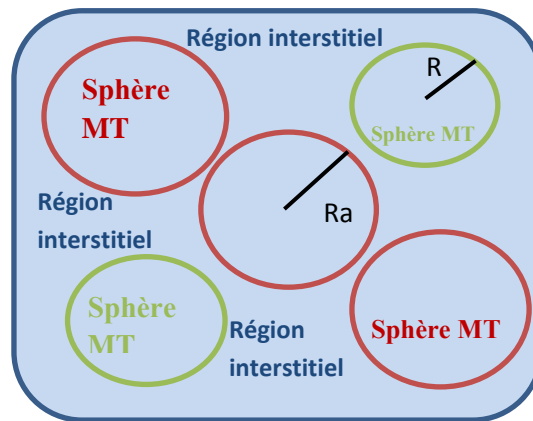
Ces méthodes sont basées principalement sur deux points :

- Choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états mono-électroniques de Kohn-Sham
- Choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, c'est-à-dire, le potentiel externe

Nous présentons dans ce qui suit la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane waves) et qui est la méthode utilisée dans le calcul ab initio, et implémentée dans le code de calcul wien2k [37].

#### II.4.2. La méthode APW

Slater en 1937 a publié un article [38], dans lequel il considère que dans l'espace au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin », avec une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères MT de rayon  $R_a$  (Figure II.4). À l'extérieur des sphères dans la région interstitielle entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. Cela permet un développement des fonctions d'ondes dans des bases différentes selon la région traitée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle. Si le potentiel total présente une symétrie sphérique dans chaque sphère  $V(\vec{r}) \rightarrow V(r)$ , et le potentiel de la région interstitielle est constant  $V(\vec{r}) \rightarrow V_0$ , on appelle ce potentiel « Muffin-Tin ».



**Figure.II.4 :** Potentiel muffin-tin

dans la méthode APW, chaque fonction de base est représentée comme une onde plane singulière dans la région interstitielle[39], Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin ».

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, & r > Ra \\ \varphi_{Ra}(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} u_l(r, E_l) Y_{lm}(r), & r < Ra \end{cases} \quad II.75$$

$\varphi_I(\vec{r})$  : La fonction d'onde dans la région interstitielle.

$\varphi_{Ra}(\vec{r})$  : La fonction d'onde dans la sphère MT de rayon Ra.

Ra : Représente le rayon de la sphère MT

$\Omega$  : Le volume de la cellule unitaire

$\vec{G}$  : Le vecteur du réseau réciproque

$\vec{r}$  : La position à l'intérieure de la sphère

$\vec{k}$  : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB)

$C_G$  et  $A_{lm}$  : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmoniques sphériques.

$Y_{lm}$  : La position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère.

les fonctions  $u_l(\vec{r})$  sont les solutions numériques de l'équation de Schrödinger de la partie radiale avec l'énergie  $E_l$  s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad II.76$$

Qui peut être résolue numériquement avec précision.  $V(r)$  représente le potentiel Muffin-tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Le développement des coefficients  $A_{lm}$  est obtenu en faisant l'égalité entre les solutions à l'intérieur du Muffin-Tin avec les ondes planes à l'extérieur (la condition de continuité).

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

Les fonctions radiales définies par l'équation II.76 sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère [40, 41] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2ru_2}{dr^2} \quad \text{II. 77}$$

Dans laquelle  $u_1$  et  $u_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- ✓ les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- ✓ les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque  $E_l$  est égale à une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients  $A_{lm}$  en fonction des  $C_G$  à partir du développement en harmoniques sphériques des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l R a} \sum_{\vec{K}} C_G j_l |(\vec{k} + \vec{G}) R a| Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad \text{II. 78}$$

Où  $j_l$  sont les fonctions sphériques de Bessel,  $4\pi$  provient de la surface des sphères Muffin-Tin [39]. De ce fait, les coefficients  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients  $C_G$  et les paramètres  $E_l$  qui constituent les coefficients variationnels dans cette méthode. Les fonctions individuelles, étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs), qui sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $\vec{K}$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celle liée au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation II.78 contiennent le terme  $u_l R a$  qui apparaît au dénominateur de l'équation. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles la valeur  $u_l R a$  s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Donc ,afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [42]et Andersen[43].

### II.4.3. La Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

L'une des modifications apporté à la méthode APW est celle d'Anderson (1975) dans laquelle les fonctions de base  $U_l(r). Y_{lm}(r)$  (Les solutions radiales de l'équation de K-S) à l'intérieur de la sphère muffin-tin et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r). \dot{Y}_{lm}(r)$  sont continués à la surface de la sphère atomique (pour une énergie  $E_l$  fixée). La méthode LAPW (**L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**ave) qui est une amélioration de la méthode APW de Slater, constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins.

Dans cette méthode la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, elle utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin. L'idée de cette méthode est de tenir compte non seulement de la solution de l'équation de Schrödinger radiale mais aussi de sa dérivée par rapport à l'énergie. Alors on doit construire un nouvel ensemble de base dans lequel les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante :

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_0) + (E - E_0)\dot{u}_l(r, E_0) \quad \text{II. 79}$$

$$\text{Où} \quad \dot{u}_l(r, E_0) = \frac{\partial u_l(r)}{\partial E} \quad \text{II. 80}$$

Les fonctions radiales assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW[44]:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, & r > R_a \\ \sum_{lm} (A_{lm} u_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_0)) Y_{lm}(\hat{r}), & r < R_a \end{cases} \quad \text{II. 81}$$

Où  $B_{lm}$  sont les coefficients qui correspondents à la fonction  $\dot{u}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. par contre à l'intérieur des sphères, l'addition de la dérivée de la fonction radiale permet une amélioration dans la flexibilité de cette base, où elle permet l'obtention de toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie[45, 46]. Les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) ont une liberté plus vibrationnelle que dans la méthode APW[47].

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par  $K_{\max}$ . Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthodes APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit  $R_{\min} \cdot K_{\max}$  dans lequel  $R_{\min}$  représente le plus petit rayon de MT [48]. On fini avec un problème de valeur propre avec un Hamiltonien ne dépend pas de l'énergie, alors la détermination des valeurs propres est plus facile que dans la méthode APW. le tableau II.1 regroupe quelques inconvénients de la méthode APW par rapport LAPW.

	La methode LAPW	La methode APW
1	➤ les energies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grace a une seule diagonalisation	➤ il est necessaire de calculer l'énergie pour chaque bande .
2	➤ le probleme d'asymptote (a la frontiere de la sphere) ne se pose pas dans LAPW ,suite a l'introduction de la dérivée de la fonction radial ( la continuité) assure le non-découplement des ondes planes et les orbitales locales .	➤ Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles la valeur $u_l R_a$ s'annule à la limite de la sphère. Donc la continuité n'est pas assuré (C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote).
3	➤ les fonctions de base ont une grande flexibilité a l'interieur des spheres , ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle	➤ les fonctions de base sont moin flexible a l'interieur des spheres, ou le parametre d'énergie est prie fixe au lieu d'être variationnelle .
4	➤ le temps de calcule est considerablement reduit et la convergence rapidement atteinte .	➤ Le calcule prend plus de temps et la convergence n'est pas rapide.

**Table.II.1** : comparaison ente les deux methodes APW et LAPW

### II.4.4. La méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW (full potential -LAPW)[49] combine le choix d'un ensemble de base LAPW avec le potentiel complet et la densité de charge sans aucune approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères MT:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\vec{r}} & r > R_a \\ \sum_L V_L(r) Y_L(\vec{r}) & r < R_a \end{cases} \quad \text{II.82}$$

La densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) \\ \sum_K \rho_{\vec{K}}(r) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \end{cases} \quad \text{II.83}$$

Cette méthode est possible avec le développement d'une technique d'obtention du potentiel de Coulomb pour une densité de charge périodique sans approximation de forme et avec l'inclusion des éléments de la matrice Hamiltonienne.

L'Hamiltonien FP-LAPW est composé de deux contributions des deux régions dans les quelles l'espace est dévisé (MT et Interstitielle) . Ces deux contributions doivent etre calculés séparément[50].

$$H = H_I + H_{MT} \quad \text{II. 84}$$

### II.4.5. Construction des fonctions radiales

Dans la zone interstitielle, les fonctions de base de la methodes FP-LAPW sont des ondes planes. Alore qu'a l'interieure des sphere MT ,ils sont devloppé sous la forme de fonctions radiales numeriques. Avec la condition que les fonctions de base et leurs derivés soient continues a la surface de la sphere MT. ainsi la construction des fonctions de base de la methodes FP-LAPW revient a :

- Determiner les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leur dérivees  $\dot{U}_l(r)$  par raport l'énergie.
- Les coefitions  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  doivent satisférent aux conditions aux limites .

La condition aux limites permet de déterminer le cut-of du moment angulaire  $l_{max}$  et la représentation de coupure des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes  $G_{max}$ . Une des stratégies à suivre consiste à choisir ces coupure de tels que [51]:

$$R_a^{min} \cdot k_{max} = l_{max} \quad \text{II. 85}$$

$G_{max}$  : le cut-off dans l'espace reciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisés dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitiel.

$R_a^{min} \cdot k_{max}$  : represente le produit entre le plus petit rayon du sphere MT choisi et la plus grande valeur de k qui presente le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du reseau reciproque qui entre dans le devloppement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de base LAPW.

$l_{max}$  :limite le nombre des harmoniques du reseau utilisé pour le devloppement de la densité de charge et le potentiel dans les sphere MT.

### II.4.6. determination des potentiels

#### II.4.6.1. la resolution de l'équation de poisson

Dans les equation de kohn-sham ,Le potentiel utilisé se forme de deux contributions esentielle:

- le terme d'échange et correlation  $V_{xc}(r)$ .
- le terme coulombien  $V_c(r)$  , qui est formé de :
  - ✓ Contribution du potentiel de hartree  $V_H(r)$ .
  - ✓ contribution du potentiel nucleaaire  $V_{ei}$ .

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

En utilisant l'équation de Poisson, basée sur la densité de charge, on peut déterminer le potentiel coulombien

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad \text{II. 86}$$

L'intégration de cette équation peut être effectuée dans une zone limitée comme l'espace réciproque ou cette équation devient diagonale, on obtient :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho}{G^2} \quad \text{II.87}$$

Avec  $G$  vecteur du réseau réciproque.

Du fait que : La densité de charge est continue et varie rapidement dans les sphères MT et lentement dans la région interstitielle. Alors que le potentiel coulombien dans la région interstitielle, dépend du multipôle de la charge à l'intérieur des sphères MT ainsi que de la charge interstitielle, sa nous permet cellon Hamann [49] et Weinert [52] de développer la densité de charge en série de Fourier dans la méthode du pseudo-charge :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{i.G.r} \quad \text{II. 88}$$

Les ondes planes  $e^{i.G.r}$  sont calculées à partir de la fonction de Bessel  $j_l$  :

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{G.r} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta & G = 0 \end{cases} \quad \text{II. 89}$$

$$\text{Et : } e^{i.G.r} = 4\pi e^{i.G.r_a} \sum_G i^l (|G||r - r_a|) y_{lm}^*(G) y_{lm}(r - r_a) \quad \text{II. 90}$$

Avec  $r$  est la coordonnée radiale,  $r_a$  la position de la sphère  $a$  et,  $r_a$  est son rayon.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad \text{II. 91}$$

Le potentiel interstitielle  $V_{PW}$  a été trouvé directement par intégration de II.92.

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) \cdot y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad \text{II. 92}$$

$$\text{Ou : } K_v(r) = \sum_m C_{vm} \cdot y_{lm}(r) \quad \text{II. 93}$$

$$V_{PW} = \sum_{lm} C_{vm} \cdot V_{lm}^{PW}(r) \quad \text{II. 94}$$

On détermine le potentiel à l'intérieur du sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green [53]:

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right]' + \frac{4\pi}{2l+1} \left[ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' dr'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' dr'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r'}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' dr'^{l+2} \rho_v(r') \right]$$

II.95

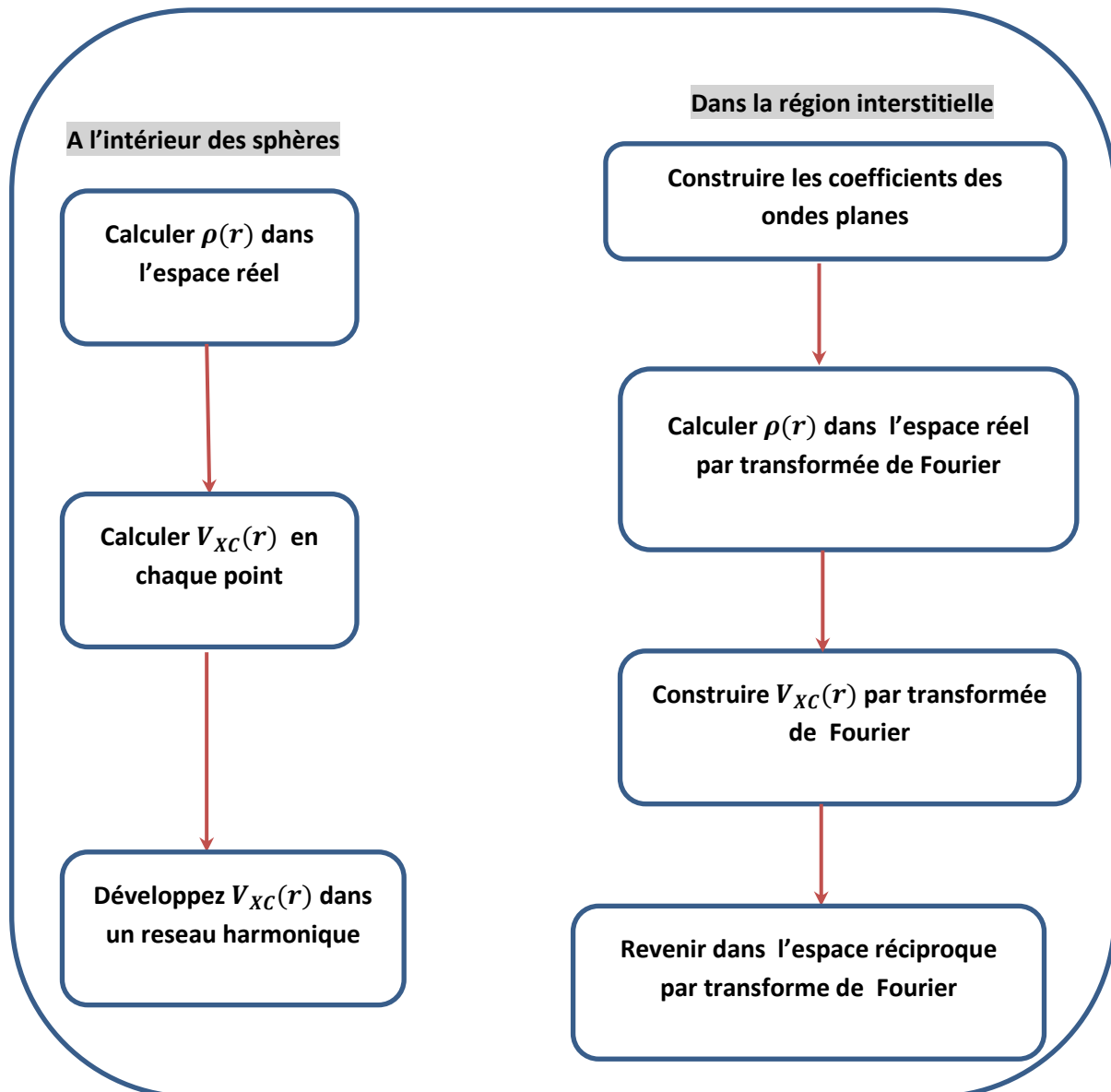
Où les  $\rho_v(r)$  sont les parties radiales de la densité de charge.

### II.4.6.2. potentiel d'échange et corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation peut être calculé via les approximations précédemment expliquées comme dans l'approximation de la densité locale (LDA), ou l'approximation du gradient généralisé GGA. Il doit être calculé dans l'espace réel ou il est diagonal. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [54, 55]. Figure II.5 expose la démarche à suivre pour le calcul de ce potentiel. Cependant Matheiss [56] a utilisé la formule de Wigner [57] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation sous la forme suivante:

$$V_{XC} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.896\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad II.96$$

A l'intérieur des sphères, même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de  $\rho$  et un potentiel de symétrie sphérique. Ce calcul peut se faire séparément pour chaque valeur radiale.



**Figure.II.5** : diagramme expliquant le calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

### II.4.7. L'amélioration de la méthode FP-LAPW

Dans cette méthode, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférablement développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. FP-LAPW sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême. L'inconvénient de cette démarche c'est qu'elle perd de précision, par rapport la méthode APW concernant les fonctions d'ondes.

Un autre problème fondamental de la FP-LAPW est le traitement des états semi-cœur (des états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur), par exemple les matériaux contenant des orbital 4f, ou des métaux de transition .pour traiter ce problème, Il existe deux moyens qui donne une solution efficace:

- Le développement en orbitales locales (Lo).
- L'utilisation des fenêtres énergétique multiple.

### II.4.7.1 La méthode LAPW+LO

C'est une méthode qui remonte a1934,l'americain Wigner [57] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LOs). La méthode LAPW +LO consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base, Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. En 1991Singh[58]a donné ces orbitales notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant a deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_a \\ [A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(\hat{r}), & r < R_a \end{cases} \quad \text{II. 97}$$

Les coefficients  $C_{lm}$  sont de même nature que  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définie précédemment.

Un orbitale locale est définie pour  $l$  et  $m$  donnés et également un atome donné.

Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation, où elle permet d'étendre cette méthode original à une catégorie de composées plus large, mais au prix d'une base de taille plus importante, donc un calcul trop long. En 2000 Sjostedt et Singh[59] ont apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie, mais qui ne demande qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW.

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

Elle consiste à utiliser une base APW standard pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- ✓ Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergie  $E_l$  fixées :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_l(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, & r > Ra \\ \varphi_{Ra}(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} u_l(r, E_l) Y_{lm}(\hat{r}), & r < Ra \end{cases} \quad \text{II. 98}$$

- ✓ Des orbitales locales différentes de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > Ra \\ [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}), & r < Ra \end{cases} \quad \text{II. 99}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW +lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition). ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW[60]. Donc on peut conclure qu'il est mieux d'utiliser ces fonctions de bases supplémentaires seulement où elles sont utiles.

### II.4.7.2. Les fenêtres d'énergie multiple

Dans cette méthode on se base sur la séparation des états de valence et les états de semi-cœur. Elle consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres auxquelles chacune correspond à une énergie  $E_l$  [61, 62]. un ensemble d'énergie  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre énergétique pour traiter les états correspondants. Cela revient à faire deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais avec le même potentiel. Figure.II.6 illustre la procédure de traitement concernant cette méthode. La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $u_l(r)$  et  $\dot{u}_l(r)$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition.

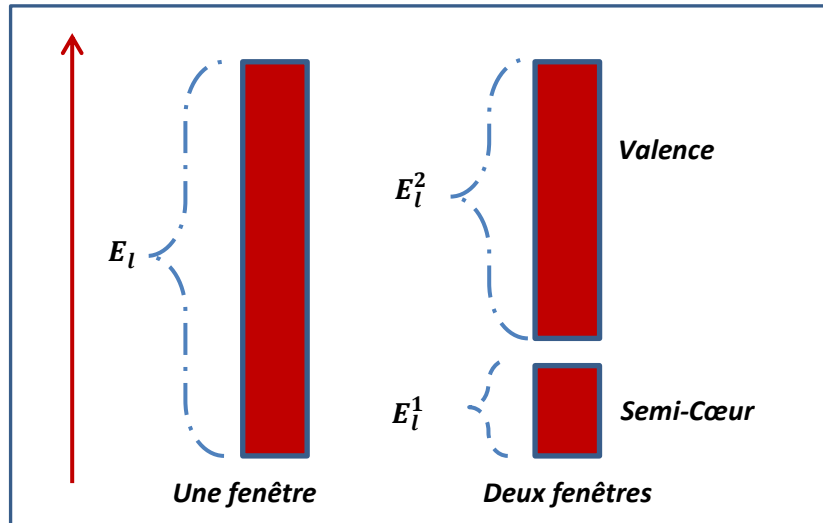
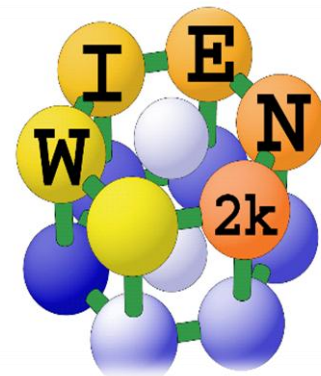


Figure.II.6 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

### II.5. Le code WIEN2k

la méthode utilisé dans ce travail est la FP-LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) implémenté de le code de calcul « Wien2k » qui est développé par Blaha, Schwartz et leur collaborateurs[63, 64]de l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990, il a été continuellement révisé depuis et a subi plusieurs mises à jour pour ajoute des propriétés a calculé ou réglé quelques problèmes concernant les calculs. Ce code de calcul numérique est basé sur le langage de programmation « fortran » et fonctionne sous le système d'exploitation UNIX, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode (FP-LAPW). Il regroupe plusieurs paquets « programmes indépendants » qui sont liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents. La figure.II.7 représente l'organigramme de ce code. La procédure de calcul, d'une manière général passe par trois étapes.



### II.5.1. L'initialisation

Dans cette étape on doit Insérer les paramètres importants, on remplit un fichier d'entrée nommé **case.struct** (*Signification : nom de matériau. Struct*) par les paramètres atomiques suivants :

- ❖ Le type de réseau.
- ❖ Le groupe d'espace.
- ❖ Les paramètres de maille des réseaux temporaires (a, b et c en Bohr ou Å).
- ❖ Les angles ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ).
- ❖ Les positions des atomes à l'intérieur de la cellule (x, y et z).
- ❖ Les rayons de muffin-tin ( $R_{mt}$ ), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr).

Après avoir généré ce fichier « **case.struct** », On effectue l'initialisation par la commande **init\_lapw** pour enclencher plusieurs programmes qui s'exécutent d'une manière successive ; ces programmes sont les suivants:

- **NN** : C'est un programme qui donne pour chaque atome, la liste de ses premiers voisins et les distances entre les plus proches voisins. Ainsi il permet de déterminer le rayon atomique de la sphère et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin ; le fichier de sortie de ce programme est dénommé **case.output nn**.
- **LSTART** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande, où on doit choisir le potentiel d'échange-corrélation (LSDA ou GGA....), aussi ce programme demande la valeur de l'énergie de coupure (**cut-off**) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise en Rydberg (Ry).
- **DSTART** : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par superposition de densités atomiques générées dans LSTART. L'information sera écrite dans le fichier «**case.clmsum**». Pour le cas des systèmes à spin polarisé, «DSTART» doit être spécifié avec la commande -up (-dn) pour générer les fichiers « **case.clmup (dn)** ».
- **SGROUP** : Ce programme permet de déterminer le groupe d'espace de la structure qui est définie dans le fichier **case.struct**, et tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents, ainsi est produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié dénommé **case.struct-sgroup**.

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

- **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial et les enregistre dans le fichier dénommé « *case.struct\_st* », ce dernier détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques et met en évidence les nombres quantiques  $(l, m)$  pour les harmoniques sphériques matérialisé en fichier « *case.in2\_st* ».
- **KGEM** : génère une k-mesh dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1<sup>ère</sup> Z.B et où cette mesh est inscrite dans le fichier « *case.klist* ».

L'initialisation est l'étape la plus importante , car un bon calcul qui donne de bon résultats, nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ( $R_a^{min} \cdot k_{max}$  ,  $G_{max}$  et le nombre de K-point). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul et ils sont déterminant pour la précision et le temps de calcul.

K-point : le nombre de point spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

### II.5.2. Calcul auto-cohérent (Self-Consistent Field) " SCF"

Dans cette étape, le processus de cycle SCF « *Self Consistent Field* » est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande « *run\_lapw* », et pour les systèmes à spin polarisé la commande utilisée est « *runsp\_lapw* ». Les sous-programmes utilisés sont:

- **LAPW0** : il génère le potentiel de poisson pour avoir le potentiel de Coulomb  $V_C$  et le potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}$  , qui sont utilisés dans le calcul de la densité d'électrons totale comme input.
- **LAPW1** : Calcule les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et trouve par diagonalisation les bande de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Il détermine le niveau de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées de densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- **LCORE** : Calcule les états de cœur à l'intérieur des sphères MT, en ne gardant que la partie sphérique du potentiel.

- **MIXER** : calcule la nouvelle densité électronique en mélangeant les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante.

### II.5.3. Calculs et détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, il est possible d'accéder aux propriétés de l'états fondamental (densité de charge, structure de bandes, propriétés thermodynamique, propriétés thermoélectrique....etc). chacune de ces propriétés est calculer séparément avec un programme "paquet" qui se lance avec des étapes consécutive[65]. Ces principales étapes de calcul en utilisant le code de Wien2k sont illustrées sur l'organigramme de la figure II.7 ci-dessous.

## Chapitre. II : Méthodes de calculs et formalismes

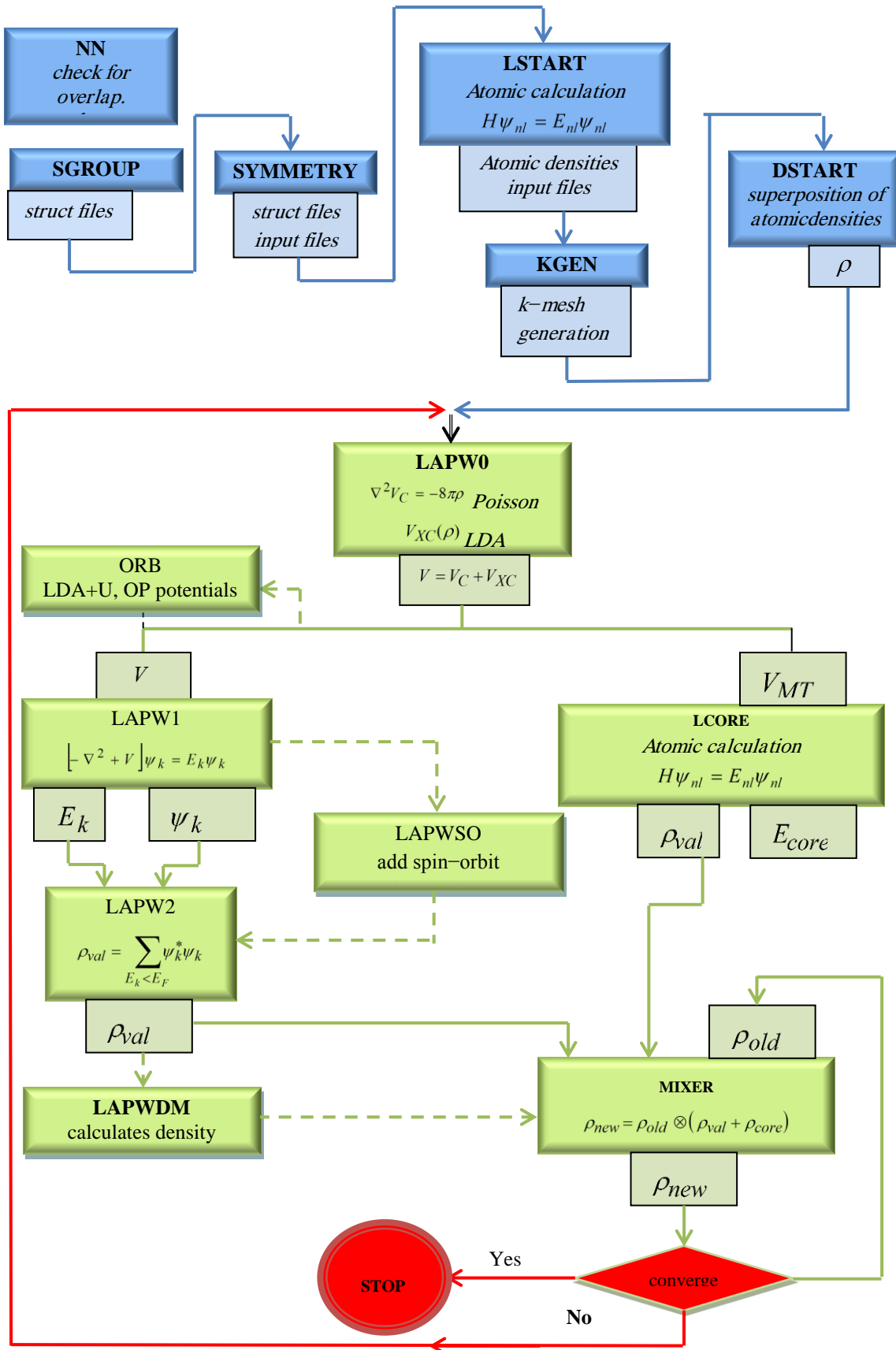


Figure II.7 : Structure de l'organigramme du programme Wien2k.

### Références bibliographiques

- [1] T. Cazenave, *Semilinear schrödinger equations* vol. 10: American Mathematical Soc., 2003.
- [2] C. Kittel, *Physique de l'état solide: cours et problèmes*: Dunod, 2005.
- [3] E. Adams, "E. Schrödinger, Mémoires sur la Mécanique Ondulatoire," *Bulletin of the American Mathematical Society*, vol. 39, pp. 854-854, 1933.
- [4] S. Amisi, "Etude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite," Université de Liège, Liège, Belgique, 2013.
- [5] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*: Cambridge University Press, 2006.
- [6] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [7] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [8] W. Kohn, "Electronic structure of matter—wave functions and density functionals," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, pp. 1253-1266, 1999.
- [9] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.
- [10] V. Fock, "Z. physik 61, 126 (1930); jc slater," *Phys. Rev.*, vol. 35, p. 210, 1930.
- [11] J. C. Slater, "Atomic shielding constants," *Physical Review*, vol. 36, p. 57, 1930.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [14] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927, pp. 542-548.
- [15] E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente," *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, pp. 73-79, 1928.
- [16] P. A. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas atom," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1930, pp. 376-385.
- [17] J. Slater, "Magnetic effects and the Hartree-Fock equation," *Physical Review*, vol. 82, p. 538, 1951.
- [18] C. v. Weizsäcker, "Zur theorie der kernmassen," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 96, pp. 431-458, 1935.
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn, "Phys Rev B 136: 864. doi: 10.1103/PhysRev. 136, B864, 1964.
- [20] J. Singh David, "Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method," ed: Boston: Kluwer) p6, 1994.
- [21] P. M. Marcus, "Variational methods in the computation of energy bands," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 1, pp. 567-588, 1967.
- [22] N. Elyashar and D. Koelling, "Effect of non-muffin-tin terms on the electronic structure of transition metals: Niobium," *Physical Review B*, vol. 13, p. 5362, 1976.
- [23] V. Moruzzi, J. Janak, and A. Williams, "Computed Properties of Metals," 1978.
- [24] A. Zunger and A. J. Freeman, "Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism," *Physical Review B*, vol. 15, p. 5049, 1977.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.

- [26] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, *et al.*, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, p. 6671, 1992.
- [27] J. P. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. Singh, *et al.*, "Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 48, p. 4978, 1993.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Phys rev lett 77: 3865," *Errata:(1997) Phys Rev Lett*, vol. 78, p. 1396, 1996.
- [29] E. Engel and S. H. Vosko, "Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations," *Physical Review B*, vol. 47, p. 13164, 1993.
- [30] J. Junquera, Ó. Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho, "Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations," *Physical Review B*, vol. 64, p. 235111, 2001.
- [31] J. Chevary, S. Vosko, and K. A. Jackson, "943 Pederson, MR; Singh, DJ; Fiolhais, C. Erratum: Atoms, molecules, 944 solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient 945 approximation for exchange and correlation," *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 4978, 1993.
- [32] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*: John wiley & sons, 2017.
- [33] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," ed: AIP, 2006.
- [34] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters*, vol. 102, p. 226401, 2009.
- [35] A. Becke and M. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Physical Review A*, vol. 39, p. 3761, 1989.
- [36] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential," *Physical Review B*, vol. 83, p. 195134, 2011.
- [37] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [38] J. C. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [39] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials*: Clarendon Press, 1993.
- [40] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," in *Advances in quantum chemistry*. vol. 1, ed: Elsevier, 1964, pp. 35-58.
- [41] M. J. Lee and V. Heine, "Different Types of Phase-Shift Pseudopotential with Application to the Alkali Metals and Copper," *Physical Review B*, vol. 5, p. 3839, 1972.
- [42] D. Koelling and G. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, p. 2041, 1975.
- [43] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, p. 3060, 1975.
- [44] J. Thijssen, *Computational physics*: Cambridge university press, 2007.
- [45] A. SOUIDI, "Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO6," 2017.
- [46] S. HAID, "Etude Ab-Initio des Propriétés Structurales, Electroniques et Thermodynamiques des Matériaux Doubles Pérovskite," 2019.

- [47] M. B. Farouk, "Polytypisme dans les composés II-VI: Etude de premier principe," UNIVERSITE D'ORAN, 2015.
- [48] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction," *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, vol. 4, p. 41, 2002.
- [49] D. Hamann, "Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, p. 662, 1979.
- [50] S. Blügel and G. Bihlmayer, "Full-potential linearized augmented plane-wave method," 2006.
- [51] S. Benatmane, L. Beldi, H. Bendaoud, S. Méçabih, B. Abbar, and B. Bouhafs, "Spin-polarized optical properties of half-metallic binary XBi (X= Ca, Sr and Ba) compounds in zinc blende and wurtzite phases," *Indian Journal of Physics*, pp. 1-12, 2018.
- [52] M. Weinert, "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods," *Journal of Mathematical Physics*, vol. 22, pp. 2433-2439, 1981.
- [53] A. DJEFAL, "Structure électronique des matériaux ferromagnétiques de type pérovskite double: Étude par la technique DFT+ U," 2018.
- [54] R. Singleton, "An algorithm for computing the mixed radix fast Fourier transform," *IEEE Transactions on audio and electroacoustics*, vol. 17, pp. 93-103, 1969.
- [55] A. McLaren, "Optimal numerical integration on a sphere," *Mathematics of Computation*, vol. 17, pp. 361-383, 1963.
- [56] L. Mattheiss and D. Hamann, "Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W," *Physical Review B*, vol. 33, p. 823, 1986.
- [57] E. Wigner, "On the interaction of electrons in metals," *Physical Review*, vol. 46, p. 1002, 1934.
- [58] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, p. 6388, 1991.
- [59] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid state communications*, vol. 114, pp. 15-20, 2000.
- [60] G. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method," *Physical Review B*, vol. 64, p. 195134, 2001.
- [61] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*: Springer Science & Business Media, 2006.
- [62] D. Singh and H. Krakauer, "H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, p. 1441, 1991.
- [63] A. WIEN, "Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz."
- [64] P. Blaha, "WIEN97, Technical University of Vienna, 1997; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and SB Trickey," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 59, p. 399, 1990.
- [65] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2k 14.2," ed: Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Vienna University of ..., 2014.



# Chapitre. III

## Résultats et discussions



### CHAPITRE. III : Résultats et discussions

#### III.1.Introduction

Les oxydes perovskites de formule général  $ABO_3$ , ont été largement étudiés depuis leur découverte en 1839 par le géologue Gustav Rose [1]. L'intérêt qu'ils ont acquis est dû à leur diverses propriétés, tel que la ferroélectricité [2-4], Piézoélectriques [5, 6], la fonction diélectrique [7, 8], leur demi-métallicité [9-11]. Cependant ces oxydes de pérovskites ne présentent pas de bonnes propriétés semi-conductrices qui les rendraient adaptées aux applications photovoltaïques (PV). Pour cela la recherche s'est orientée vers une autre classe de matériaux pérovskites, qui sont les pérovskites halogénures et qui diffèrent des perovskites oxydés par le fait que les anions halogénures remplacent les anions oxydes ( $ABX_3$ ; A = cation, B = cation métallique divalent, X = anion halogène) et qui montrent des propriétés semi-conductrices fort intéressantes pour les applications PV. Ces pérovskites ont un grand intérêt dans les sciences des matériaux parce qu'ils présentent une structure cristalline simple adjointes à plusieurs propriétés physiques fort avantageuses, de fait ils sont utilisés comme capteurs [12], et sont également des candidats prometteurs pour l'optoélectronique [13-15] avec une multitude de propriétés diélectriques [16, 17] et qui reflètent ainsi une grande importance dans la microélectronique [18]. En plus des halogènes, la structure cristalline des pérovskites où A est un métal alcalin et B représentant un métal alcalino-terreux ont été largement étudiés [19-22], car ils ont de nombreuses applications en raison de leurs propriétés optiques attrayantes [23, 24] et sont pourvues d'autres propriétés physiques aussi intéressantes, comme la ferroélectricité [25] et la semi-conductivité [26], d'autre part les fluoro-pérovskites peuvent être utilisés dans le domaine médical pour mesurer la dose pendant la radiothérapie, pouvant également être utilisés dans la fabrication de plaques d'imagerie radiologique pour les rayons X [27]. Cependant, pour le cation B choisi comme metalloïde, pour remplacer le plomb (Pb) dans les perovskites à base de plomb, les études théoriques ou expérimentales sont très rares et moins disponibles. Afin de fournir des données de référence pour les expérimentateurs et pour compléter les travaux théoriques et expérimentaux existants sur ce type de composés, nous allons explorer dans la première partie de ce chapitre, les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et optiques des halides pérovskites  $AGeX_3$  (A=K, Rb et Cs; X= F, Cl, Br et I). Nous avons choisi comme exemple le germanium parmi les metalloïdes connus dans le tableau périodique.

### **Chapitre. III : Résultats et discussions**

---

Ce choix revient au fait que  $\text{Ge}^{2+}$  peut remplacer le  $\text{Pb}^{2+}$  et les perovskites à base de germanium, ont une absorption et conductivité optique élevé.

Nous explorons par la suite, l'effet du changement du cation A et l'halogène sur les propriétés des halides perovskites. En deuxième partie nous allons entamer une étude approfondie des propriétés physiques des composés halides perovskites doubles aux metalloïdes.



---

# Partie. I

## Les halides perovskites simples

---

### Partie. I. les halides perovskites simples

#### III.2. Présentation des matériaux simples Halides perovskites étudiées.

##### III.2.1. Présentation des matériaux Halides Perovskites simples étudiées

Ce préambule fournira une bonne base théorique pour comprendre la structure et la nature optoélectronique des halides pérovskites de formule générale  $ABX_3$  (A et B sont des cations et X est un halogène). En se basant sur les propriétés calculées de ces composés, leur utilisation dans certains dispositifs technologiques peut être prédite. La présente étude compensera également le manque de données théoriques sur les composés d'halogénure de germanium  $AGeX_3$  (A=K, Rb et Cs ; X= F, Cl, Br et I). A notre connaissance aucune étude théorique ou expérimentale n'est disponible concernant nos composés (douze composés ont été étudiés et sont classés comme halides pérovskites simples ( $KGeX_3$ ,  $RbGeX_3$  et  $CsGeX_3$  (X=F, Cl, Br et I)).

##### III.2.2.details de calcul

Dans le présent travail, nous avons étudié différents paramètres structuraux, les structures de bande ainsi que les densité d'états, les liaisons chimiques, les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, la réflectivité, l'indice de réfraction, la conductivité optique, la perte d'énergie pour les composés  $AGeX_3$  ( A= K, Rb et Cs ; X=F, Cl, Br et I). Les positions atomique dans cette structure sont comme suit: les cations A se positionnent a  $1a(0,0,0)$ , le Germanium en position  $1b(0.5 ,0.5 ,0.5)$  et l'halogène X  $3d(0.5 , 0.5 ,0)$ . Cette structure peut être vue comme un réseau cubique de cations A (K, Rb et Cs) aux sommets, avec un halogène X placé au centre des faces et le cation Germanium occupant le site octaédrique au centre du cube ([Figure.III.1](#)). Le site Ge, dans un environnement octaédrique, de coordinance six est relié aux six halogènes les plus proches. L'halogène, dans un environnement octaédrique, a comme voisins : quatre cations A (K, Rb et Cs) et deux cations Ge, il est de coordinance 6.

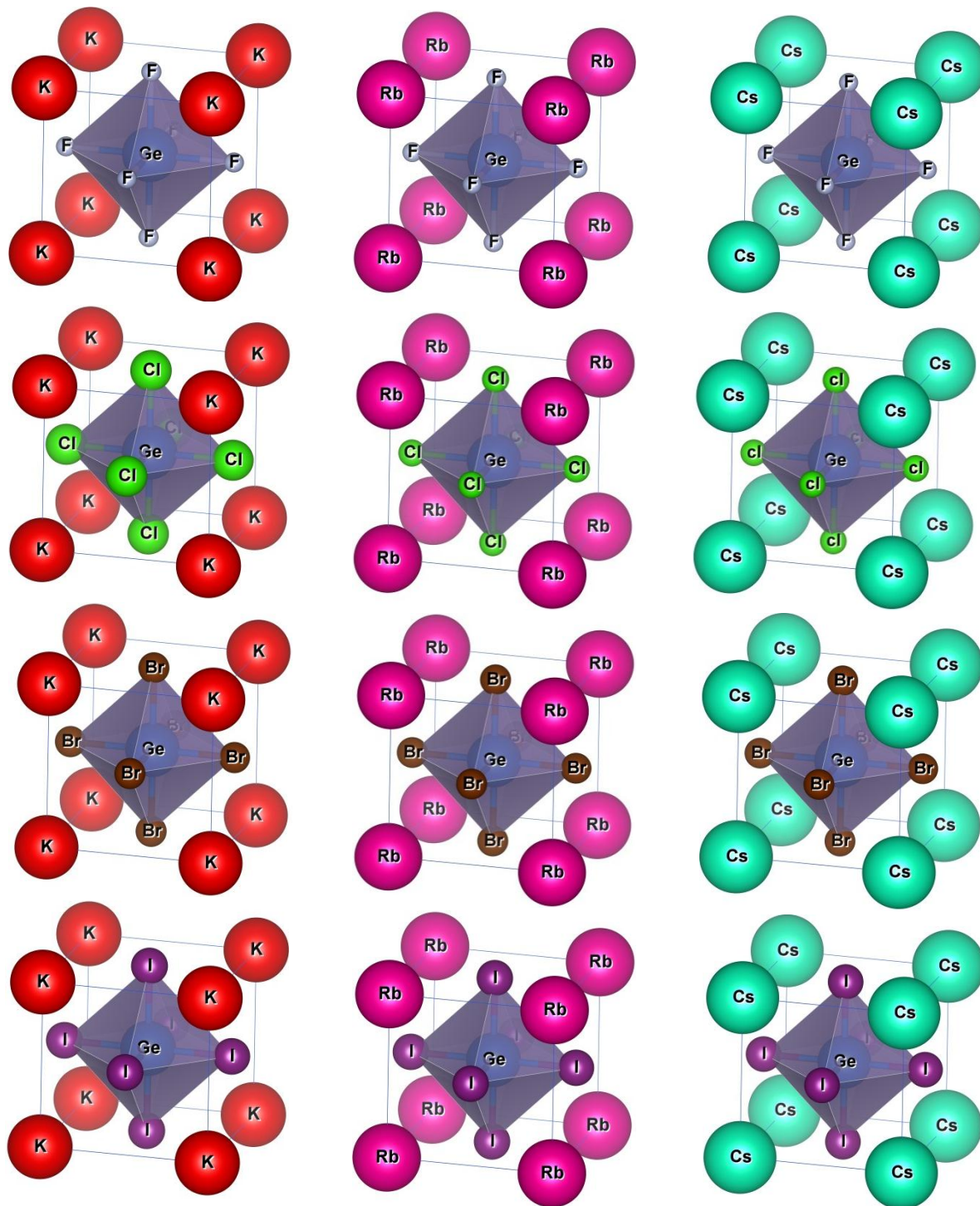


Figure.III.1 : structure cristalline d'halides perovskites dans la phase cubique face centrée  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$ ;  $X = F, Cl, Br$  et  $I$ ).

## Chapitre. III : Résultats et discussions

Nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec le potentiel complet (FP-LAPW) [28] implémentée dans le code de calcul wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) [29]. Les rayons atomiques des sphères muffin-tin RMT que nous avons utilisés sont exposés dans le tableau.III. 1.

		Cation A			Cation B	Halogène X			
		K	Rb	Cs	Ge	F	Cl	Br	I
R <sub>MT</sub> utilisé dans les calcule pour chaque atome	KGeF <sub>3</sub>	2.50			2.14	2.04			
	KGeCl <sub>3</sub>	2.50			2.50		2.35		
	KGeBr <sub>3</sub>	2.50			2.50			2.50	
	KGeI <sub>3</sub>	2.50			2.50				2.50
	RbGeF <sub>3</sub>		2.50		1.95	1.81			
	RbGeCl <sub>3</sub>		2.50		2.50		2.37		
	RbGeBr <sub>3</sub>		2.50		2.50			2.50	
	RbGeI <sub>3</sub>		2.50		2.50				2.50
	CsGeF <sub>3</sub>			2.50	2.20	2.09			
	CsGeCl <sub>3</sub>			2.50	2.50		2.39		
	CsGeBr <sub>3</sub>			2.50	2.50			2.50	
	CsGeI <sub>3</sub>			2.50	2.50				2.50

**Tableau.III.1:** Les rayons atomiques des sphères muffin-tin (RMT) des composés AGeX<sub>3</sub> (A= K, Rb et Cs ;X= F, Cl, Br et I)

Les méthodes ab-initio, sont des outils de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux puisqu'elles n'utilisent que les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour résoudre l'équation de Schrödinger. Pour déterminer la structure d'état fondamentale la plus stable de AGeX<sub>3</sub> (A= K, Rb et Cs ; X= F, Cl, Br et I), nous avons utilisé une méthode d'optimisation du volume à deux cellules, ce qui correspond à un maillage de super-cellules 1 × 3 × 3, pour les phases non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM).

## Chapitre. III : Résultats et discussions

Le spin des cations A et B est défini comme étant haut ( $\uparrow$ ) dans la première cellule et bas ( $\downarrow$ ), dans la deuxième cellule pour la phase AFM, tandis que dans la phase FM, il est maintenu simultanément vers le haut ou vers le bas pour les deux cellules. Les fonctions d'onde dans la région interstitielle, qui définissent la séparation entre les états noyau et valence, ont été étendues dans les ondes planes avec une valeur seuil de  $K_{\max} \times R_{MT} = 8$ . Le  $R_{MT}$  du rayon muffin-tin est choisi en se basant sur les deux conditions suivantes : (i) aucune perte de charge centrale en dehors des sphères MT et (ii) aucun chevauchement n'est autorisé entre les sphères [30]. Les calculs auto cohérents convergent lorsque l'énergie totale est stable à  $10^{-5}$  Ry. Le module de compressibilité et le paramètre de maille du réseau sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume suivant l'équation d'état de Murnaghan.

Ensuite, Nous avons utilisé une K-mesh plus dense de 3 000 k-points dans la première zone de Brillouin (IBZ), ce qui correspond à un maillage ( $14 \times 14 \times 14$ ) pour les calculs de la densité d'états (DOS) et la structure de bandes avec les approximations de gradient généralisées de Perdew-Burke Ernzerhof (GGA-PBE) et le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) [31], implémentés dans le code de calcul wien2k [32].

### III.3 Propriétés structurales et stabilités

L'étude des propriétés structurales des matériaux est essentielle pour déterminer les paramètres de structure des matériaux à l'état la plus stable tel que le paramètre de maille ( $a$ ). La détermination de ce paramètre permet d'accéder par la suite aux autres propriétés électroniques. Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire, en utilisant une structure super cellule pour déterminer la phase la plus stable parmi les trois phases possibles : NM, FM et AFM.

#### III.3.1. facteur de tolérance des halides perovskites simple

Le type de structure utilisé est choisi après le calcul du facteur de tolérance (facteur de Goldschmidt) [33] à partir de la relation suivante :

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad III.1$$

Les valeurs obtenues sont regroupés dans le [tableau III.2](#)

composé	Facteur de tolérance	Energie de formation	Structure
KGeF <sub>3</sub>	1.030	-2,97	Structure cubique 0.95<t<1.06
KGeCl <sub>3</sub>	0.962	-1,86	
KGeBr <sub>3</sub>	0.941	-1,44	
KGeI <sub>3</sub>	0.930	-1,08	
RbGeF <sub>3</sub>	1.082	-2,98	
RbGeCl <sub>3</sub>	1.006	-1,89	
RbGeBr <sub>3</sub>	0.988	-1,48	
RbGeI <sub>3</sub>	0.964	-1,09	
CsGeF <sub>3</sub>	1.140	-2,99	
CsGeCl <sub>3</sub>	1.051	-1,94	
CsGeBr <sub>3</sub>	1.031	-1,54	
CsGeI <sub>3</sub>	1.002	-1,18	

**Tableau.III.2:** facteur de tolérance, l'énergie de formation calculé et la structure cristalline des composés AGeX<sub>3</sub> (A=K, Rb et Cs ; X=F, Cl, Br et I).

### III.3.2. Energie de formation

Pour avoir une idée de la stabilité de phase et de la possibilité de synthétiser les composés à l'étude, nous avons calculé l'énergie de formation de ces composés AGeX<sub>3</sub> (A = K, Rb et Cs; X = F, Cl, Br et I). L'énergie de formation est donnée par [34]:

$$E_{form}^{AGeX_3} = \frac{1}{x+y+z} [ E_{total}^{AGeX_3} - (xE_{solid}^A + yE_{solid}^{Ge} + zE_{solid}^X) ] \quad \text{III. 2}$$

Avec x, y et z qui sont respectivement le nombre d'atomes A, Ge et X dans la cellule unitaire.  $E_{total}^{AGeX_3}$ ,  $E_{solid}^A$ ,  $E_{solid}^{Ge}$  and  $E_{solid}^X$  sont les énergies totales calculées des composés AGeX<sub>3</sub>, A, Ge et X respectivement. Lors du calcul, A, Ge et X sont pris comme une structure cubique (groupe d'espace 221\_Pm-3m). Les résultats calculés de l'énergie de formation d'AGeX<sub>3</sub> sont résumés dans le [tableau.III.2](#). Ces valeurs sont toutes négatives. Cela implique que ces phases sont favorables sur le plan énergétique et que des structures chimiquement stables sont plus susceptibles de se former pendant la synthèse [35].

## Chapitre. III : Résultats et discussions

L'étude de l'état d'équilibre consiste à suivre la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire. Pour bien mettre en évidence l'énergie la plus basse, nous avons représenté sur la [Figure.III.2](#), l'évolution de l'énergie totale en fonction du paramètre du volume de la cellule unitaire pour chaque composé et cela pour les trois phases étudiées. Le paramètre du réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité (B) et sa dérivée ( $B'$ ) sont déterminés après l'optimisation de l'énergie totale  $E$  de l'état fondamentale par l'équation d'état de Murnaghan [36].

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B_P(B_P-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_P} - V_0 \right] + \frac{B}{B_P} (V - V_0) \quad \text{III.3}$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le [tableau.III.3](#), en comparaison avec les résultats disponibles.

compound	Lattice (Å)		B (GPa)		B'
	Ce travail	Autres travaux	Ce travail	Autres travaux	Ce travail
KGeF <sub>3</sub>	4.46	/	50.61	/	4.59
KGeCl <sub>3</sub>	5.27	/	26.37	/	4.06
KGeBr <sub>3</sub>	5.55	5.53 <sup>[37]</sup>	22.57	/	4.05
KGeI <sub>3</sub>	5.94	5.92 <sup>[38]</sup>	18.14		5.00
RbGeF <sub>3</sub>	4.49	/	50.39	/	4.80
RbGeCl <sub>3</sub>	5.31	/	26.15	/	4.05
RbGeBr <sub>3</sub>	5.57	/	22.48	/	4.14
RbGeI <sub>3</sub>	5.97	5.96 <sup>[38]</sup>	17.90		4.20
CsGeF <sub>3</sub>	4.56	/	49.29		4.64
CsGeCl <sub>3</sub>	5.35	5.31 <sup>[37]</sup>	26.02	27.03 <sup>[37]</sup>	4.04
CsGeBr <sub>3</sub>	5.62	5.59 <sup>[37]</sup>	22.30	23.24 <sup>[37]</sup>	4.44
CsGeI <sub>3</sub>	5.99	5.99 <sup>[38]</sup>	17.95		4.05

**Tableau.III.3:** paramètre de maille à l'état d'équilibre( $a$ ), module de compressibilité (B) et sa dérivée ( $B'$ ), pour les halides pérovskites  $AGeX_3$  (A=K, Rb et Cs ; X=F, Cl, Br et I).

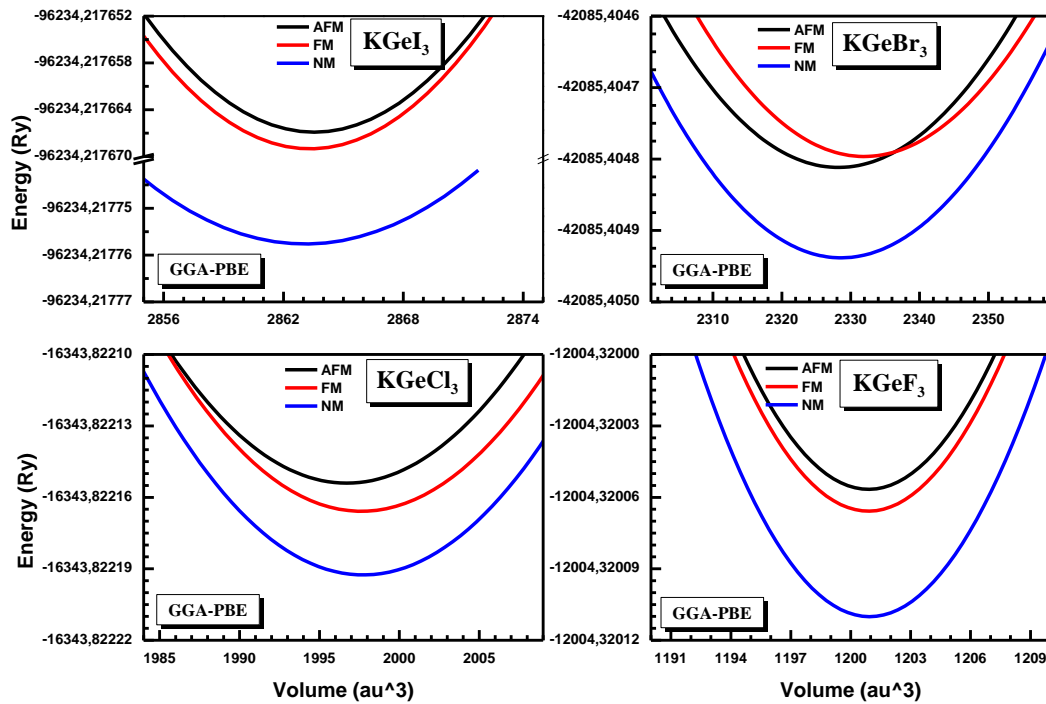


Figure.III.2.a : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites KGeX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br et I).

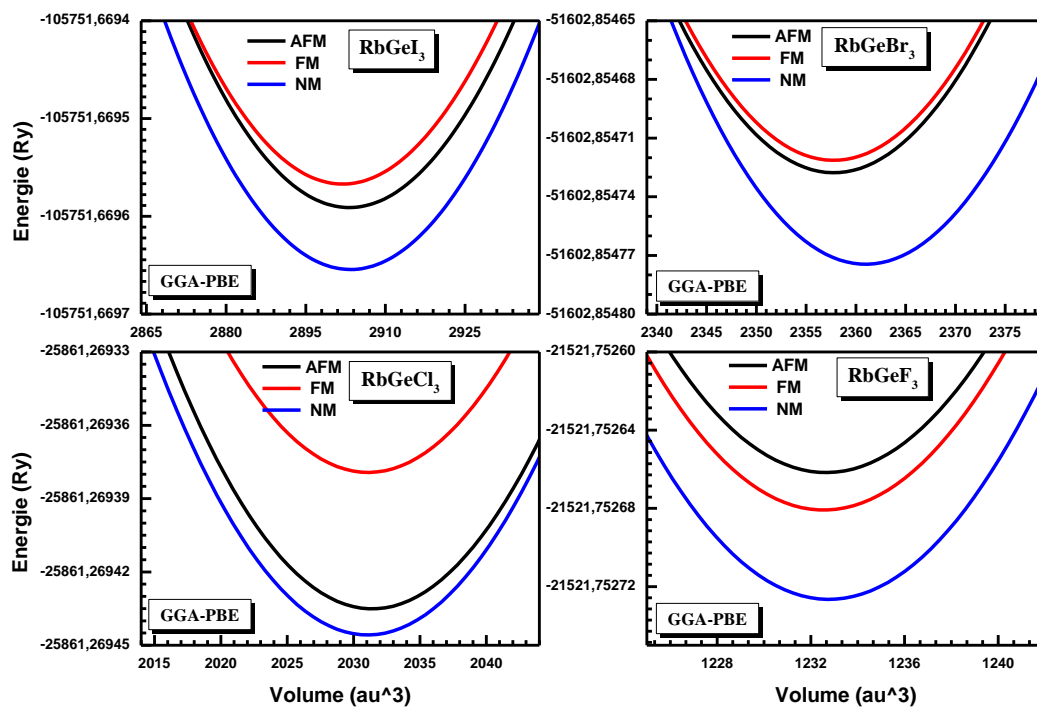
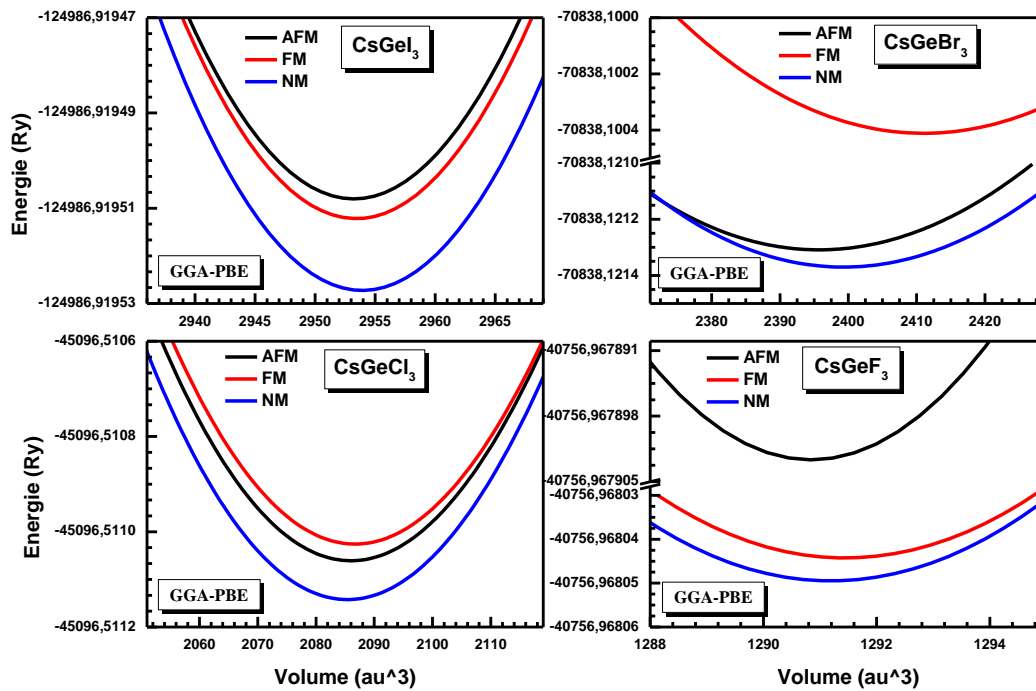


Figure.III.2.b : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites RbGeX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br et I).



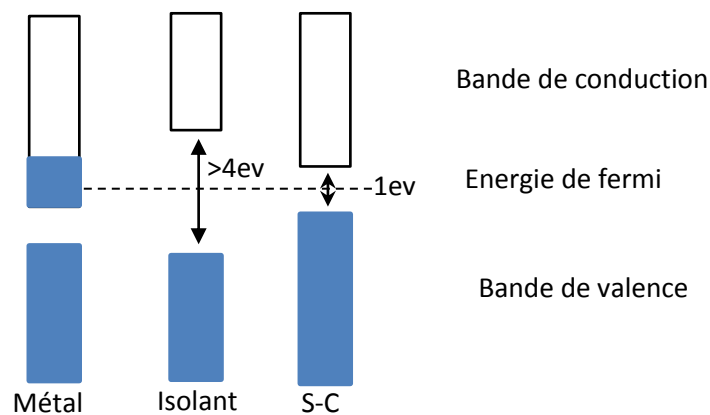
**Figure.III.2.c** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites  $\text{CsGeX}_3$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  et  $\text{I}$ ).

Les courbes d'optimisation énergétique (Figure.III.2.a, b et c) pour les composés  $\text{AGeX}_3$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}$  et  $\text{Cs}$ ;  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  et  $\text{I}$ ) indiquent clairement que l'état non magnétique (NM) est énergétiquement l'état la plus stable par rapport aux autres phases : ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM) correspondantes, en raison de la valeur d'énergie de cohésion minimisée, qui est plus faible dans la phase NM. Par conséquent, nos composés sont non magnétiques. D'après le tableau.III.3, le paramètre de maille augmente avec l'augmentation du nombre atomique ( $Z$ ) d'halogène (en passant de  $\text{F}$  à  $\text{I}$ ). En effet, cette augmentation est due à la taille atomique croissante des halogènes en passant de  $\text{F}$  à  $\text{I}$ . Le module de compressibilité décroît avec le changement d'halogène de  $\text{F}$  à  $\text{I}$ . Ce qui démontre que la rigidité de ces pérovskites augmente et ils deviennent moins compressibles et plus dure avec le changement d'halogène en passant de  $\text{F}$  à  $\text{I}$  dans  $\text{AGeX}_3$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$  et  $\text{Cs}$  ;  $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  et  $\text{I}$ ). L'énergie de l'état fondamental augmente également en changeant l'halogène de  $\text{F}$  à  $\text{I}$ . Une tendance similaire est également constatée dans d'autres travaux concernant d'autres halides pérovskites[39]. La relation entre la constante de réseau et le module de compressibilité est l'inverse.

### III.4 Propriétés électroniques

#### III.4.1 structure de bande

Le solide est un système complexe qui contient un grand nombre d'atomes et d'électrons. L'atome comporte plusieurs niveaux d'énergie distincts, l'électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux. Cependant, dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes indépendants se rassemblent dans la structure globale du cristal pour former les bandes d'énergie « autorisées » et qui sont séparées par des zones « interdites ». Les niveaux et les bandes d'énergie sont représentés sur un diagramme vertical, suivant les énergies croissantes. Les deux bandes d'énergie : la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par la bande interdite (gap). Le niveau de fermi constitue la ligne de séparation au-dessus de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être vides et en dessous de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être remplis. Il permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau. En fonction de la largeur des bandes et la position du niveau de fermi on aura soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant (Figure.III.3).



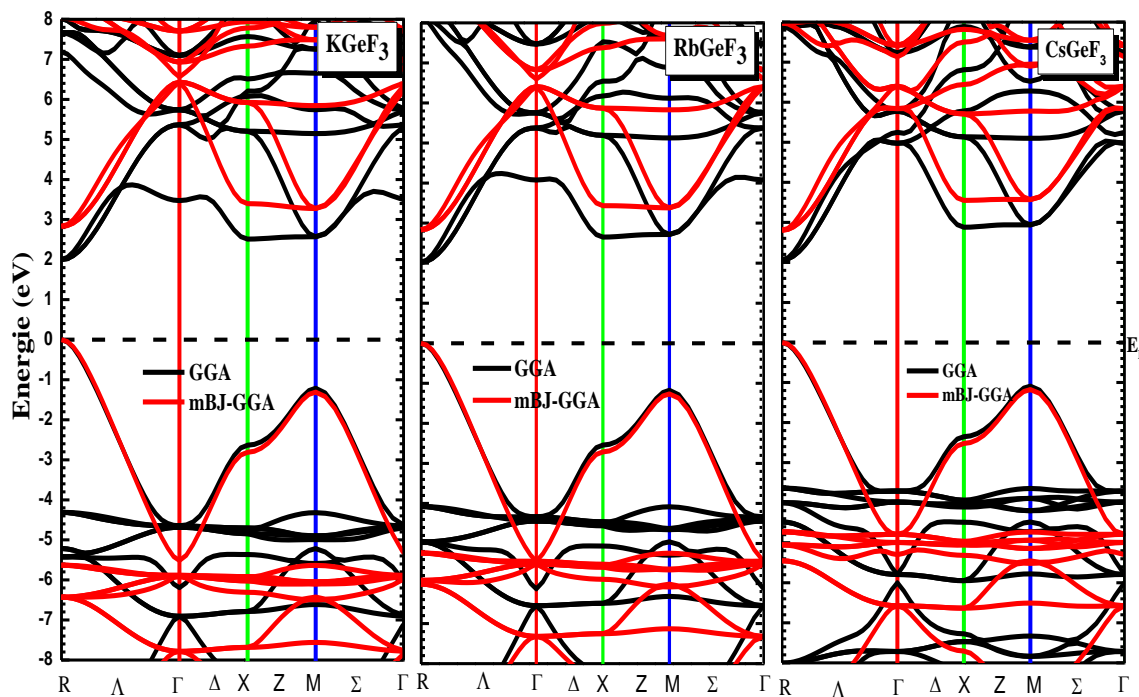
**Figure.III.3** : les différents cas du matériau (métal, isolant, semi-conducteur)

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. L'accès à la structure de bande est le paramètre essentiel pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques. Le point critique de la structure de bande correspond à la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence du minimum de la bande de conduction («gap du matériau »).

## Chapitre. III : Résultats et discussions

Une fois l'optimisation structurale effectuée, nous avons utilisé les informations recueillies (paramètre de maille à l'état fondamental) pour effectuer un cycle self-consistant avec une grille de points spéciaux plus dense (3000 k point). Ce qui nous a permis de déterminer les bandes d'énergie de nos matériaux. Puisque l'approximation GGA ne donne pas de bons résultats pour déterminer la valeur du gap, nous avons utilisé la correction de Becke-Johnson (mBJ) qui donne des valeurs de gap assez proche de l'expérimentale (nous avons appliqué le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) pour éviter la sous-estimation bien connue de l'approximation GGA sur la bande interdite (gap)) [40, 41].

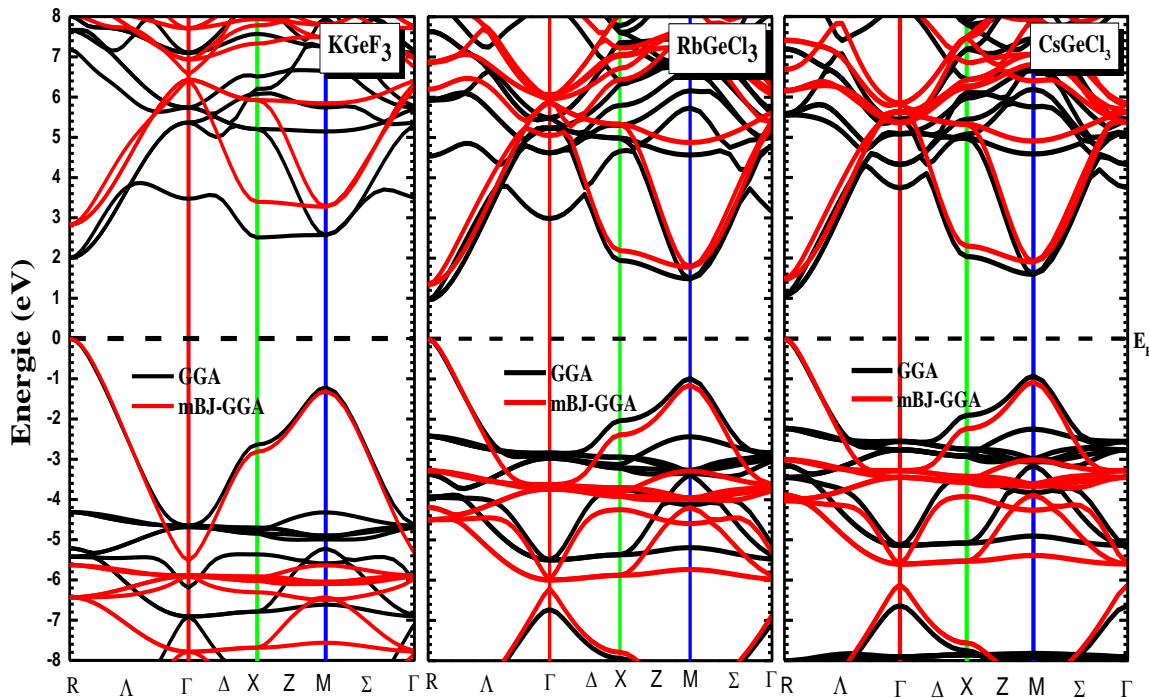
Les figures.III.4 (a, b c et d) représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associées à l'état fondamental. Nous avons illustré le tracé de la structure de bande en utilisant deux méthodes : (GGA-PBE et mBJ-GGA).



**Figure.III.4.a** : Structure de bandes des halides pérovskites cubique  $AGeF_3$  ( $A= K, Rb$  et  $Cs$ ) avec GGA et mBJ

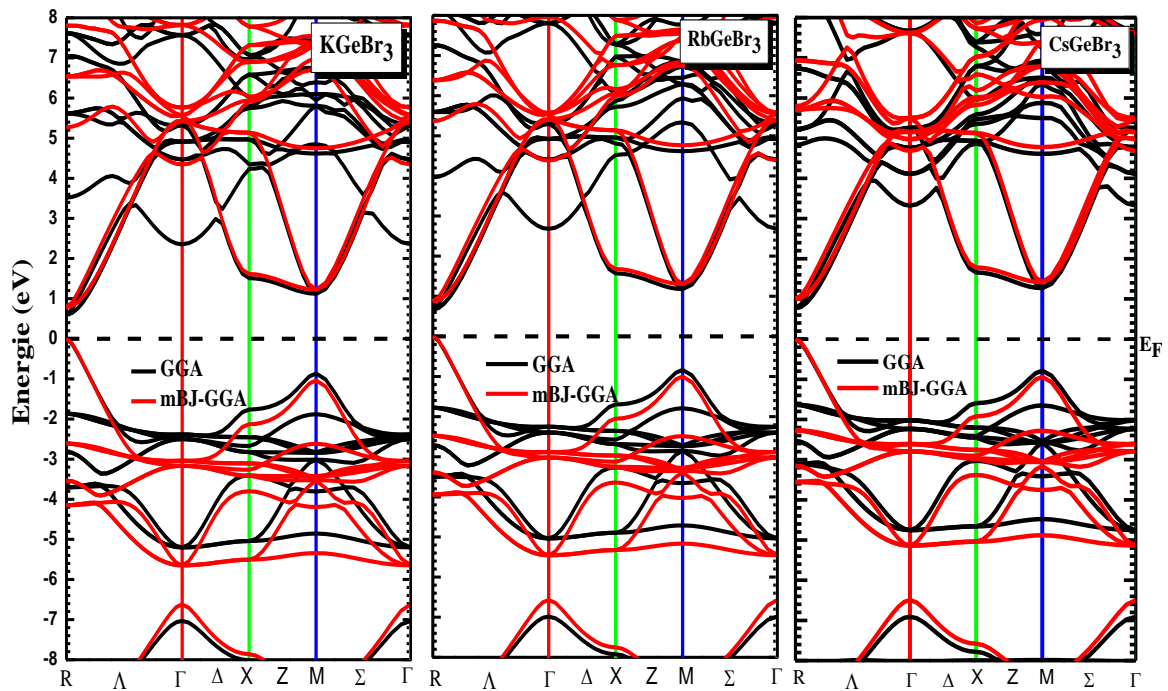
## Chapitre. III : Résultats et discussions

Nous remarquons dans la [Figure.III.4.a](#) pour ces trois composés ( $\text{KGeF}_3$ ,  $\text{RbGeF}_3$  et  $\text{CsGeF}_3$ ) que le minima de la bande de conduction et le maxima de la bande de valence se situent au point de symétrie R. Par conséquent, ces pérovskites au Germanium à base de fluor à la phase cubique ont un gap direct dans la direction R—R avec les valeurs 2.82eV, 2.83 eV et 2.86 eV pour  $\text{KGeF}_3$ ,  $\text{RbGeF}_3$  et  $\text{CsGeF}_3$  respectivement .Le gap obtenus par mBJ est plus grand que celui obtenu par GGA.



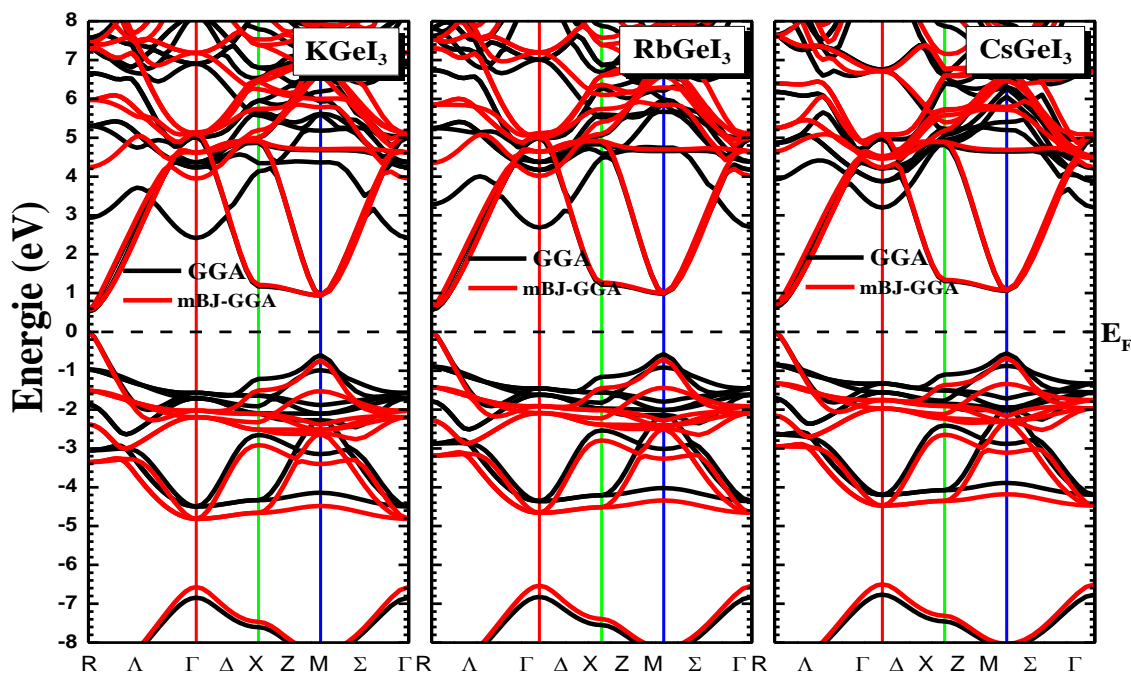
**Figure.III.4.b:** Structure de bande pour les halides pérovskite cubique  $\text{AGeCl}_3$  ( $A=\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  et  $\text{Cs}$ ) avec GGA et mBJ.

Pour les composés  $\text{KGeCl}_3$ ,  $\text{RbGeCl}_3$  et  $\text{CsGeCl}_3$ , à partir de la [figure.III.4.b](#), le gap est plus petit que celui du fluoro-pérovskites avec les valeurs de 1.27eV, 1.34eV et 1.48 eV pour  $\text{KGeCl}_3$ ,  $\text{RbGeCl}_3$  et  $\text{CsGeCl}_3$  respectivement. Donc le changement du cation A affecté légèrement la valeur du gap ; il augmente en passant de K à Cs, mais ce changement n'affecte pas la nature du gap qui est toujours direct, positionné dans la direction R-R.



**Figure.III.4.c:** Structure de bande pour les halides pérovskites cubique  $AGeBr_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$ ) avec GGA et mBJ.

Les bromo-pérovskites ( $KGeBr_3$ ,  $RbGeBr_3$  et  $CsGeBr_3$ ), ont aussi un gap direct dans la direction R-R avec les valeurs de 0.79eV, 0.87 eV et 0.98eV respectivement .ces valeurs obtenus par mBJ reste inferieur a 1 eV.



**Figure.III.4.d:** Structure de bande pour les halides pérovskites cubique  $AGeI_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$ ) avec GGA et mBJ.

Le plus petit gap concernant nos composés est celui des pérovskites à base d'iode, les valeurs calculés par mBJ sont 0.58 eV , 0.63 eV et 0.71 eV pour  $KGeI_3$ ,  $RbGeI_3$  et  $CsGeI_3$  respectivement.

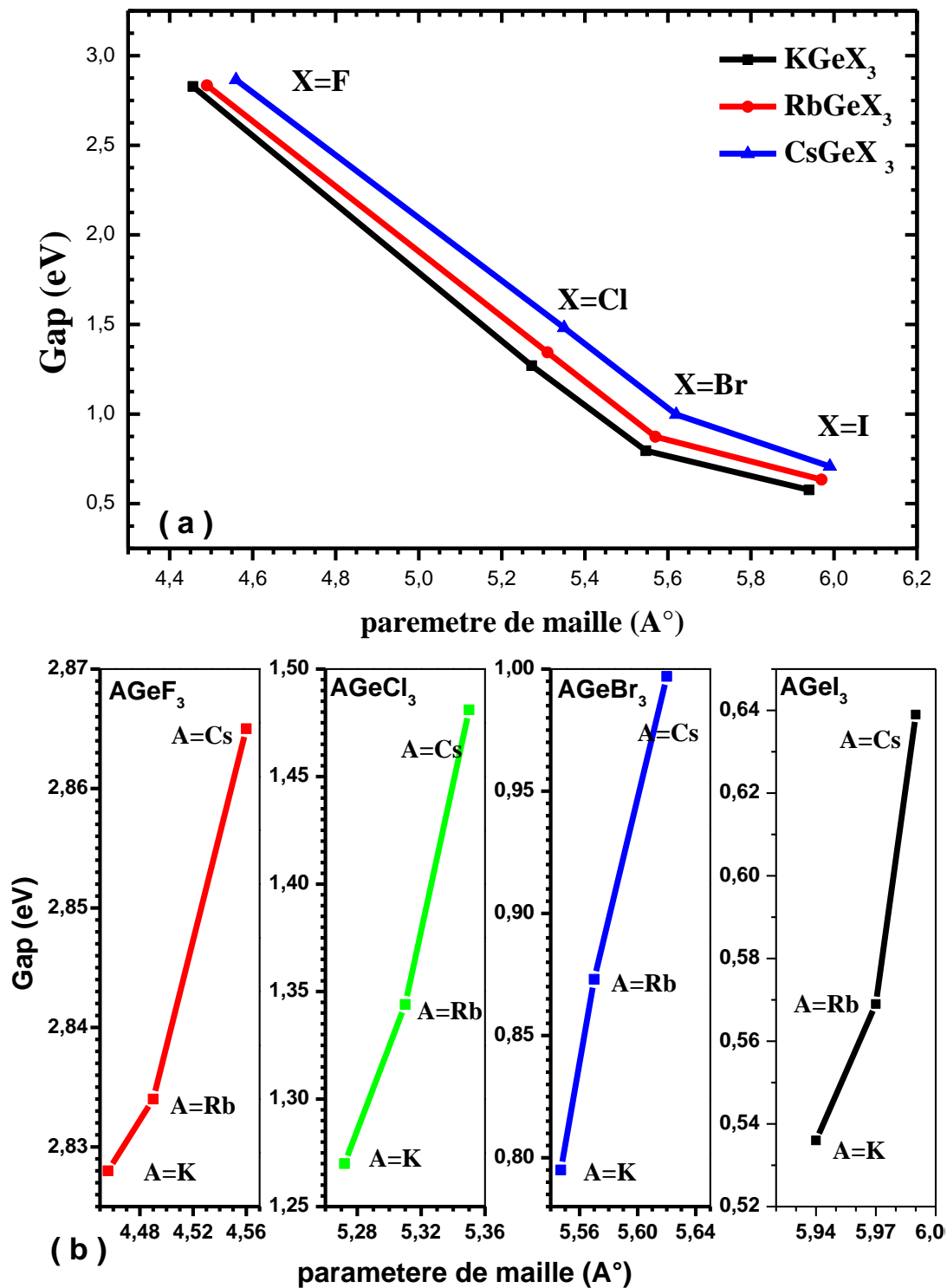
Nous observons suivant les [figure.III.4 \(a, b, c et d\)](#), que les bandes de conduction inférieures sont déplacées vers le niveau de Fermi lorsque nous passons de F à I, ce qui diminue la valeur du gap. Ce facteur est dû au nombre croissant d'électrons dans les bandes et à l'occupation des états proches du niveau de Fermi. A contrario, le changement du cation A en passant de K ver Cs décale les bandes de conduction inférieures ver le haut, ce qui augmente la valeur du gap. Nous avons regroupé les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul (GGA, mBJ) dans le [tableau.III.4](#)

Gap énergétique						
	Ce travaille		Autre travaille			
	GGA-PBE	mBJ-GGA	[42]	[43]	[37]	[38]
KGeF <sub>3</sub>	2.001	2.828				
KGeCl <sub>3</sub>	0.897	1.270	1.48			
KGeBr <sub>3</sub>	0.610	0.795	1.38		0.57	0.49
KGeI <sub>3</sub>	0.536	0.577				
RbGeF <sub>3</sub>	2.023	2.834				
RbGeCl <sub>3</sub>	0.963	1.344				
RbGeBr <sub>3</sub>	0.671	0.873				
RbGeI <sub>3</sub>	0.569	0.634				0.55
CsGeF <sub>3</sub>	2.062	2.865				
CsGeCl <sub>3</sub>	1.086	1.481	2.18	0.978		
CsGeBr <sub>3</sub>	0.771	0.997	1.48	0.707	0.55	
CsGeI <sub>3</sub>	0.639	0.708	1.20			0.62

**Tableau.III.4 :** Les gaps d'énergies obtenus par différentes méthodes de calcul pour nos composés AGeX<sub>3</sub> (A= K, Rb et Cs ; X =F, Cl, Br et I), comparé avec d'autres résultats.

Les gaps obtenus pour ces matériaux étudiés, sont des gaps directs dans la direction R—R, avec des valeurs comprises entre 0.5 eV et 2.8eV par la méthode mBJ. Ce qui indique un comportement semi-conducteur de ces composés. Les halides pérovskites cubiques AGeX<sub>3</sub> (A= K, Rb et Cs ; X =F, Cl, Br et I), ont tous le caractère direct de leurs bandes interdites dans la direction R—R. Cette propriété permet l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de l'optoélectronique. Nous remarquons aussi que le gap diminue avec l'augmentation du nombre atomique (Z) d'halogène (en passant de F à I). Autre conclusion, le paramètre de maille influe sur le gap (le gap diminue avec l'augmentation du paramètre de maille).

Pour mieux voir l'effet du changement du cation A ainsi que le changement de l'halogène, nous schématisons dans la [figure.III.5 a et b](#) la variation du gap en fonction du cation A et de l'halogène X pour les composé étudiés

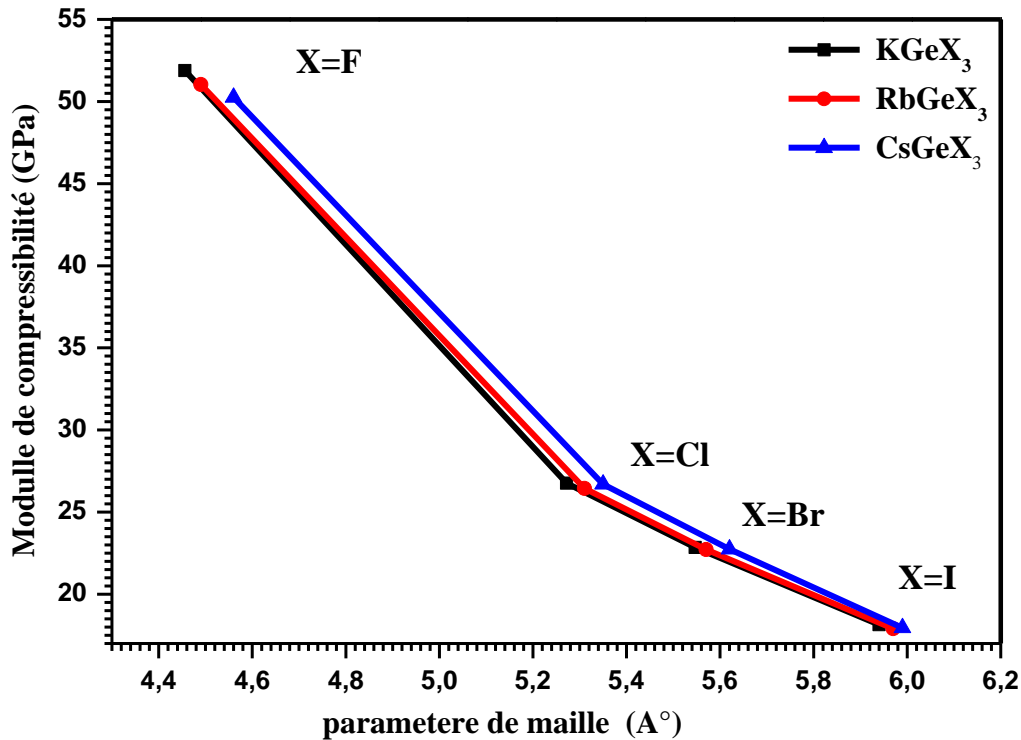


**Figure.III.5 :** variation du gap par rapport : **(a)** la modification du cation A ; **(b)** modification de l'halogène X.

Nous remarquons qu'une plus grande bande interdite est observée pour les composés contenant un atome d'halogène plus léger et un cation plus lourd.

### Chapitre. III : Résultats et discussions

Cette bande interdite diminue de F à I, en raison du nombre croissant d'électrons libres dans les bandes de conduction et de la vacance des états proches du niveau de Fermi. En raison de ces caractéristiques, la bande interdite de ces matériaux peut être facilement ajustée en modifiant les teneurs en halogène. En modifiant le cation A (de K en Cs), on observe une tendance opposée.

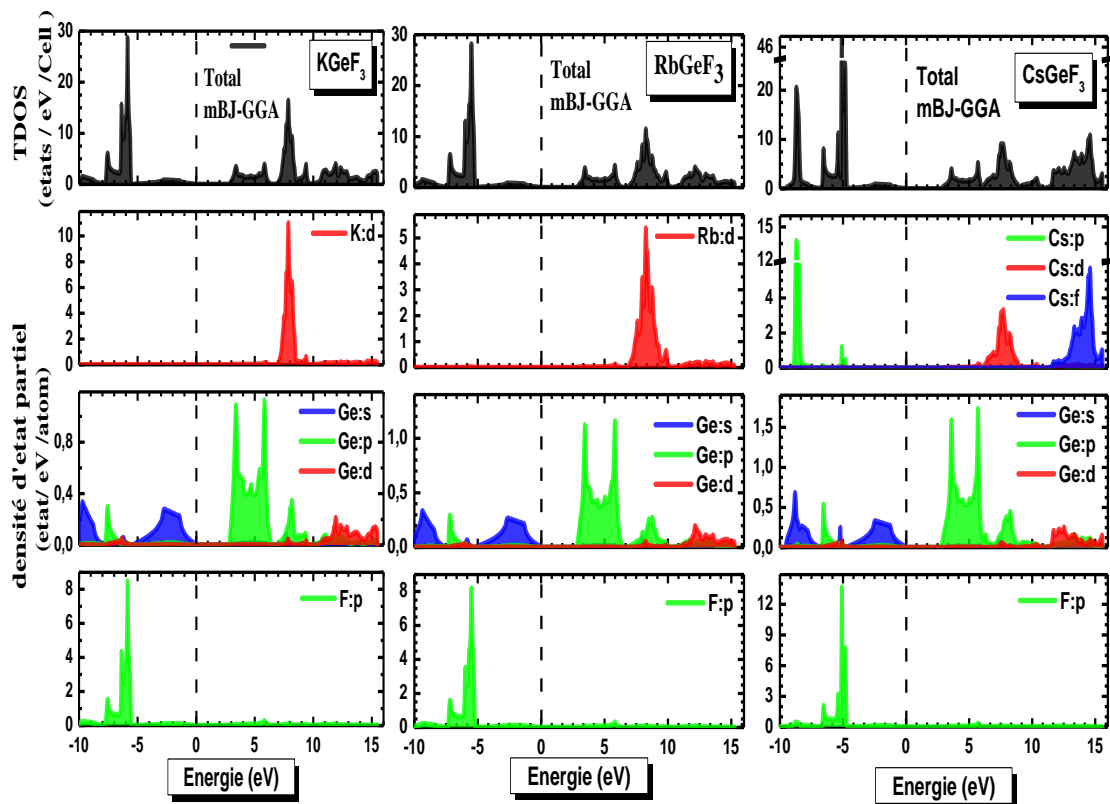


**Figure.III.6** : variation du module compressibilité en fonction du changement du cation A et de l'halogène X, pour les composés  $\text{AGeX}_3$  (A=K, Rb et Cs ; X= F, Cl, Br et I).

Le module de compressibilité diminue en changeant l'halogénure de F en I et de même en changeant le cation de K en Cs. Cela prédit l'augmentation de la rigidité de ces halides pérovskites devenant plus durs et moins compressibles en modifiant l'halogène de F en I dans  $\text{AGeX}_3$  ou en modifiant le cation A (de K en Cs). Une tendance similaire a été observée dans des travaux similaires pour des composés d'halides pérovskites[39, 44].

### III.4.2. Densité d'états (DOS)

La densité d'états (DOS) est l'une des grandeurs physiques importantes pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes. Les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour nos composés  $AGeX_3$  ( $A = K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X = F, Cl, Br$  et  $I$ ) sont calculés à l'équilibre avec la méthode mBJ-GGA.



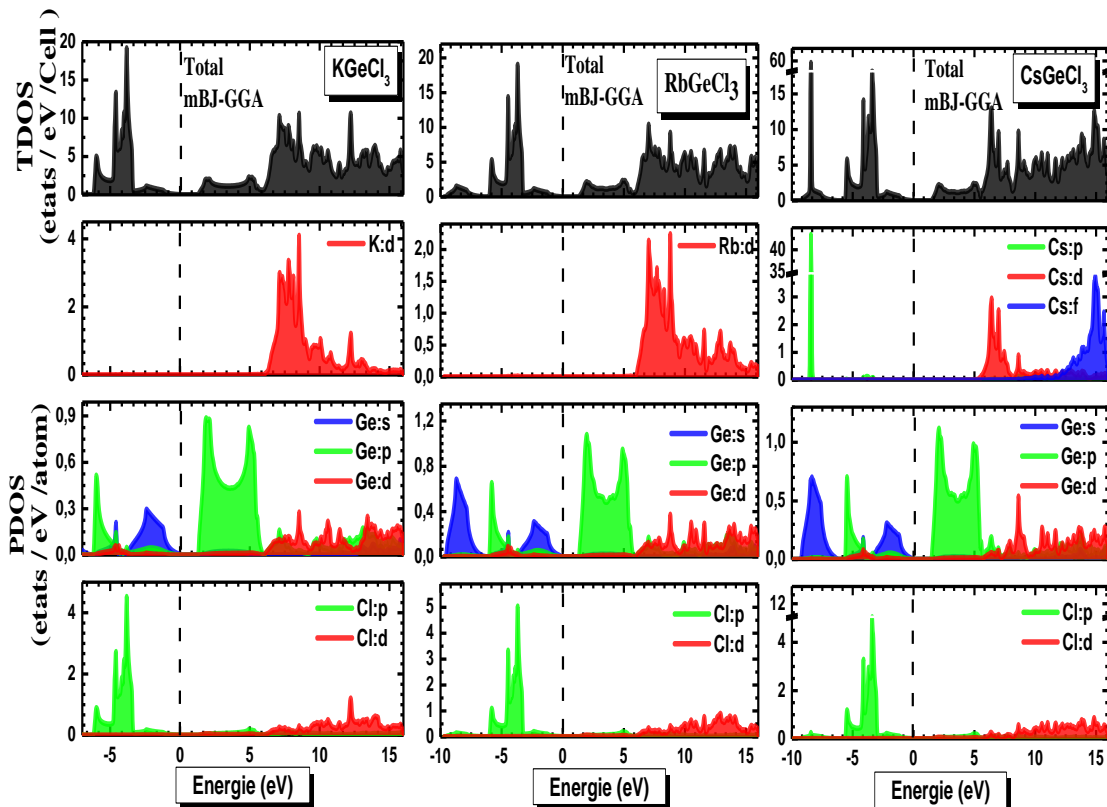
**Figure.III.7.a** : Densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) de  $AGeF_3$  ( $A = K, Rb$  et  $Cs$ ), calculées par l'approximation mBJ-GGA.

## Chapitre. III : Résultats et discussions

La figure.III.7.a, représente les tracés des courbes TDOS et PDOS obtenues par l'approximation mBJ des composés  $AGeF_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$ ) le niveau de fermi  $E_F$  étant pris comme référence des énergies des bandes. Les états électroniques sont regroupés comme suit :

La bande de valence avec une largeur d'environ 6.8eV est constituée d'un pic intense dû aux états p de l'atome F et qui est observé à la fenêtre énergétique [-7, -4] eV, faiblement mélangé à des états s et p de l'atome Ge. Cette hybridation s-p indique que la liaison Ge-F a un caractère covalent. L'absence de la contribution du potassium révèle le caractère ionique de la liaison A-F. Dans la bande de conduction, nous pouvons distinguer trois structures :

Une faible contribution des états p de l'atome Ge dans la fenêtre énergétique [3 ,6] eV, et une forte contribution des états d du cation A qui atteint sa valeur maximale au voisinage de la valeur +8eV qui est dominante. Une troisième contribution moins forte est due aux états d de Ge dans la fenêtre énergétique [11,14] eV. Les états s des atomes A ( $A=K, Rb$  et  $Cs$ ), Ge et F présentent une faible contribution qui peut être négligée par rapport aux autres contributions dans la bande de conduction. Donc le haut de la bande de valence de  $AGeF_3$  est dominé par les états s de Ge mélangé avec les états p de l'atome F, alors que le bas de la bande de conduction de  $AGeF_3$  est dominé par les états p de Ge mélangé avec les états d du cation A.

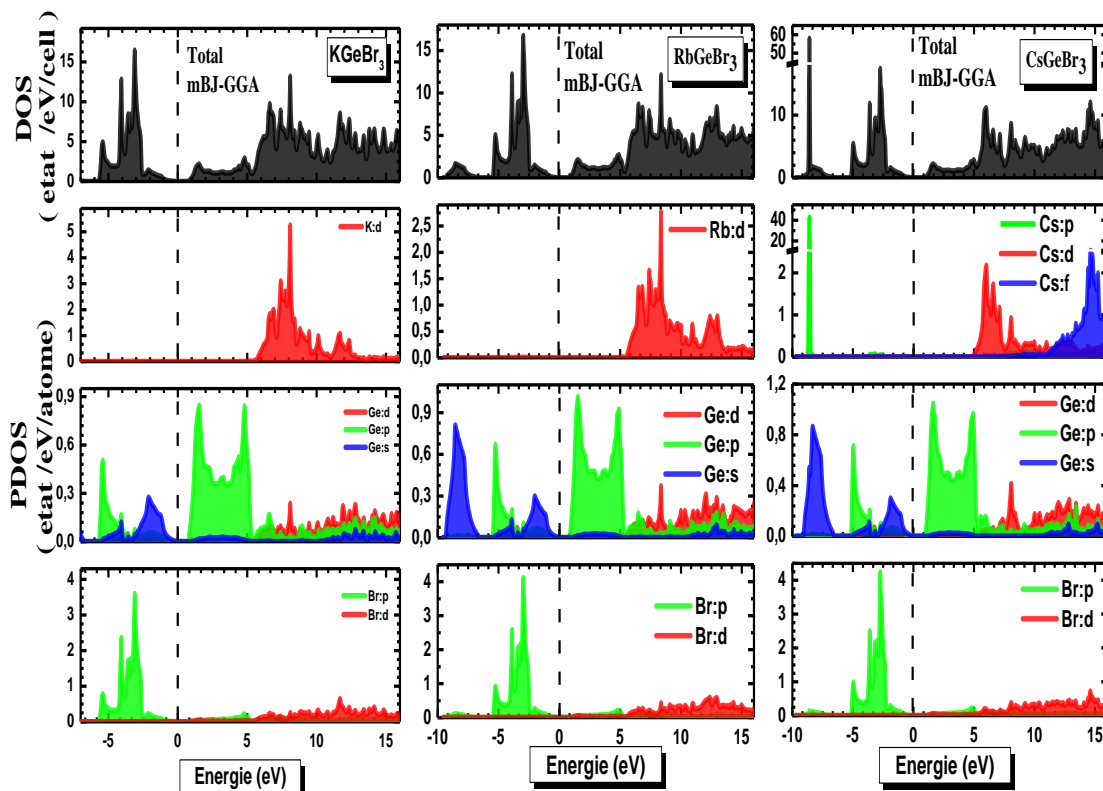


**Figure.III.7.b** : Densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) de  $AGeCl_3$  (  $A= K, Rb$  et  $Cs$ ), calculées par l'approximation mBJ-GGA.

Les états électroniques de la [figure.III.7.b](#), sont regroupés comme suit :

La bande de valence avec une largeur d'environ 5.8eV est constituée d'un pic intense dû aux états p de l'atome Cl qui est observé à la fenêtre énergétique [-2.5, -5.7] eV et est faiblement mélangé à des états s et p de l'atome Ge. Cette hybridation s-p indique que la liaison Ge-Cl a un caractère covalent. L'absence de la contribution du cation A révèle un caractère ionique de la liaison A - Cl. Dans la bande de conduction, nous pouvons distinguer trois structures :

Dans le bas de la bande de conduction une faible contribution des états p de l'atome Ge dans la fenêtre énergétique [1,6] eV, et une forte contribution des états d de du cation A ( $A= K, Rb$  et  $Cs$ ) dans la fenêtre énergétique [6,9] eV et qui atteint sa valeur maximale au voisinage de la valeur +8.5 eV qui est dominante. Une troisième contribution moins forte est due aux états d de Ge et d de Cl dans la fenêtre énergétique [12,14] eV. .Donc le haut de la bande de valence de  $KGeCl_3$  est dominé par les états s de l'atome Ge mélangé avec les états p de l'atome Cl. alors que le bas de la bande de conduction de  $AGeCl_3$  est dominé par les états d du cation A mélangé avec les états p de Ge.



**Figure.III.7.c :** Densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) de  $\text{AGeBr}_3$  ( $A = \text{K, Rb et Cs}$ ), calculées par l'approximation mBJ-GGA.

La [figure.III.7.c](#) représente les tracés des courbes TDOS et PDOS obtenues par l'approximation mBJ du composé  $\text{AGeBr}_3$  ( $A = \text{K, Rb et Cs}$ ). De même que pour les deux précédents cas, nous remarquons dans la bande de valence qui a une largeur d'environ 4.8 eV une forte contribution des orbitales p d'halogène Br dans l'intervalle [-5, -2.5] eV qui atteint sa valeur maximale à -3 eV, faiblement mélangée avec les états s et p de l'atome Ge dans le haut de la bande de valence. L'hybridation s-p indique la présence d'une liaison covalente entre Ge et Br. L'absence de la contribution du cation A, révèle un aspect ionique de la liaison A-Br.

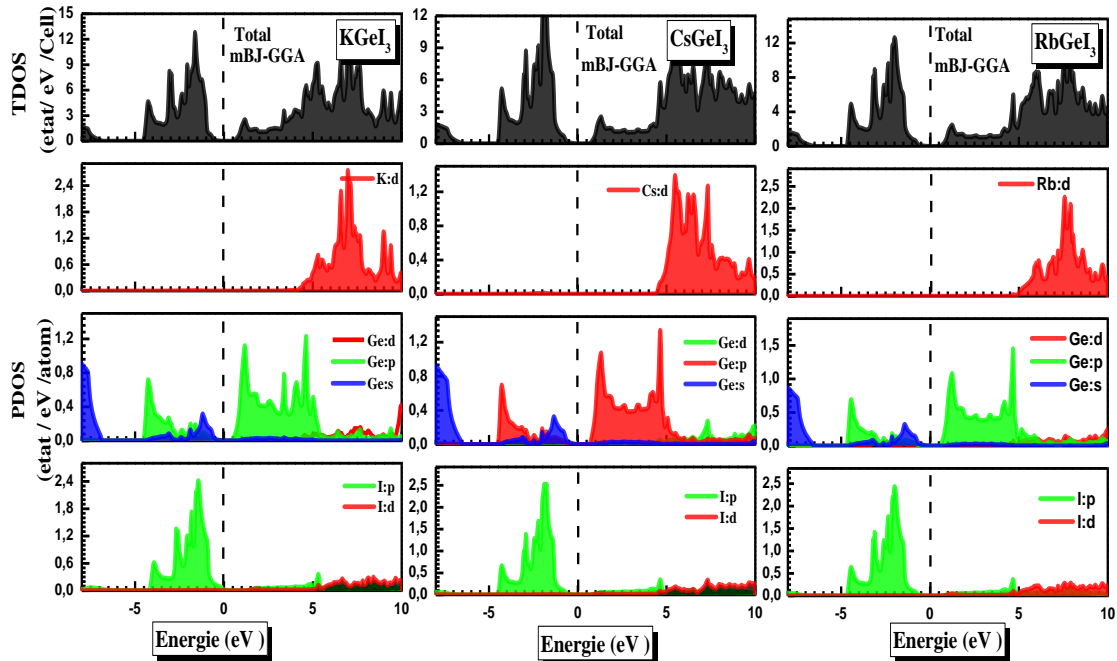
Dans la bande de conduction nous distinguons trois structures :

Au bas de la bande de conduction dans l'intervalle énergétique [+1, +5] eV une contribution modérée des orbitales p de Ge. La deuxième forte contribution est la contribution des états d du cation A ( $A = \text{K, Rb et Cs}$ ), qui atteint sa valeur maximale au voisinage de la valeur +8 eV qui est dominante.

La troisième contribution est la faible contribution des orbitales d des atomes A ( $A = \text{K, Rb et Cs}$ ), Ge et Br dans l'intervalle énergétique [+12, +16] eV de la bande de conduction.

## Chapitre. III : Résultats et discussions

Donc le haut de la bande de valence de  $\text{AGeBr}_3$  est dominé par les états s de Ge mélangé avec les états p de l'atome Br. alors que le bas de la bande de conduction de  $\text{AGeBr}_3$  est dominé par les états d du cation A mélangé avec les états p de Br.



**Figure.III.7.d** : Densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) de  $\text{AGeI}_3$  ( $A=\text{K, Rb et Cs}$ ), calculé par mBj-GGA.

La [figure.III.7.d](#) représente les tracés des courbes TDOS et PDOS obtenues par les approximations GGA et mbj du composé  $\text{AGeI}_3$  ( $A=\text{K, Rb et Cs}$ ).

Nous constatons toujours la forte contribution des orbitales p d'atome I dans l'intervalle  $[-4,-1]$  eV et qui atteint sa valeur maximale a -2 eV, faiblement mélangé avec les états S et P de l'atome Ge dans la bande de valence ayant une largeur de 4.5eV. l'hybridation s-p indique la présence d'une liaison covalente entre Ge et I. l'absence de la contribution du cation A( $A=\text{K, Rb et Cs}$ ), révèle un aspect ionique de la liaison A-I.

Dans la bande de conduction nous distinguons dans ce cas aussi trois structures :

Au bas de la bande de conduction dans l'intervalle énergétique  $[0.5, 5]$  eV une contribution modérée des orbitale p de Ge .La deuxième forte contribution est la contribution des états d du cation A, qui atteint sa valeur maximale au voisinage de 7eV qui est dominante.

La troisième contribution est la faible contribution des orbitales d des atome A( $A=\text{K, Rb et Cs}$ ),Ge et I dans l'intervalle énergétique  $[11,17]$ eV de la bande de conduction. Donc le

## Chapitre. III : Résultats et discussions

haut de la bande de valence de  $\text{AGeI}_3$  est dominé par les états p de l'atome I, faiblement mélangé avec les états s et p de Ge. Alors que le bas de la bande de conduction de  $\text{AGeI}_3$  est dominé par les états d du cation A, mélangé avec les états p de Ge.

### Conclusion

Les structures électroniques des halides pérovskites cubiques  $\text{AGeX}_3$  ( $A=\text{K, Rb et Cs}$  ;  $X=\text{F, Cl, Br et I}$ ) présentent des caractéristiques communes

- ✓ en changeant l'halogène de F à I, les bandes de valence et de conduction sont déplacées vers le niveau de Fermi
- ✓ en changeant le cation de K à Cs les bandes de conduction s'éloignent du niveau de Fermi ce qui augmente la valeur du gap
- ✓ La bande interdite est directe dans la direction  $\Gamma-R$
- ✓ la largeur de la bande interdite est peu différente, et elle diminue par rapport au nombre des électrons (voir aussi [tableau.III.4](#))
- ✓ le haut de la bande de valence est dû essentiellement aux états p d'halogène (F, Cl, Br, I)
- ✓ le bas de la bande de conduction résulte principalement des états d de l'atome A ( $A=\text{K, Rb et Cs}$ ) faiblement mélangé avec les états p de Ge.
- ✓ la liaison Ge-X ( $X=\text{F, Cl, Br et I}$ ) est covalente; La nature covalente de l'hydrate de Germanium s'affaiblit et la nature ionique augmente légèrement à mesure que nous passons de F à I dans  $\text{AGeX}_3$
- ✓ la liaison A-X ( $A=\text{K, Rb et Cs}$ ;  $X=\text{F, Cl, Br et I}$ ) est ionique. et cette nature ionique augmente à mesure que nous passons de F à I

### III.4.2 Densité de charge

Après l'étude structurale il est important de donner une description de la structure électronique qui rende compte de la différence de la nature de la liaison chimique entre nos différents composés. Il faut donc opter pour une technique qui donne accès à la distribution de charge électronique. La densité de charge est un outil complémentaire pour parvenir à une bonne compréhension de la structure électronique du système étudié.

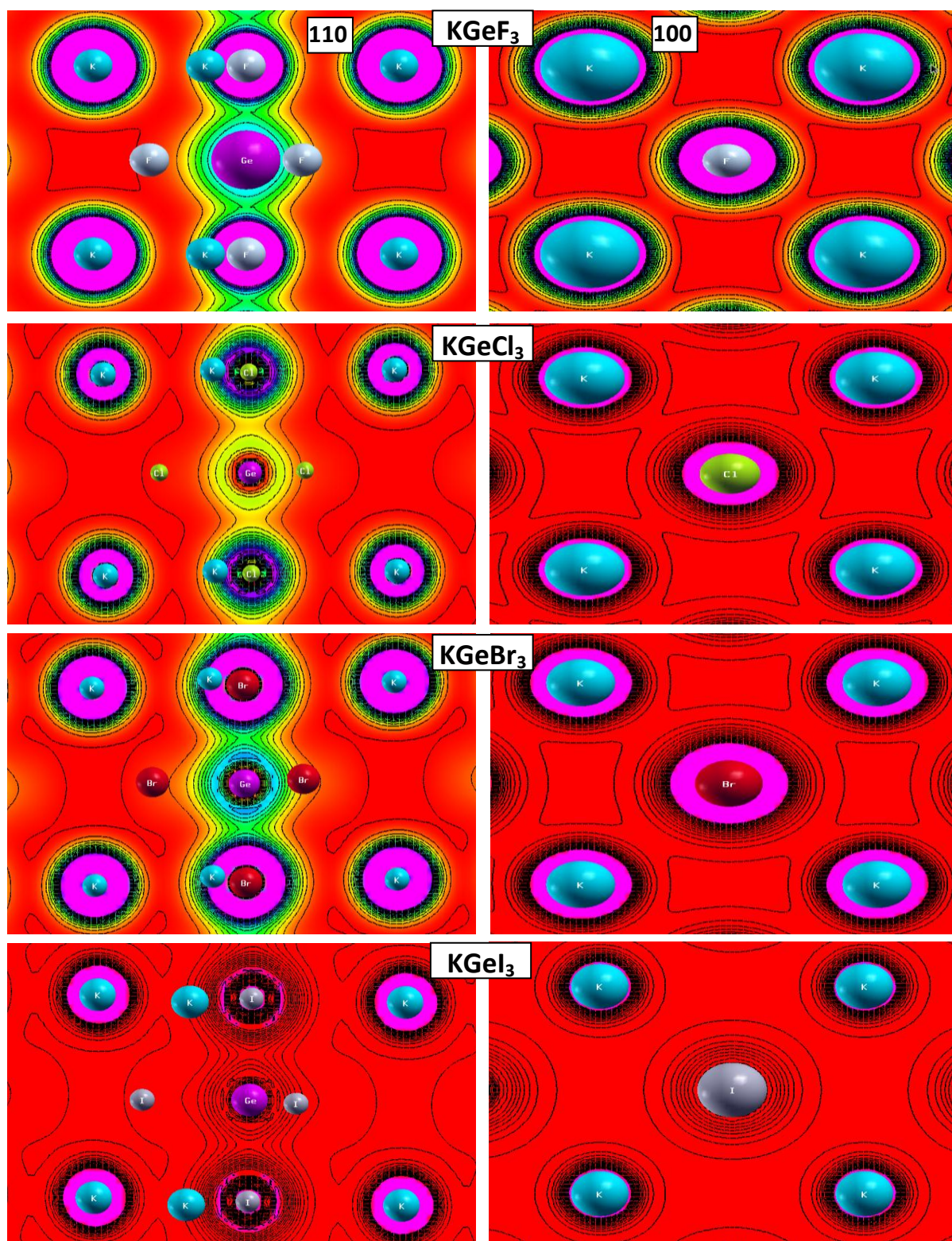


Figure III.8.a : La densité de charge électronique des  $\text{KGeX}_3$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}; \text{Br}$  et  $\text{I}$ ) dans le plan (110) et (100).

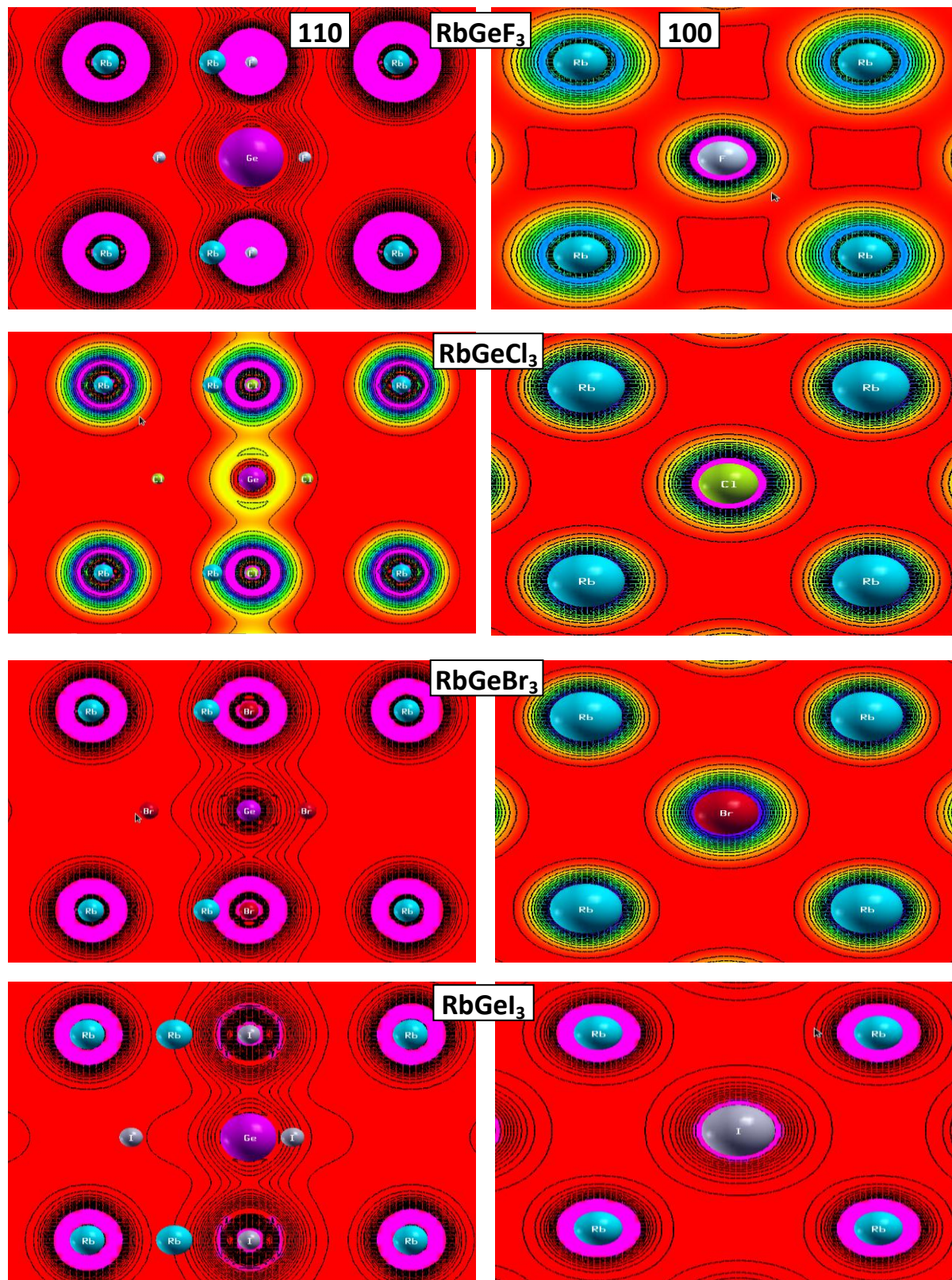


Figure.III.8.b : La densité de charge électronique des RbGeX<sub>3</sub> (X=F, Cl, Br et I) dans le plan (110) et (100).

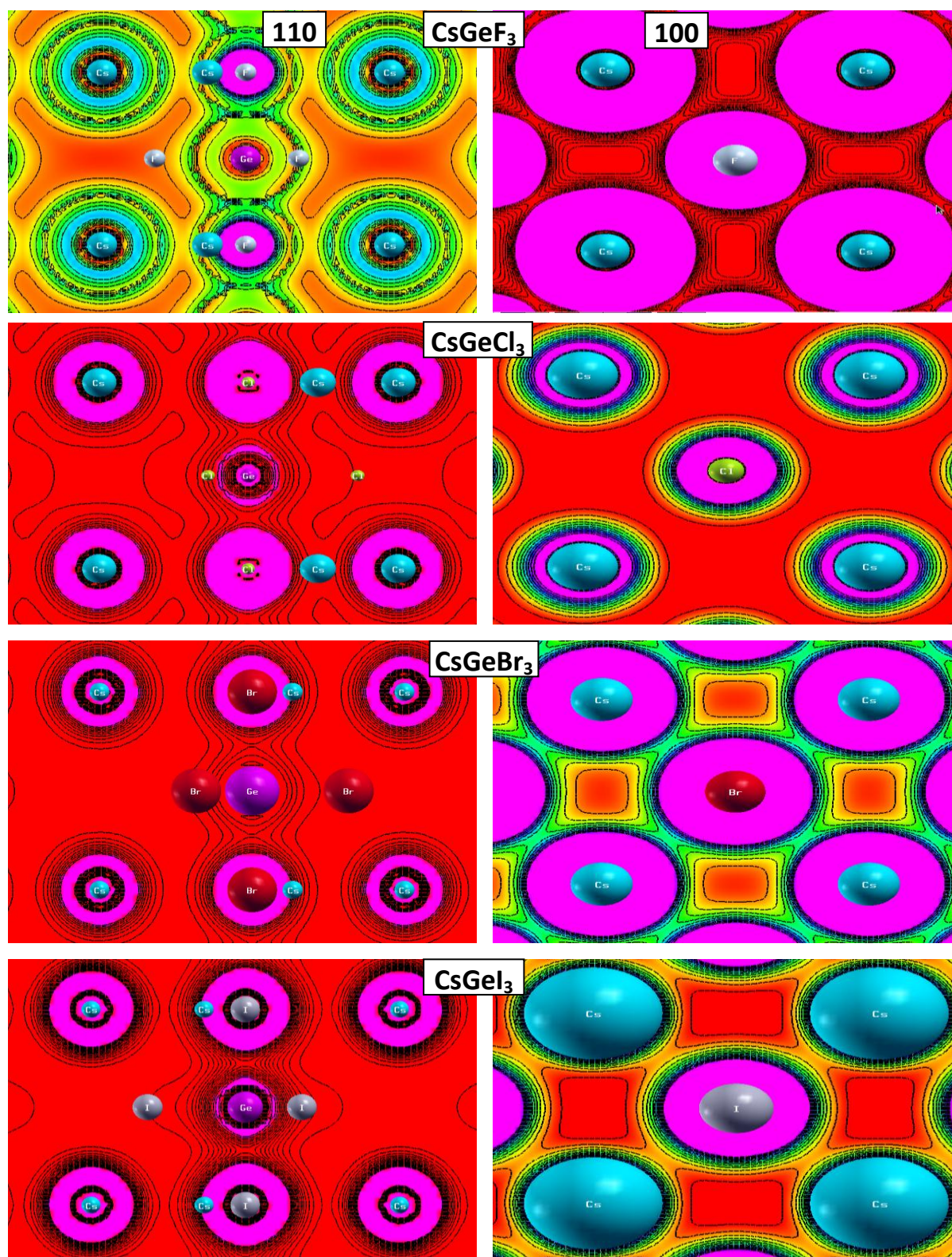


Figure.III.8.c : La densité de charge électronique des CsGeX<sub>3</sub> (X=F, Cl , Br et I) dans le plan (110) et (100).

### Chapitre. III : Résultats et discussions

Les figures.III.8.a, b et c présentent les distributions de charges le long des deux plans principaux (110) et (100), pour nos composés  $KGeX_3$ ,  $RbGeX_3$  et  $CsGeX_3$ . Ces deux plans nous permettent d'envisager la liaison entre Ge et X dans le plan 110, et la liaison A et X dans le plan 100. le tracé de la densité de charge électronique des composé  $KGeX_3$ ,  $RbGeX_3$  et  $CsGeX_3$  ( $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ) dans le plan (110) nous permet d'observer qu'il y a une interaction entre les charges de Ge et X ( $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ) en raison de l'hybridation entre les orbitales p de Ge et les orbitales p du halogène X. La charge se produit des atomes de Germanium au Halogènes, car ces derniers sont plus électronégatifs ce qui indique qu'il y a une liaison covalente entre Ge et l'halogène X. Les atomes A ( $A=K, Rb$  et  $Cs$ ) et Ge ont plus d'électrons de cœur d'où une densité de charge totale plus élevée près de la position du noyau. Tandis que les halogènes X ( $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) sont plus étendus avec le grand nombre d'électron de valence. D'autre part, sur le plan (100) on peut observer la distribution de charges quasi-sphérique autour des halogènes X et les atomes du cation A ( $A=K, Rb$  et  $Cs$ ) .Par conséquent, on peut conclure que la liaison entre X et A( $A=K, Rb$  et  $Cs$ ) est principalement ionique. Alors, à partir de tous ce qui précède, on peut déduire que les liaisons de  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) se caractérisent par une mixture ionique-covalente.

### III.5 Propriétés Optiques

Dans la physique de l'état solide, il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. C'est à dire les propriétés dues à l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable.

Pour d'écrire la propagation des ondes électromagnétiques dans la matière il est nécessaire de passer par les équations de Maxwell, en présence de sources de rayonnement :

- loi de Maxwell-Faraday :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad III.4$$

- loi de Maxwell-Ampère :

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad III.5$$

- loi de Gauss (électricité) :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad III.6$$

-loi de Gauss (magnétisme) :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad III.7$$

Avec  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  sont les champs électrique et magnétique,  $\vec{D}$  et  $\vec{H}$  sont les inductions électrique et magnétique.  $\rho$  et  $\vec{j}$  sont respectivement les densités de charge et de courant présentes dans le matériau.

#### III.5.1. La fonction diélectrique

Toutes les grandeurs et propriétés optiques sont basées sur la fonction diélectrique, cette fonction traduit la réponse des électrons d'un solide a un rayonnement électromagnétique. Cette réponse peut être d'écrite par la fonction complexe  $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ , qui relie le vecteur champ électrique  $\vec{E}$  et l'induction électrique  $\vec{D}$  dans le solide.

$$\vec{D}(k, \omega) = \varepsilon(k, \omega) \cdot \vec{E}(k, \omega) \quad III.8$$

$\varepsilon(\omega)$  est la fonction diélectrique complexe ,qui s'écrit sous la forme [45, 46]:

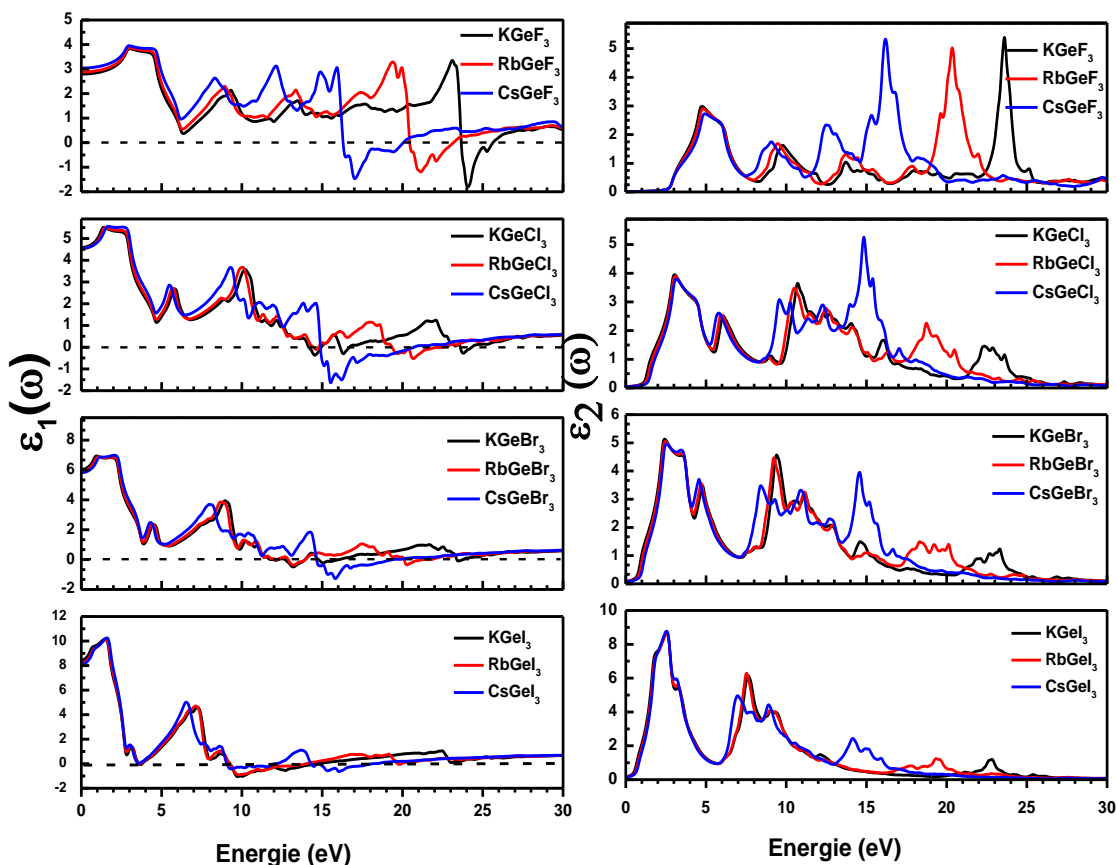
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad III.9$$

$\varepsilon_1(\omega)$  est la partie réelle, elle traduit l'absorption du matériau, et la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  est liée à la polarisation du milieu.

## Chapitre. III : Résultats et discussions

Dans cette partie nous allons traiter les propriétés optiques de  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ) à travers l'étude de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique.

Les calculs que nous avons effectués sur nos composés  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ) pour déterminer les propriétés optiques, sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA). La modification introduite par Becke et Johnson sur le potentiel d'échange et corrélation (mBJ), a été appliquée sur l'approximation GGA. Nous avons calculé les variations, entre 0 et 30 eV, de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique. Les résultats obtenus sont illustrés dans la [figure.III.9](#).



**Figure.III.9** : Partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique des pérovskites cubiques  $AGeX_3$  ( $A= K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F, Cl, Br, I$ ) calculé par mBJ-GGA.

## Chapitre. III : Résultats et discussions

La partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$ , pour nos composés, commence à partir de la fréquence zéro et augmente jusqu'à sa valeur maximale, puis diminue. La modification d'halogène affecte la valeur de  $\epsilon_1(0)$ , de manière que cette valeur augmente en passant de F à I. Par contre la modification du cation A n'a pas d'effet sur la valeur de  $\epsilon_1(0)$ . Dans certaines plages d'énergie, elle devient négative. Dans ces plages d'énergie, le faisceau de photons incident est complètement atténué dans le milieu optique. Les valeurs d'énergie pour lequel, la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  devient négative ou nulle, sont regroupé dans le [tableau.III.5](#). Notons que dans ces intervalles énergétiques ces matériaux ont un aspect métallique[47].

	$\epsilon_1 \leq 0$	$\epsilon_1 max$	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$
KGeF <sub>3</sub>	23.69--25.62	3.83	2.80	1.67	0.063
KGeCl <sub>3</sub>	14.16--14.95	5.51	4.59	2.14	0.132
	16.12--16.69				
	23.61--24.32				
KGeBr <sub>3</sub>	11.99--12.23	6.94	6.04	2.46	0.178
	12.72--13.92				
KGeI <sub>3</sub>	9.27--14.63	10.17	8.45	2.91	0.238
RbGeF <sub>3</sub>	20.48--23.14	3.87	2.88	1.70	0.068
RbGeCl <sub>3</sub>	14.46--14.76	5.50	4.54	2.13	0.130
	19.36--22.41				
RbGeBr <sub>3</sub>	12.92--13.95	6.88	5.92	2.43	0.174
	20.12--21.29				
RbGeI <sub>3</sub>	12.91--12.95	10.11	8.21	2.86	0.233
	20.12--21.30				
CsGeF <sub>3</sub>	16.31--20.04	3.95	3.04	1.74	0.073
CsGeCl <sub>3</sub>	14.90--20.69	5.55	4.54	2.13	0.130
CsGeBr <sub>3</sub>	14.63--19.36	6.99	5.83	2.41	0.171
CsGeI <sub>3</sub>	14.65--19.36	10.25	8.11	2.85	0.231

**Tableau.III.5** : Les valeurs d'énergie pour lesquelles  $\epsilon_1 \leq 0$ ,  $\epsilon_1 max$ ,  $\epsilon_1(0)$  et  $n(0)$ , calculés pour les composé AGeX<sub>3</sub> (A=K, Rb et Cs ; X=F, Cl, Br et I).

## Chapitre. III : Résultats et discussions

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie est représentée par la [figure.III.9](#) pour nos composés  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ). En comparant les différents spectres, nous remarquons que les points critiques (apparition) dans les spectres des différentes structures sont déplacés vers une énergie plus faible en passant de F à I, par contre la modification du cation A n'as pas d'effet sur la valeur de  $\varepsilon_2(0)$ . Les spectres de la fonction diélectrique imaginaire pour les composés  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ) sont composés de plusieurs pics qui devraient être identifiés par la densité des états électronique totale et partielle dans les [figures.III.7](#). Généralement ces pics correspondent à la transition des électrons p d'halogène X ( $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ) dans la bande de valence aux états p de Ge et d du cation A ( $A= K, Rb$  et  $Cs$ ) innocupés dans la bande de conduction.

### III.5.2. L'indice de Réfraction

Une autre grandeur complexe liée à  $\varepsilon(\omega)$  est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice de réfraction complexe. Le lien existant entre la fonction diélectrique et l'indice complexe de réfraction est déterminé à travers les relations de Kramer-Kronig [48], qui est égale à :

$$\varepsilon(\omega) = N^2 \quad III. 10$$

L'indice de réfraction complexe  $N(\omega)$  est une quantité complexe [49] :

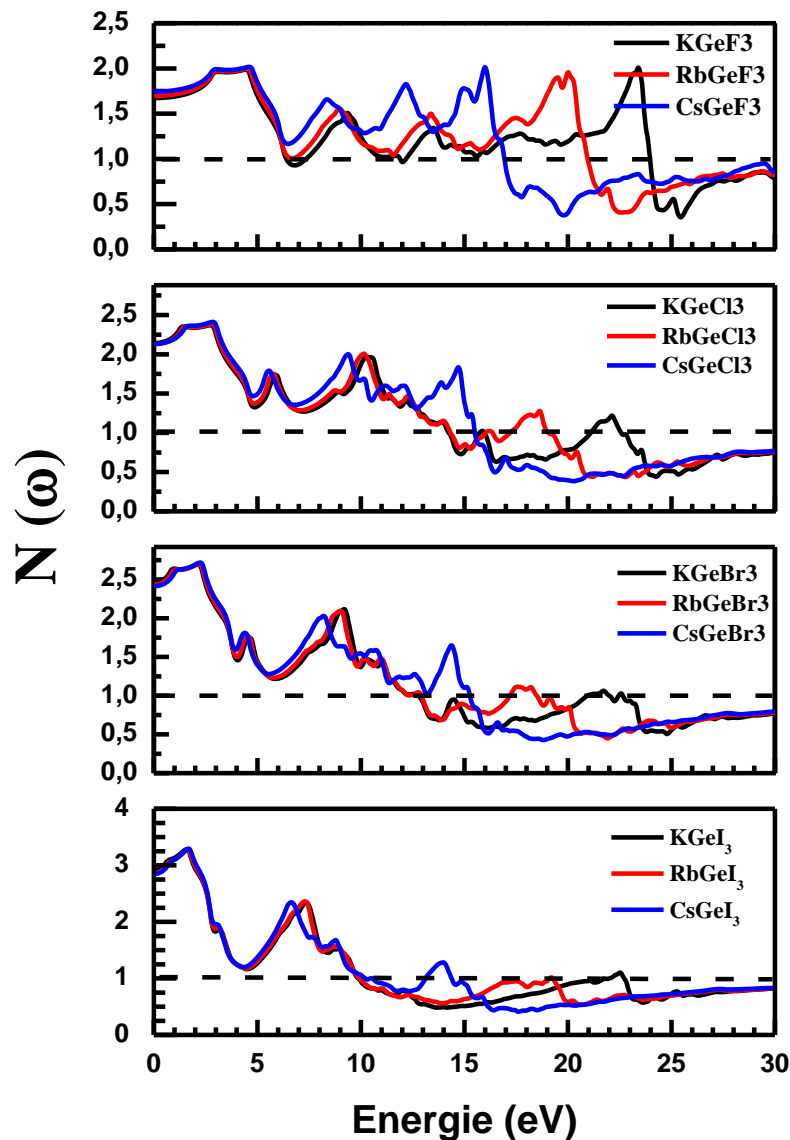
$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad III. 11$$

$n(\omega)$  est la partie réelle de l'indice de réfraction complexe (indice de réfraction),  $ik(\omega)$  est la partie imaginaire de l'indice de réfraction (le coefficient d'extinction) de la matière, qui peut être calculée selon les relations[50, 51].

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

$$k(\omega) = \left( \left[ \{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)\}^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \right) / \sqrt{2} \quad III. 13$$

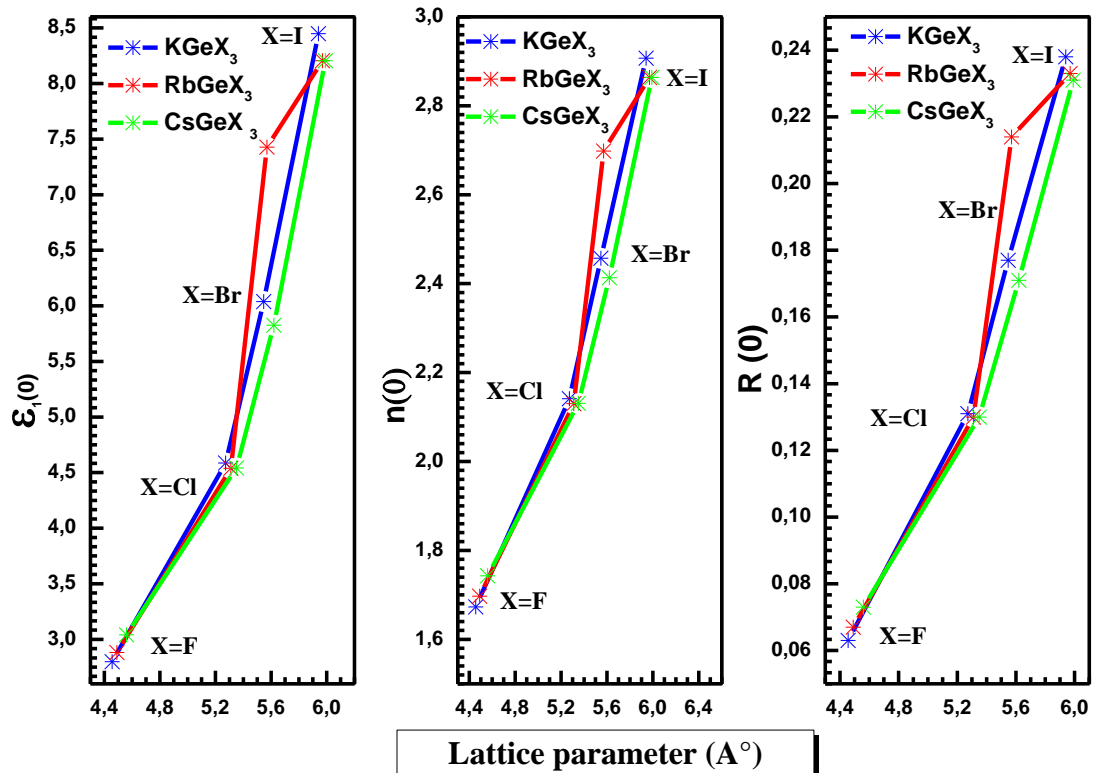
Les résultats obtenus sont illustrés dans la [figure.III.10.a](#)



**Figure.III.10.a** : La variation de l'indice de réfraction  $N(\omega)$  des halides pérovskites  $AGeX_3$  (  $A= K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F, Cl, Br$  et  $I$  ) calculé par mBJ-GGA.

La connaissance de l'indice de réfraction d'un matériau optique est importante pour prévoir son utilisation dans des dispositifs optiques tels que les cellules solaires et les détecteurs à différents usages. Les données présentées dans le [tableau.III.5](#) concernant les valeurs statiques, montrent que le  $n(0)$  calculé augmente en passant de F à I. Pour bien mettre en évidence ces résultats nous les avons illustrés dans la [figure.III.10.b](#). Les indices de réfraction des composés étudiés augmentent progressivement et atteignent des valeurs maximales, puis commencent à diminuer en deçà de la valeur maximale et se

situent en dessous de l'unité dans certaines gammes d'énergie. L'indice de réfraction inférieur à l'unité ( $V_g=c/n$ ) montre que la vitesse du rayonnement incident est supérieure à la vitesse de la lumière dans le vide ( $c$ ). Cela signifie que la vitesse de groupe se transforme en domaine négatif et la nature du milieu change de linéaire à non linéaire. En d'autres termes, le matériau devient super lumineux[52, 53].



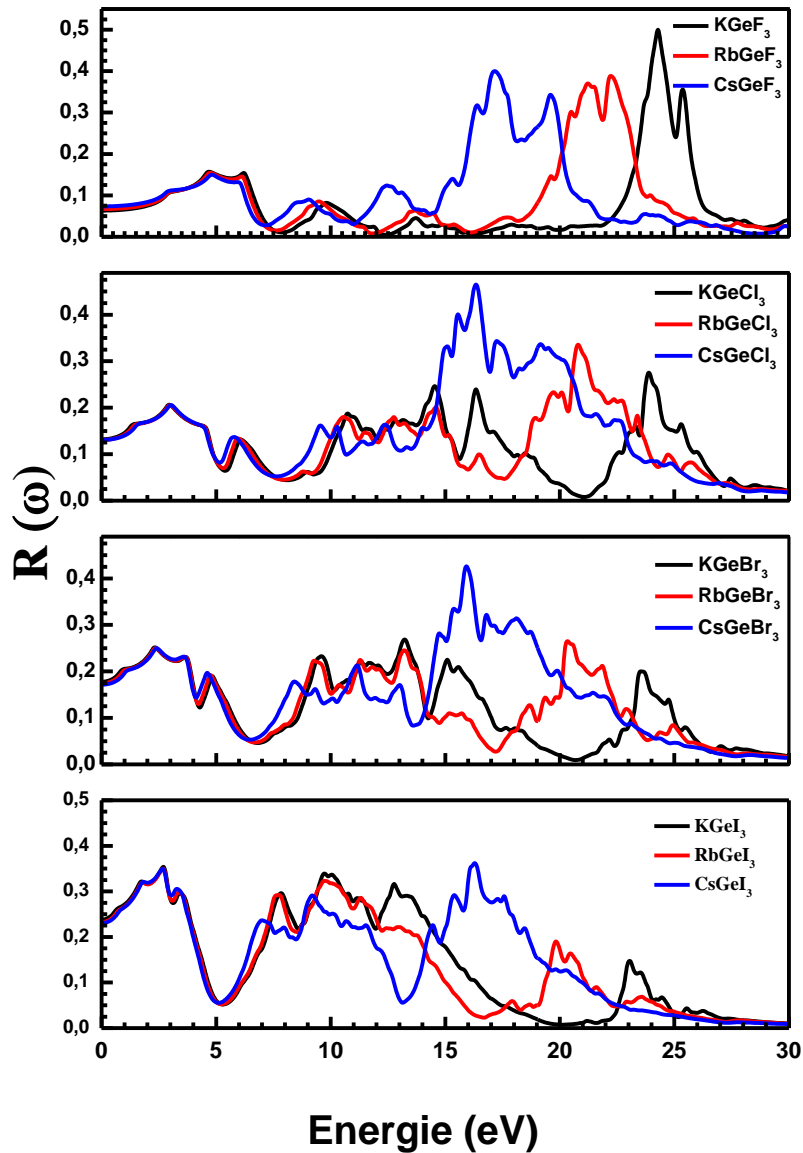
**Figure.III.10.b :** variation de La fonction diélectrique statique  $\epsilon_1(0)$ ,  $R(0)$  et l'indice de réfraction statique  $n(0)$ , en fonction de la modification d'halogène, pour les composé  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ).

### III.5.3. La réflectivité

Autre grandeur optique très intéressante qui peut être déduite de l'indice complexe, c'est le coefficient de réflexion  $R(\omega)$ [54], car il caractérise la puissance réfléchie à l'interface du solide, et est fonction de l'indice de réfraction.

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad III. 14$$

Ce paramètre important caractérise la partie d'énergie réfléchie à l'interface du solide. Les résultats obtenus sont illustré dans la [figure.III.11](#).



**Figure.III.11** : Réflectivité  $R(\omega)$  des halides pérovskites  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ), calculée par mBJ-GGA.

La figure.III.11, représente la réflectivité  $R(\omega)$  des halides pérovskites  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F, Cl, Br, I$ ) calculée par mBJ-GGA. On note que la valeur de  $R(0)$  augmente également avec le changement d'halogène de F à I, par contre il est indépendant du changement du cation A. La réflectivité est maximale lorsque  $\epsilon_1 \leq 0$ . Pour les valeurs négatives de  $\epsilon_1(\omega)$ , le matériau présente un aspect métallique [55]. La réflectivité augmente avec la métallicité d'un composé. Il est clair par les spectres de réflectivité, ces composés montrent une réflexion élevée dans les énergies supérieures à 15eV ce qui correspond au rayonnement ultraviolet. La plus grande réflectivité est enregistrée pour KGeF<sub>3</sub> avec une valeur de 50% à l'énergie 24.29eV et CsGeCl<sub>3</sub> a une réflexion maximale de

## Chapitre. III : Résultats et discussions

46.5% à l'énergie 16.34eV. Dans le domaine visible, les iodo-pérovskites ont une réflectivité plus élevée par rapport aux autres composés étudiés. Les valeurs enregistrées sont : 35.39%, 35% et 34.95% pour KGeI<sub>3</sub>, RbGeI<sub>3</sub> et CsGeI<sub>3</sub> respectivement à l'énergie 2.7eV ce qui correspond au rayonnement bleu (460 nm). Nous avons déterminé les valeurs statiques de l'indice de réfraction  $n(0)$  pour ( $\omega=0$ ) de ces composés à partir de la [figure.III.10.a](#), ces valeurs peuvent être aussi calculées à partir de la relation :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon(0)} \quad III. 15$$

Nous avons déterminé les valeurs statiques de la fonction diélectrique réelle  $\varepsilon_1(0)$  de la [figure.III.9](#). Les résultats obtenus sont regroupés dans le [tableau.III.5](#). D'après ce tableau et la [Figure.III.10.b](#), nous pouvons constater que :

- $\varepsilon_1(0)$  augmente en passant de F à I. Ceci montre une relation inverse entre le gap (bande interdite) et  $\varepsilon_1(0)$ .
- On remarque d'après les résultats du [tableau.III.5](#), que  $n(0)$  aussi s'accroît avec le changement d'halogène en passant de F à I, et également varie inversement avec le gap.
- Les valeurs de  $\varepsilon_1(0)$  du [tableau.III.5](#), correspondent aux valeurs des gaps calculés à partir de la structure de bande.

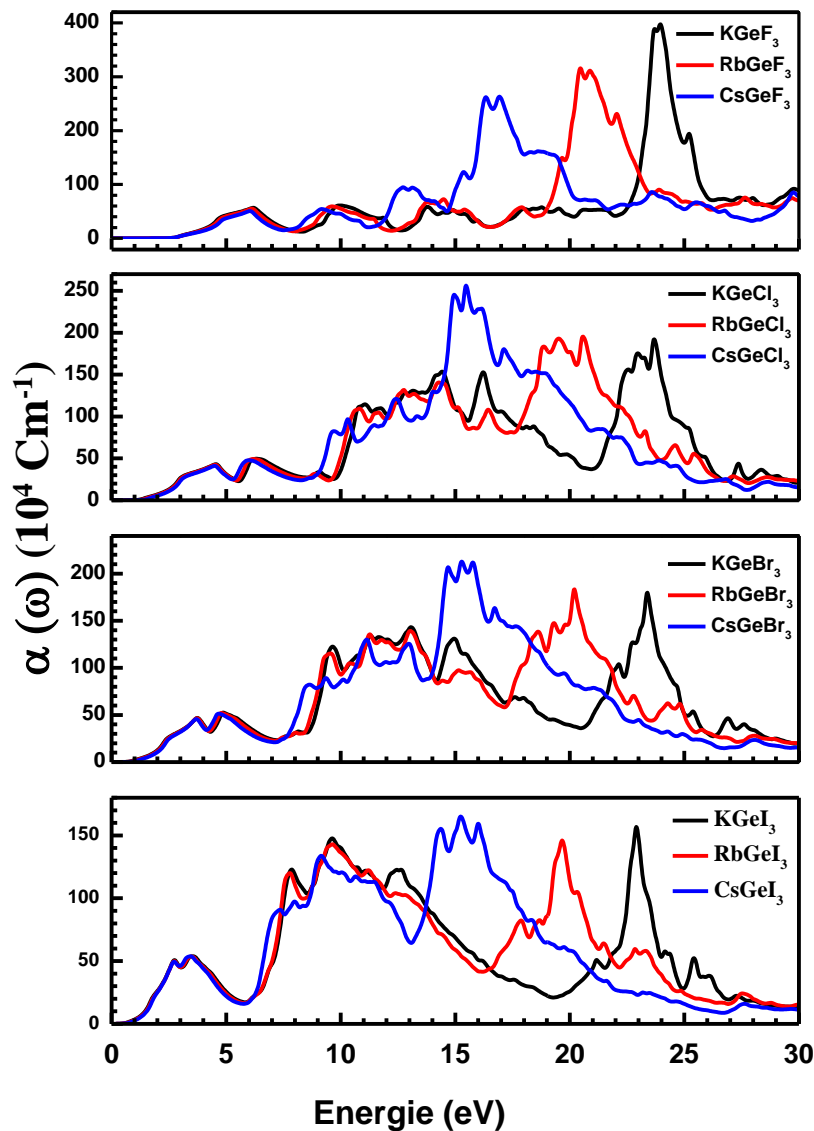
Les valeurs maximales des indices de réfraction s'accroissent avec le changement d'halogène en passant de F à I

### III.5.4. le coefficient d'absorption optique

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  est également un paramètre important pour caractériser la partie de l'énergie absorbée à l'interface du solide, la relation entre  $R(\omega)$ ,  $\alpha(\omega)$  étant la suivante:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi \omega}{c} \sqrt{\frac{-Re(\omega) + |\varepsilon|}{2}} \quad III. 15$$

Les résultats obtenus sont illustrés dans la [figure.III.12](#)



**Figure.III.12 :** Coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  des halides pérovskites  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$ ;  $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) calculée par mBJ-GGA.

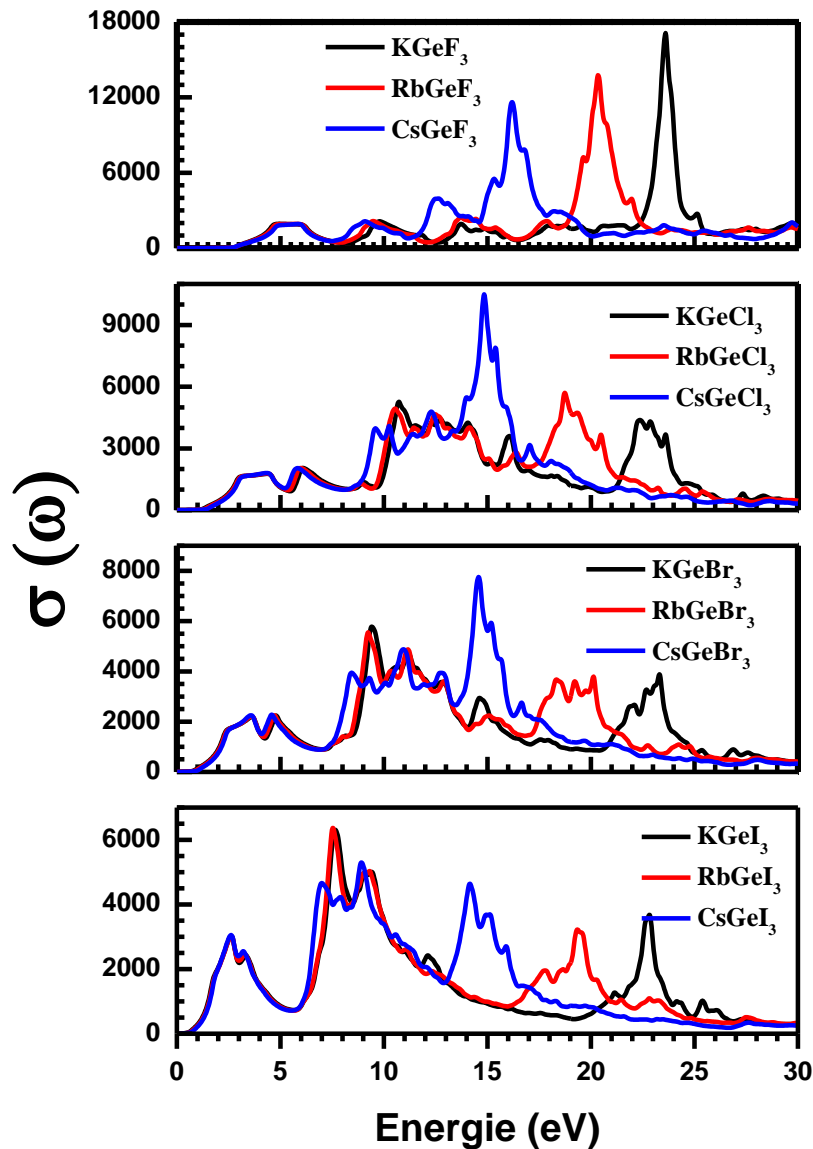
La [figure.III.12](#), montre que l'absorption optique pour nos composés commence autour des valeurs qui correspondent aux gaps des matériaux et augmente pour atteindre sa valeur maximale, puis diminue avec des petites variations. La large gamme d'absorption qui correspond à des valeurs d'énergie du visible à l'ultraviolet montre l'utilité de ces composés pour divers appareils optiques et optoélectroniques fonctionnant dans cette gamme d'énergie comme les cellules solaires ou les cellules photovoltaïques.

### III.5.5. La Conductivité optique:

La conductivité optique qui est une grandeur complexe peut être donnée par l'expression suivante :

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \varepsilon(\omega) \quad III.11$$

La conduction d'électrons est due à un champ électromagnétique appliqué et se caractérise par une conductivité optique.



**Figure.III.13:** Les spectres de la conductivité optique des halides pérovskites  $AGeX_3$  ( $A=K$ ,  $Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  et  $I$ ) calculés par GGA et mBJ.

## Chapitre. III : Résultats et discussions

La figure.III.13, montre que la conductivité optique pour nos composés commence autour des valeurs correspondant au gap des matériaux. Après ces points,  $\sigma(\omega)$  augmente et atteint sa valeur maximale, puis diminue avec de petites variations. La valeur la plus élevée de la conductivité optique est celle des fluoro-perovskites  $\text{AGeF}_3$  ( $A=\text{K, Rb et Cs}$ ) par rapport aux autres composés dans la gamme énergétique 15eV-25eV. La variation d'halogène déplace les valeurs maximales de la conductivité vers des énergies plus basses, tandis que la variation du cation A dépend aussi de la nature de l'halogène :

- pour les fluoro-perovskites le cation A, déplace les pics vers des énergies plus basses en passant de K ver Cs.
- pour les chloro-perovskites et les bromo-perovskites,  $\text{CsGeCl}_3$  a la valeur la plus élevée de la conductivité.
- Pour les iodo-perovskites,  $\text{RbGeI}_3$  domine légèrement  $\text{KGeI}_3$ , dans la valeur maximale qui se situe dans le domaine de l'ultraviolet.

### III.6 Propriétés Élastiques

Les propriétés élastiques d'un matériau jouent un rôle important puisqu'elles fournissent des informations utiles sur le comportement mécanique et dynamique des cristaux et le caractère d'anisotropie, ainsi que la rigidité des matériaux.

Vu que les composés étudiés ont une symétrie cubique, nous allons calculer seulement trois paramètres élastiques indépendants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  pour caractériser complètement les propriétés mécaniques. Les constantes élastiques d'un cristal cubique peuvent être divisées en deux classes. Le module de rigidité B qui peut être déterminé en utilisant l'équation d'état de Murnaghan[56], et les deux modules de cisaillement qui exigent la connaissance de la dérivée de l'énergie en fonction de la contrainte du réseau [57].

Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW implémentée dans le code de calcul Wien2k pour étudier les propriétés mécaniques des composés  $\text{AGeX}_3$  ( $A= \text{K, Rb et X= F,Cl, Br et I}$ )[58]. Les constantes élastiques sont positives et satisfont les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques [59]:

$$(C_{11} - C_{12}) > 0 ; (C_{11} + 2C_{12}) > 0 ; C_{11} > 0 ; C_{44} > 0.$$

Le module de compressibilité (B) satisfait la condition  $C_{12} < B < C_{11}$ , donc nos composés sont considérés comme stables. Les résultats obtenus concernant les constantes élastiques sont regroupés dans le tableau.III.6.

composé	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>44</sub>	(C <sub>11</sub> +C <sub>44</sub> )/C <sub>44</sub>	B	$\beta = \frac{1}{B}$	G	B/G
<i>KGeF<sub>3</sub></i>	80,67	35,57	5,96	93%	50,61	0.0198	10,52	4.81
<i>KGeCl<sub>3</sub></i>	56,74	11,19	7,78	88%	26,37	0.038	12,17	2.17
<i>KGeBr<sub>3</sub></i>	46,25	10,72	2,86	94%	22,57	0.044	6,56	3.44
<i>KGeI<sub>3</sub></i>	42,26	6,08	6,95	86%	18,14	0.055	10,31	1.76
<i>RbGeF<sub>3</sub></i>	82,61	34,28	12,531	87%	50,387	0.0198	16,352	3,081
<i>RbGeCl<sub>3</sub></i>	55,64	11,41	9,429	83%	26,153	0.038	13,371	1,956
<i>RbGeBr<sub>3</sub></i>	46,54	10,44	7,437	86%	22,476	0.044	10,703	2,100
<i>RbGeI<sub>3</sub></i>	41,09	6,31	8,461	83%	17,904	0.056	11,339	1,579
<i>CsGeF<sub>3</sub></i>	79,02	34,44	19,603	80%	49,295	0.020	20,637	2,389
<i>CsGeCl<sub>3</sub></i>	51,88	13,10	10,634	83%	26,024	0.038	13,558	1,920
<i>CsGeBr<sub>3</sub></i>	46,27	10,32	9,768	83%	22,299	0.045	12,501	1,784
<i>CsGeI<sub>3</sub></i>	40,16	6,84	8,508	82%	17,946	0.056	11,173	1,606

**Tableau III.6 :** Les constantes élastiques (C<sub>ij</sub>), module de compressibilité (B), module de cisaillement (G) des composé AGeX<sub>3</sub> (A= K, Rb et Cs ; X=F, Cl, Br et I).

Dans le [tableau.III.6](#), on peut remarquer que la constante élastique unidirectionnelle C<sub>11</sub>, qui est liée à la compression unidirectionnelle selon les directions cristallographiques principales, est un peu plus de 80% supérieure à C<sub>44</sub> pour AGeX<sub>3</sub> ce qui indique que ces composés présentent une résistance plus faible à la déformation par cisaillement pur par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle. A notre connaissance, aucune valeur expérimentale ou théorique pour les constantes élastiques de ces composés n'a été publiée. Le rapport entre le module de compressibilité (B) et le module de cisaillement (G) a été proposé par Pugh[60] pour estimer quantitativement le comportement fragile ou ductile des matériaux poly cristalline. Une valeur élevée de ce rapport (B/G) est associé à la ductilité, alors qu'une faible valeur correspond à la nature fragile du matériau. La valeur critique qui sépare le matériau ductile et fragile est de 1,75.

### Chapitre. III : Résultats et discussions

Selon nos résultats listés dans le [tableau.III.6](#) pour nos composés, les valeurs calculées de ce rapport sont supérieures à 1.75 pour  $\text{AGeF}_3$ ,  $\text{AGeCl}_3$  et  $\text{AGeBr}_3$  ( $A = \text{K, Rb et Cs}$ ), donc nos matériaux sont ductiles. Cependant pour les composés  $\text{AGeI}_3$  ( $A = \text{K, Rb et Cs}$ ) le rapport est inférieur à 1.75 ce qui permet de considérer que les bromo-pérovskites sont des matériaux fragiles. Autre facteur qui nous permet de connaître la nature (ductile / fragile) du matériau donné est la pression de Cauchy ( $C_{12} - C_{44}$ ), si la pression est positive (négative), on s'attend à ce que le matériau soit ductile (fragile) [61], cette pression confirme nos résultats (elle est négative pour  $\text{AGeI}_3$  et positive pour  $\text{AGeX}_3$  ( $A = \text{K, Rb et Cs}$ ;  $X = \text{F, Cl et Br}$ )).

L'anisotropie élastique des cristaux est fortement corrélée avec la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux [45]. Pour quantifier l'anisotropie élastique de ces composés, nous avons calculé le facteur d'anisotropie  $A$ , à partir des valeurs actuelles des constantes élastiques. Pour un matériau complètement isotrope  $A=1$ , alors qu'une valeur inférieure ou supérieure à 1 indique une anisotropie. La valeur de l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédée par le cristal. D'après les valeurs d'anisotropie calculées listées dans le [tableau.III.7](#), on constate que ces composés présentent une grande anisotropie élastique. Nos composés devraient être élastiquement anisotropes avec un degré d'anisotropie plus élevé pour  $\text{KGeF}_3$ , alors que  $\text{KGeBr}_3$  a un faible degré d'anisotropie.

Le module de Young ( $E$ ) est un bon indicateur de la rigidité du matériau. Lorsqu'il est plus élevé pour un matériau donné, le matériau est plus rigide. D'après les résultats actuels de  $E$ , on peut affirmer que  $\text{CsGeF}_3$  est plus rigide que tous les autres composés. Alors que  $\text{KGeBr}_3$  est le moins rigide. Le rapport de Poisson ( $\nu$ ) fournit plus d'informations pour traiter les caractéristiques des forces de liaison qui représentent la même propriété élastique. Les valeurs de 0,25 et 0,5 sont les limites inférieures et supérieures de la force centrale pour les solides respectivement [62]. Puisque le rapport de Poisson calculé est entre ces valeurs, alors les forces interatomiques sont centrales dans ces composés.

composé	E	A	$\nu$	$\lambda$	u
<i>KGeF<sub>3</sub></i>	29,53	0,59	0,40	43,59	10,53
<i>KGeCl<sub>3</sub></i>	31,64	0,47	0,30	18,26	12,17
<i>KGeBr<sub>3</sub></i>	17,94	0,36	0,37	18,19	6,56
<i>KGeI<sub>3</sub></i>	26,01	0,47	0,26	11,26	10,32
<b>-----</b>					
<i>RbGeF<sub>3</sub></i>	44,27	0,52	0,35	39,48	16,35
<i>RbGeCl<sub>3</sub></i>	34,27	0,43	0,28	17,24	13,37
<i>RbGeBr<sub>3</sub></i>	27,71	0,41	0,29	15,34	10,70
<i>RbGeI<sub>3</sub></i>	28,09	0,49	0,24	10,34	11,34
<b>-----</b>					
<i>CsGeF<sub>3</sub></i>	54,33	0,88	0,32	35,54	20,64
<i>CsGeCl<sub>3</sub></i>	34,66	0,55	0,28	16,99	13,56
<i>CsGeBr<sub>3</sub></i>	31,60	0,54	0,26	13,97	12,50
<i>CsGeI<sub>3</sub></i>	27,76	0,51	0,24	10,50	11,17

**Tableau.III.7 :** Le module de Young (E), rapport de Poisson ( $\nu$ ), L'anisotropie élastique A, les constantes de lame ( $\lambda$  et u ) pour les composés AGeX<sub>3</sub>(A= K, Rb et Cs ; X= F, Cl, Br et I).

La compressibilité ( $\beta = 1/ B$ ), l'anisotropie A, le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson  $\nu$  , qui sont des propriétés élastiques très intéressantes ont été calculés à partir des constantes élastiques en utilisant les équations suivantes [63, 64]:

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

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{III. 13}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad \text{III. 14}$$

$$G = \frac{1}{2} (G_v + G_R) \quad \text{III. 15}$$

$G_v$  est le module de cisaillement de Voigt [65, 66] et  $G_R$  le module de cisaillement de Reuss[67, 68] calculés par les relations suivantes :

$$G_v = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 3C_{44}) \quad \text{III. 16}$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad \text{III. 17}$$

composé	T <sub>m</sub> ±300	v <sub>t</sub> (m/s)	v <sub>l</sub> (m/s)	V <sub>m</sub> (m/s)	θ <sub>D</sub> (°K)
<i>KGeF<sub>3</sub></i>	1029,79	4519,40	1823,61	2065,14	235,92
<i>KGeCl<sub>3</sub></i>	888,31	4581,26	2448,65	2735,10	247,31
<i>KGeBr<sub>3</sub></i>	826,35	3315,61	1517,57	1710,28	147,70
<i>KGeI<sub>3</sub></i>	802,73	3105,86	1766,25	1963,42	159,24
<b>-----</b>					
<i>RbGeF<sub>3</sub></i>	1041,20	4284,97	2039,38	2294,01	259,81
<i>RbGeCl<sub>3</sub></i>	881,85	3863,24	2130,09	2373,80	227,91
<i>RbGeBr<sub>3</sub></i>	828,07	3102,92	1674,60	1869,20	170,76
<i>RbGeI<sub>3</sub></i>	795,82	2802,62	1642,27	1820,81	155,27
<b>-----</b>					
<i>CsGeF<sub>3</sub></i>	1019,97	4089,85	2119,90	2372,84	264,91
<i>CsGeCl<sub>3</sub></i>	859,59	3611,37	2002,35	2230,48	212,25
<i>CsGeBr<sub>3</sub></i>	826,43	3058,96	1732,58	1926,64	174,53
<i>CsGeI<sub>3</sub></i>	790,31	2693,01	1570,73	1742,23	148,07

**Tableau.III.8 :** Température de debye θ<sub>D</sub>, vitesse moyenne du son V<sub>m</sub>, température de fusion T<sub>m</sub>, calculés pour les composés AGeX<sub>3</sub> (A= K, Rb et Cs ; X= F, Cl, Br et I).

On utilisant la vitesse moyenne du son v<sub>m</sub> calculée à partir de ces composées Transversale v<sub>t</sub> et longitudinale v<sub>l</sub>, nous avons réussi à estimer la température de debye θ<sub>D</sub> [69]. Dans ce calcul nous avons utilisé les relations suivantes :

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

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad \text{III. 19}$$

$$v_l = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{III. 20}$$

$$v_t = \left( \frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{III. 21}$$

### III.7 Propriétés Thermodynamiques

Le calcul des propriétés thermodynamiques des matériaux est très important dans le domaine de la physique des solides et des applications industrielles. De plus, étudier ces propriétés est très intéressant en vue d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils sont soumis à des environnements à haute pression et à haute température. Depuis l'arrivée des technologies modernes (géophysique, astrophysique, accélérateurs de particules et réacteurs de fusion), dont nous espérons avoir accès pour de nouvelles avancées et innovations dans la science des matériaux afin d'atteindre des performances plus élevées [70, 71]. Le modèle de Debye quasi harmonique nous permet d'obtenir toutes les quantités thermodynamique à partir des points d'énergie-volume calculés [72], dans lesquels la fonction de Gibbs  $G(V; P; T)$  est exprimée comme suit:

$$G(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V); T] \quad \text{III. 22}$$

Où  $E(V)$ , est l'énergie totale par unité de cellule,  $PV$  correspond à la constante de pression hydrostatique,  $\theta_D(V)$  est la température de Debye, et  $A_{vib}$  est l'énergie vibratoire de Helmholtz qui peut être écrite comme suit [73]:

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nk_B T \left[ \frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad \text{III. 23}$$

Avec  $n$  nombre d'atome par cellule unitaire,  $k_B$  constante de Boltzmann,  $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$  représentant l'intégralité de Debye. Les propriétés thermodynamiques sont déterminées dans l'intervalle de températures de 0 -- 1000°K pour les quatre composé  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$ ;  $X= F, Cl, Br, I$ ). L'effet de la pression est étudié dans l'intervalle 0 – 5GPa.

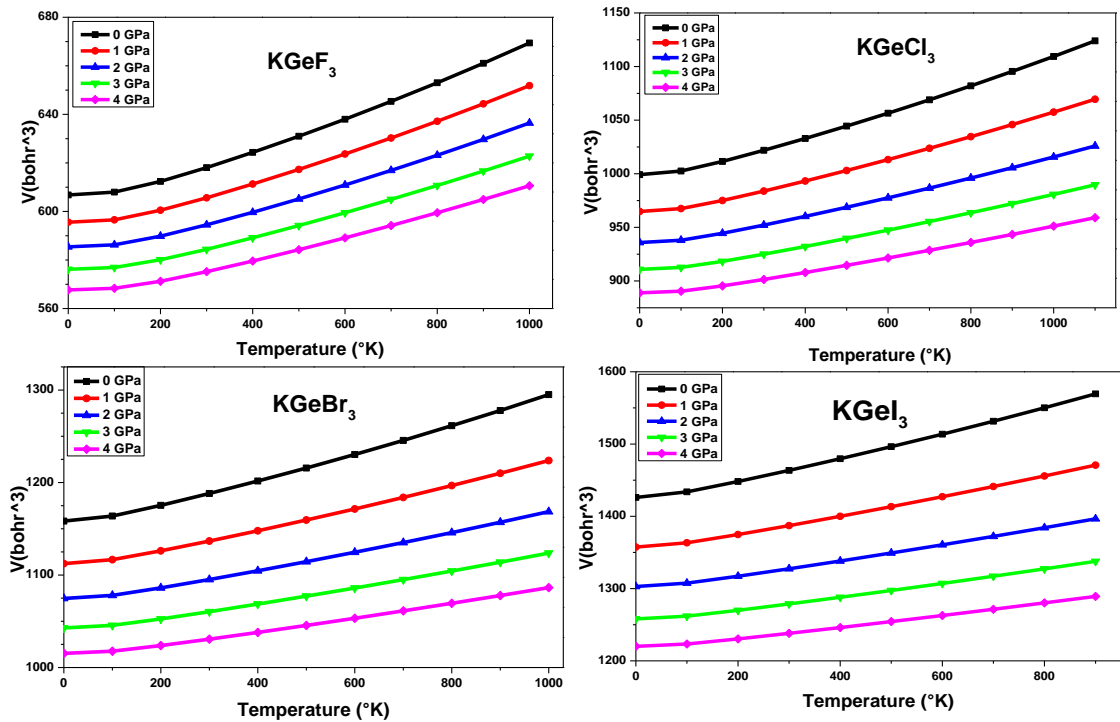


Figure.III.14.a: variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions des composés  $\text{KGeX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  et  $\text{I}$ ).

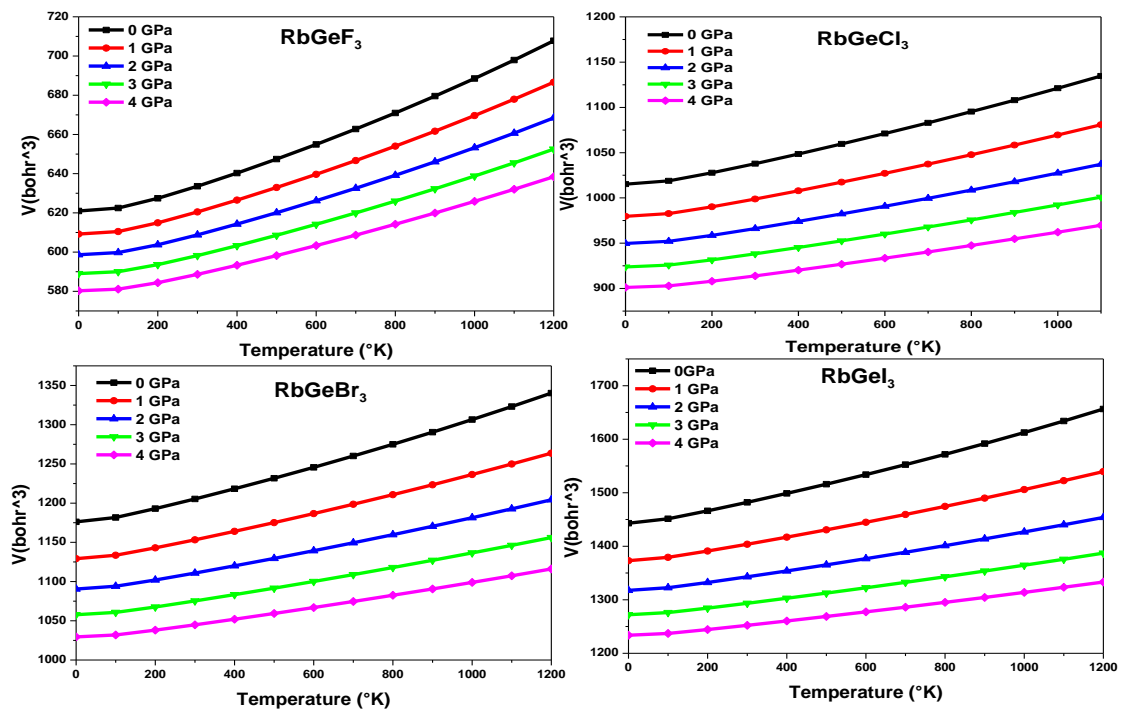
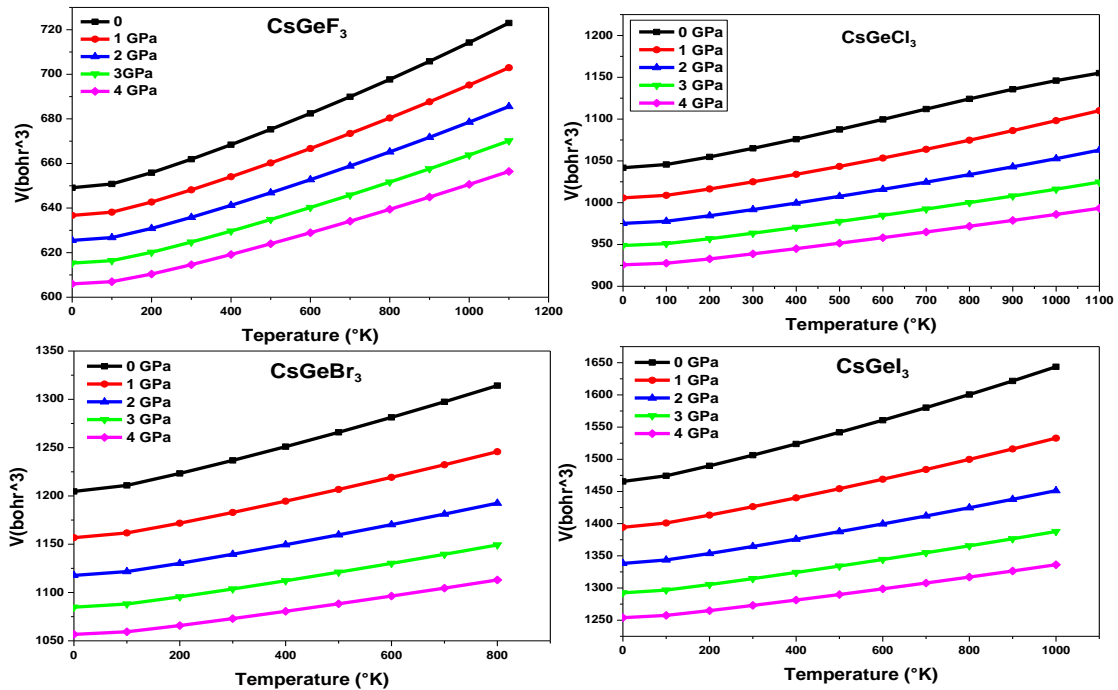
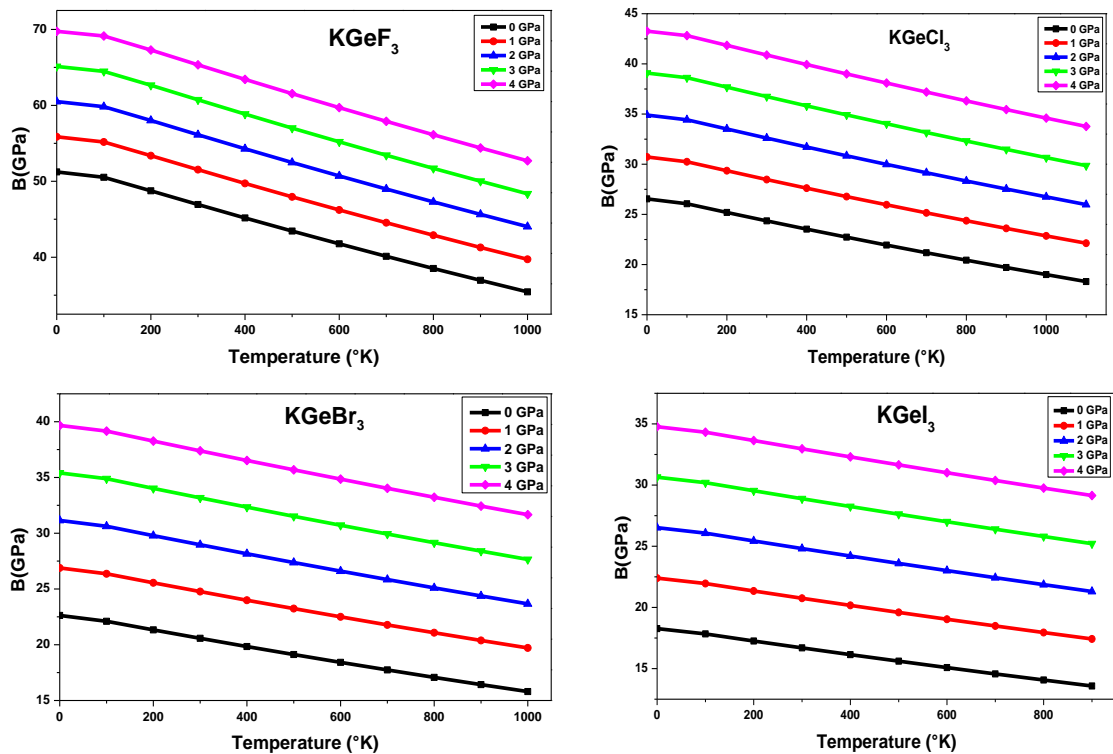


Figure.III.14.b: variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions des composés  $\text{RbGeX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  et  $\text{I}$ ).

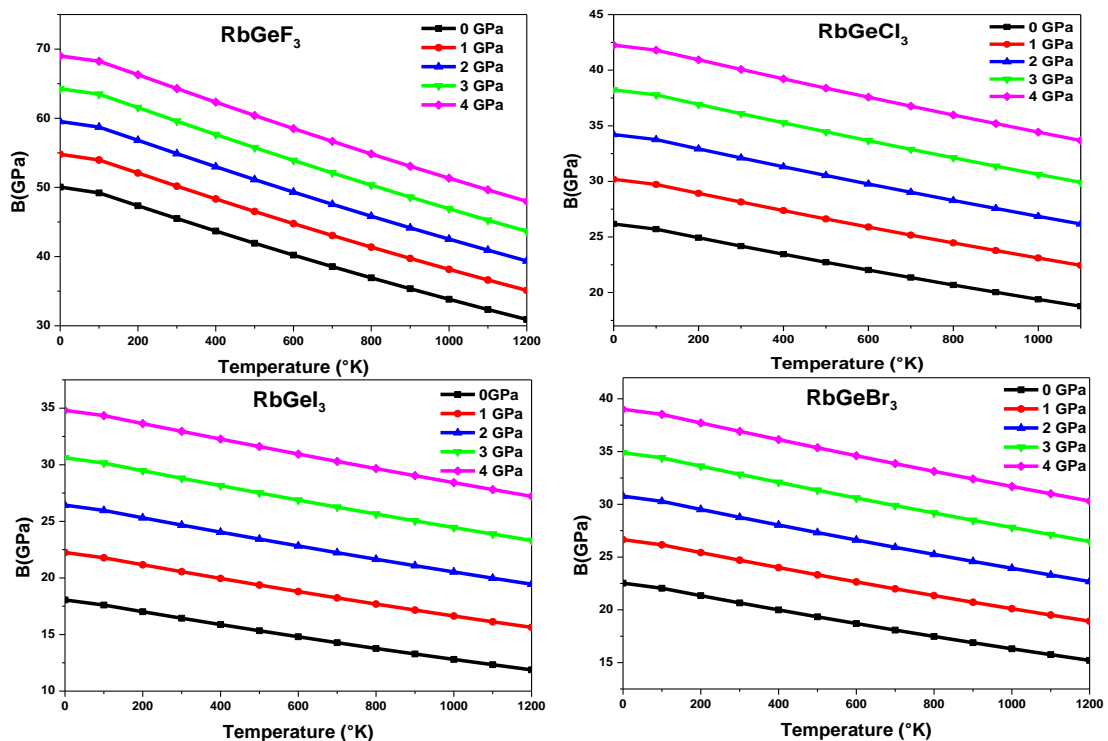


**Figure.III.14.c** : variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions des composés CsGeX<sub>3</sub> (X= F, Cl, Br et I).

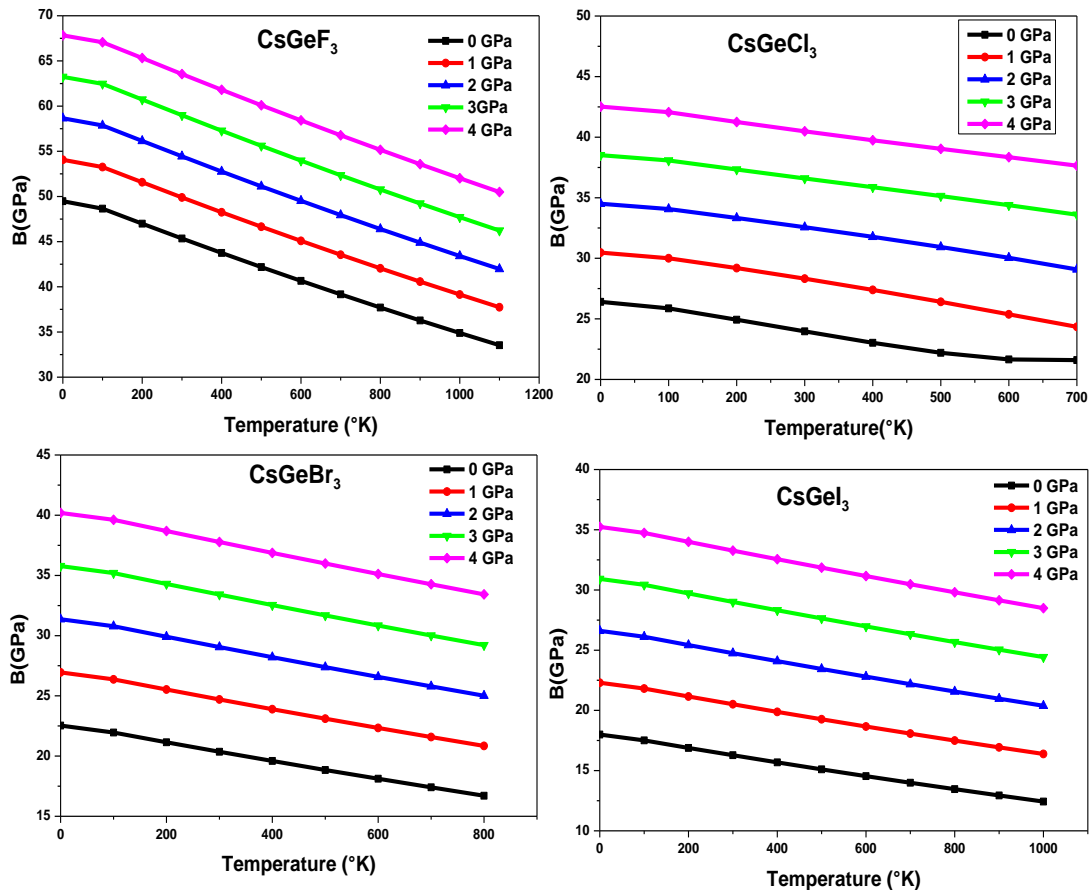
La relation entre le volume et la température à différentes pressions est indiquée dans le tracé des courbes de la [figure.III.14](#). Le volume augmente de façon monotone avec la température avec un taux d'augmentation très modéré. Le volume est plus grand à pression nulle et diminue avec l'augmentation de la pression.



**Figure.III.15.a :** variation module de compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions des composés  $\text{KGeX}_3$  ( $X = \text{F, Cl, Br}$  et  $\text{I}$ ).

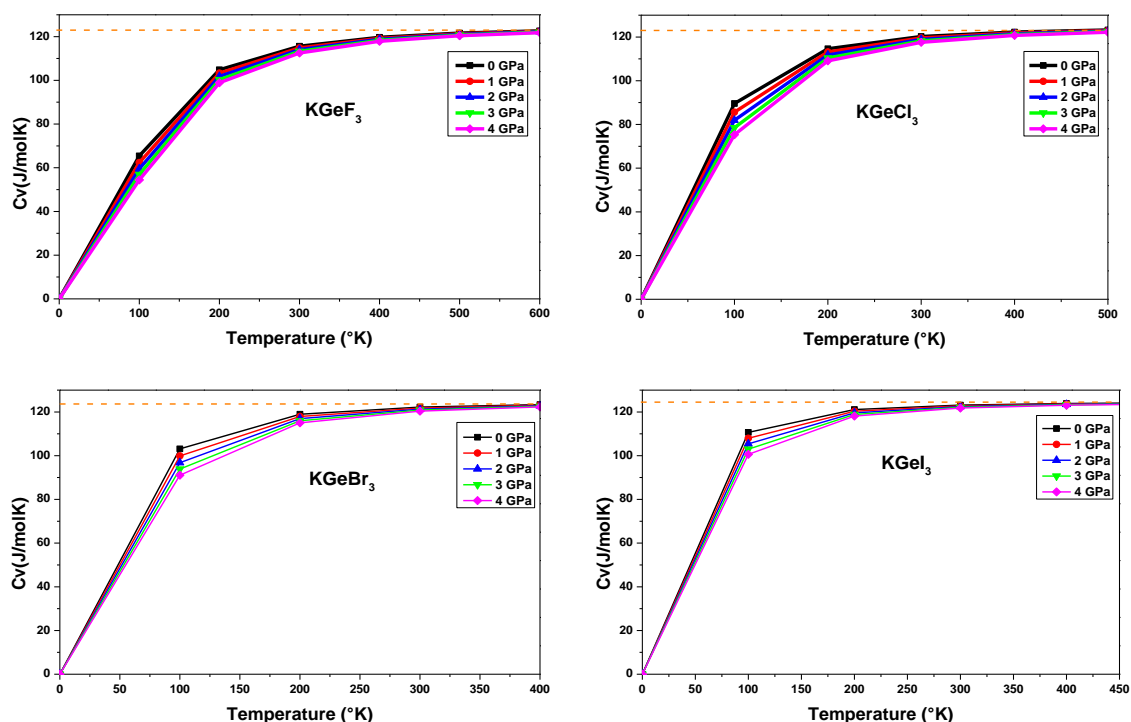


**Figure.III.15.b :** variation module de compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions des composés  $\text{RbGeX}_3$  ( $X = \text{F, Cl, Br}$  et  $\text{I}$ ).

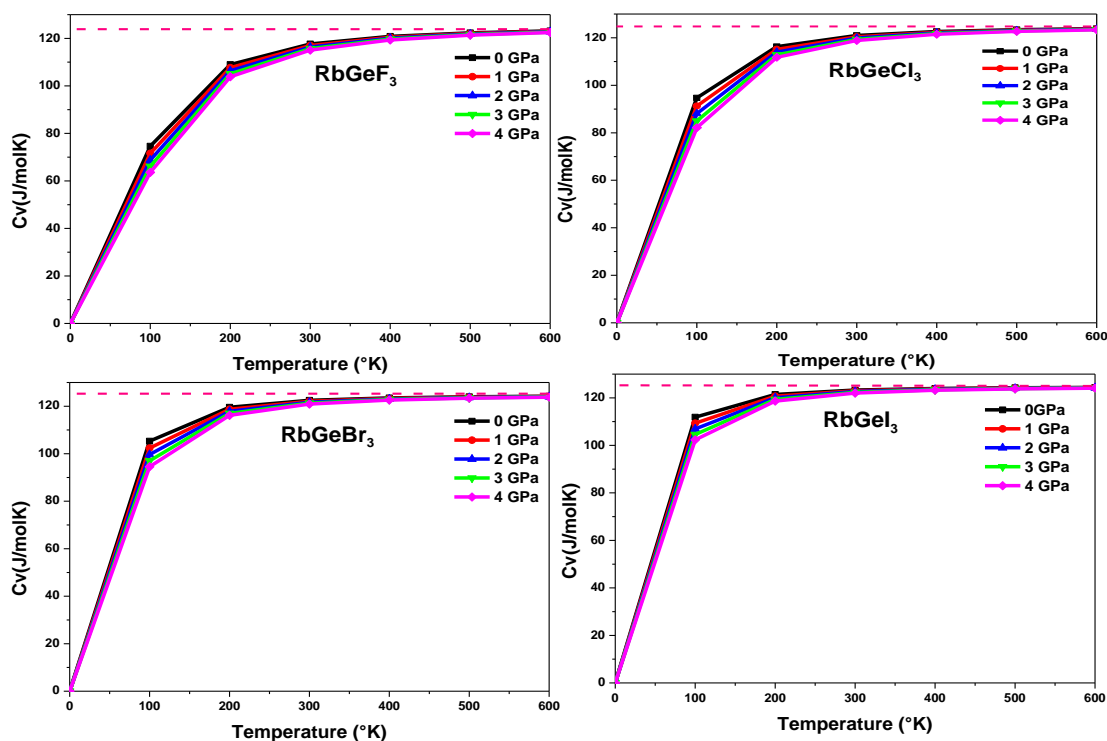


**Figure.III.15.c** : variation du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions des composés  $\text{CsGeX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  et  $\text{I}$ ).

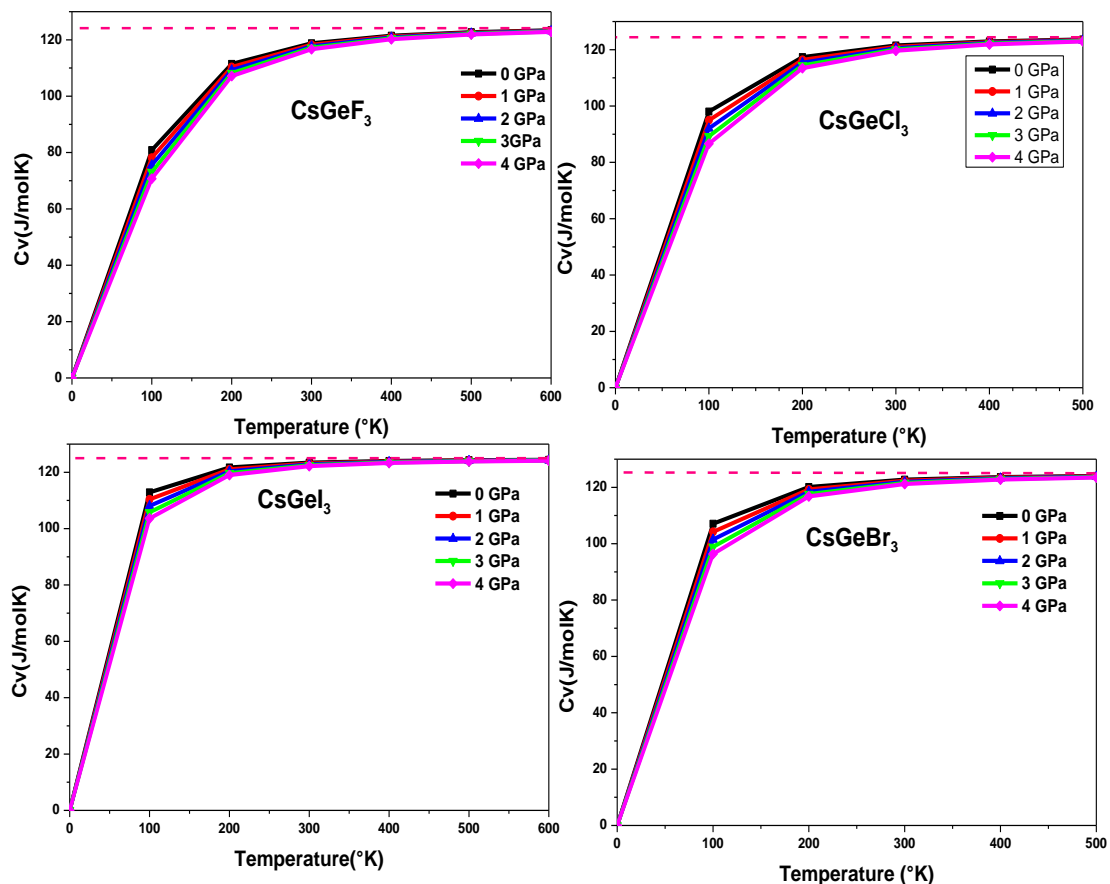
La relation entre le module  $B$  et la température à différentes pressions est indiquée dans le tracé des courbes de la [figure.III.15](#). On peut voir que le module de compressibilité est presque constant de 0 à 100° K. A partir de  $T > 100^\circ \text{K}$ , le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée, et augmente avec la pression à une température donnée. La forme de la courbe est presque linéaire. Ces résultats indiquent que  $B$  diminue linéairement avec  $T$  à une pression donnée. Le module de compressibilité est plus petit à pression nulle et augmente progressivement avec l'augmentation de la pression. Ces résultats sont dus au fait que l'effet de la pression décroissante sur le matériau est similaire à l'augmentation de la température du matériau, ce qui signifie que l'augmentation de la température sur le matériau entraîne une réduction de sa dureté.



**Figure.III.16.a:** variation de la capacité thermique  $C_v$  en fonction de la température pour différentes pressions des composés  $KGeX_3$  ( $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ).



**Figure.III.16.b:** variation de la capacité thermique  $C_v$  en fonction de la température pour différentes pressions des composés  $RbGeX_3$  ( $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ).

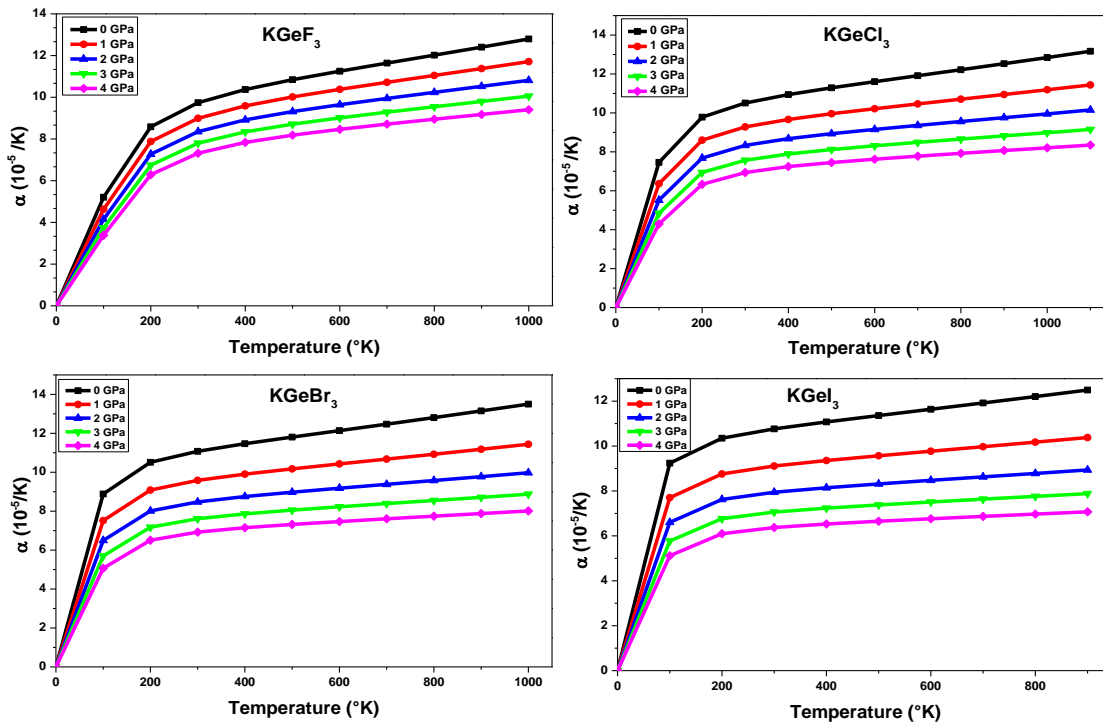


**Figure.III.16.c:** variation de la capacité thermique  $C_v$  en fonction de la température pour différentes pressions des composés  $CsGeX_3$  ( $X = F, Cl, Br$  et  $I$ ).

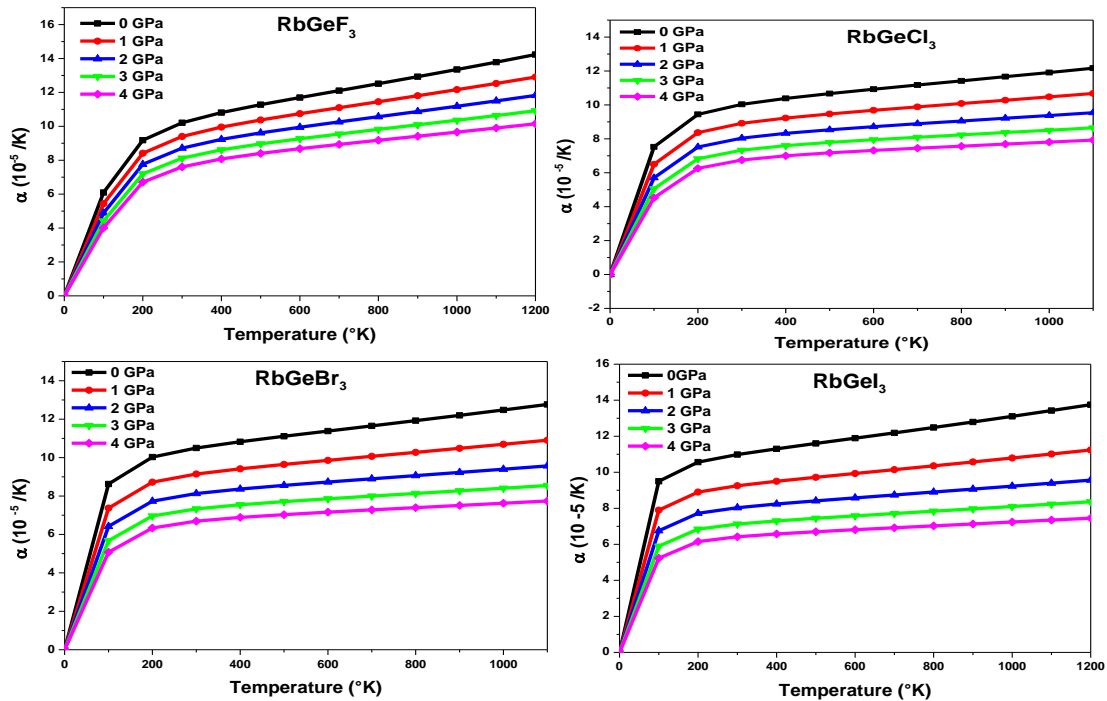
La chaleur spécifique d'un matériau est due essentiellement au mouvement vibratoire des ions. Cependant, une petite partie de la chaleur est due au mouvement des électrons libres, et qui devient importante à haute température, en particulier dans les métaux de transition avec des électrons dans des cases incomplètes. La chaleur spécifique est une autre propriété thermique importante, car elle détermine la quantité de chaleur requise dans le processus de transfert. La capacité calorifique d'une substance est une mesure de la façon dont la substance stocke la chaleur. Chaque fois que nous fournissons de la chaleur à un matériau, cela entraînera nécessairement une augmentation de température. Ce dernier paramètre nous fournit essentiellement un aperçu de ces propriétés vibratoires qui sont nécessaires pour de nombreuses applications [74]. La figure.III.16 représente la variation de la capacité calorifique  $C_v$  en fonction de la température et pour différentes valeurs de la pression pour les composés étudiés. Nous remarquons qu'à basses températures,  $C_v$  est proportionnelles à  $T$ , tandis que, à des températures élevées

## Chapitre. III : Résultats et discussions

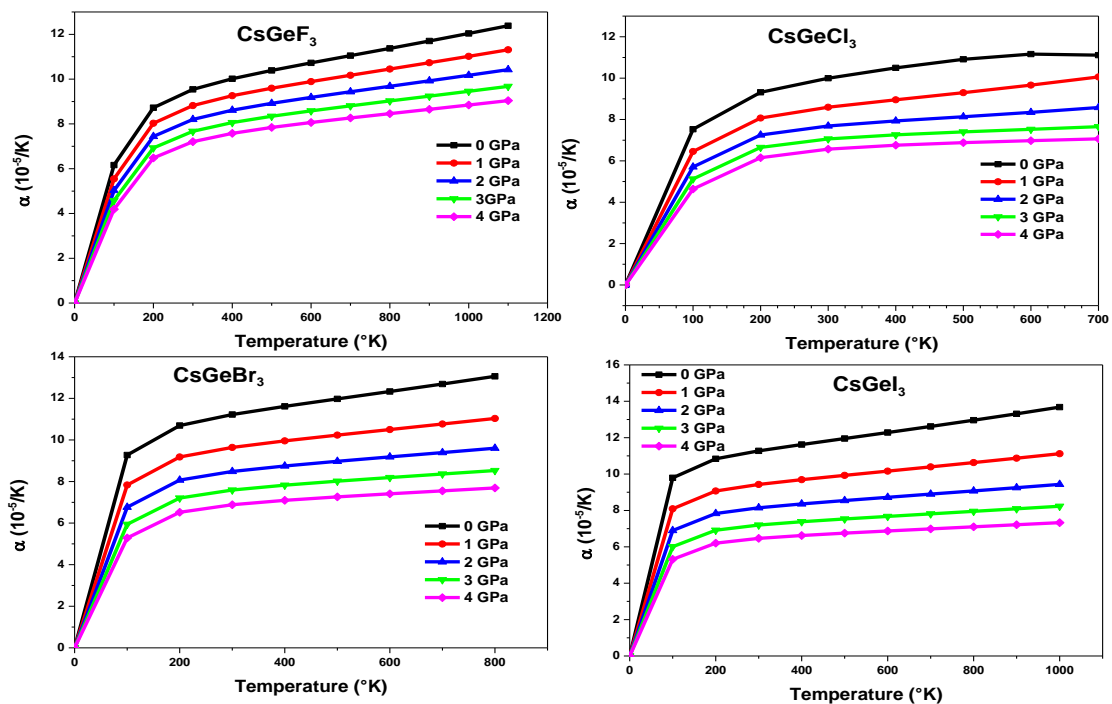
( $T > 250\text{K}$ )  $C_v$  tend vers un régime linéaire; c'est la limite de Dulong et Petit ( $123 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et qui est commune à tous les solides à températures élevées [75]. Pour des températures inférieures à  $250^\circ\text{K}$ , la capacité calorifique augmente proportionnellement avec la température à une pression donnée.



**Figure III.17.a :** l'expansion thermique  $\alpha$  en fonction de la température pour différentes pressions des composés  $\text{KGeX}_3$  ( $X = \text{F, Cl, Br et I}$ ).



**Figure.III.17.b :** l'expansion thermique  $\alpha$  en fonction de la température pour différentes pressions des composés  $RbGeX_3$  ( $X = F, Cl, Br$  et  $I$ ).



**Figure.III.17.c :** l'expansion thermique  $\alpha$  en fonction de la température pour différentes pressions des composés  $CsGeX_3$  ( $X = F, Cl, Br$  et  $I$ ).

## Chapitre. III : Résultats et discussions

La variation de la dilatation thermique  $\alpha$  avec la température est indiquée sur la [figure.III.17](#). Nous constatons, pour une pression donnée, l'augmentation linéaire de la dilatation thermique ( $\alpha$ ) avec les températures basses ( $T \leq 100$  K), cette augmentation est plus grande pour une pression nulle et augmente progressivement de façon linéaire à des températures plus élevées. Quand la pression augmente, la variation de  $\alpha$  avec la température devient plus petite. Nous n'avons pas trouvé des valeurs expérimentales ou théoriques concernant les propriétés thermiques de nos matériaux. Pour une température donnée,  $\alpha$  décroît fortement avec l'augmentation de la pression, donc la dilatation thermique  $\alpha$  augmente avec l'augmentation de la température.

### III.8.CONCLUSION

L'étude des composés  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) est la première prédiction quantitative des propriétés optoélectroniques, des paramètres élastiques ainsi que l'étude des propriétés thermodynamiques, bien que nous n'ayons pas trouvé de résultats théoriques ou expérimentaux pour nos composés et cela pour les différentes propriétés étudiées dans ce travail. Pour toute recherche expérimentale ou théorique future, ces résultats Pourrait être utilisé comme travail de référence.

Les halides pérovskites cubiques  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) ont en commun le caractère direct de leur bande interdite dans la direction  $R-R$  avec des valeurs comprise entre  $0.6eV$  et  $2.8eV$  (calculés avec  $mBJ-GGA$ ). Ces composés sont prévus pour être des matériaux semi-conducteurs avec une mixture ionique-covalent des liaisons chimiques. Nous pouvons envisager leur utilisation dans le domaine optoélectronique comme celui des cellules solaires ou photovoltaïque. Sur la base des propriétés élastiques, les halides pérovskites  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) vérifient les conditions de stabilité mécanique pour les cristaux cubiques. Ces composés sont classés comme des matériaux ductiles et les forces interatomiques sont centraux. Ces composés présentent une résistance plus faible à la déformation par cisaillement pur par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle et ils présentent une grande anisotropie élastique. Nous avons réussi à estimer la température de Debye  $\theta_D$  ainsi que la température de fusion. Vue l'étude des propriétés optiques, nos composés présentent une absorption et une réflexion élevées dans la région à haute fréquence. Il est clair que  $\epsilon_1(0)$ ,  $n(0)$  et  $R(0)$  augmentent en passant de  $F$  à  $I$ . Ceci montre la relation inverse entre le gap (bande interdite) et  $\epsilon_1(0)$ ,  $n(0)$ ,  $R(0)$ . Il est tout aussi clair de par les spectres de réflectivité, que les composés  $AGeF_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$ ) montrent une réflexion élevée dans les énergies supérieures à  $15eV$ , cependant les composés  $AGeI_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$ ) montrent une réflexion élevée dans les énergies inférieures à  $5eV$ . La réflectivité de  $AGeF_3$  ne dépasse pas  $10\%$  jusqu'à  $3.5 eV$ , cela montre que ces matériaux sont très transparents dans l'infrarouge et le domaine visible. La valeur la plus élevée de la conductivité optique est celle des composés  $AGeF_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$ ) par rapport aux autres composés étudiés. La large gamme d'absorption qui correspond à des valeurs d'énergie du visible à l'ultraviolet montre l'utilité de ces composés pour divers appareils optiques et optoélectroniques fonctionnant dans cette gamme d'énergie comme les cellules solaires ou les cellules photovoltaïques. Enfin, nous avons effectué une analyse détaillée des propriétés thermodynamiques.



---

# Partie. II

## Les Halides Perovskites Doubles

---

### Partie II- Les halides perovskites doubles

#### III.9.Les matériaux pérovskites doubles à base d'halogène

##### III.9.1. introduction

Un des aspects considérables des pérovskite doubles est la diversité des propriétés, telles que la ferroélectricité, la piézoélectricité, les propriétés magnétiques, catalytiques et même la supraconductivité dans les oxydes pérovskites [76]. Ceci est principalement dû à la multiplicité des structures et des compositions chimiques. Cependant les doubles pérovskites à base d'halogène ont fait leurs apparitions avec R. Heigele et al en 1975 par la synthèse des Florides pérovskites ( $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{NaFeF}_6$  ) [77] et l'étude des propriétés magnétiques des élpasolites par E. Bucher et al [78]. L'intérêt de ces composés est dû aussi à leurs propriétés optiques [79-81]. Des recherches récentes [82] montrent en outre que les  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  dopés au  $\text{Pr}^{+3}$  ou  $\text{Ce}^{+3}$  présentent un stockage prometteur en rayons X et qu'un grand nombre d'élpasolites contenant différents dopants ont fait l'objet d'enquêtes sur la résonance magnétique électronique (EMR) [83-87]. Après la publications de Kobayashi et al [88, 89] qui ont prouvé la demi-métallicité de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  et de  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ , diverses applications de l'électronique de spin ont conduit à une avancée rapide dans l'étude des Pérovskites Doubles (PD). De nos jours, d'autres activités de recherche sont menées concernant les propriétés structurelles, en particulier les transitions de phase et la détermination de la structure cristalline [90-92]. Les fluoro-elpasolites ont la forme générale  $\text{A}_2\text{B}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ , où A, B sont des cations monovalents et M un cation trivalent. En fonction du facteur de tolérance de Goldschmidt, D.Babel et al. ont constaté que la fluoro-elpasolites cristalline  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  avait une structure cubique de groupe spatial  $\text{Fm-3m}$  (225) [83], lorsque:  $0,88 \leq t \leq 1$ . Dans cette partie, nous nous concentrons sur l'étude détaillée de la structure cristalline, des structures de bande électroniques, de la densité d'états totale et partielle et des propriétés optiques des halides Perovskites doubles  $\text{K}_2\text{GeSiX}_6$  (X= F, Cl, Br et I) et des fluoro-elpasolites cubiques  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  en utilisant l'approximation généralisée du gradient (GGA). De plus, nous avons utilisé la méthode récemment suggérée, appelée approximation du potentielle modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [31, 93], pour décrire la structure électronique des semi-conducteurs et des isolants.

### III.9.2 Propriétés physiques des halides perovskites double $K_2GeSiX_6$ (X=F, Cl, Br et I)

#### III.9.2. 1.Détails de calcul

Le calcul de la structure électronique des halides pérovskites doubles  $K_2GeSiX_6$  (X=F,Cl, Br et I) ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [94], telle que mise en œuvre dans le code de calcul wien2k [95]. Le potentiel d'échange-corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE)[29]. Le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) est également utilisé car il s'est avéré très efficace dans le calcul des bande interdites (gaps) pour différents semi-conducteurs et isolants [96-100]. Ces pérovskites se cristallisent dans le groupe d'espace cubique à faces centrées (Fm-3m ,No.225) [100], pour mettre en évidence l'aspect non magnétique de nos composés vue de leur composition (des atomes non magnétiques) , nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire, en utilisant une structure super-cellule  $3 \times 3 \times 2$  pour déterminer la phase la plus stable parmi les trois phase possibles NM,FM et AFM pour les halides pérovskites doubles  $K_2GeSiX_6$ (X=F,Cl, Br et I). Les fonctions d'onde dans la région interstitielle, qui définissent la séparation entre les états noyau et valence, ont été étendues dans les ondes planes avec une valeur seuil de  $K_{max} \times R_{MT} = 8$ . la [figure.III.18](#) illustre la structure cristalline de ces composés, les positions atomiques dans la cellule élémentaire sont comme suit : les deux atomes de K à (0.25, 0.25, 0.25) et (0.75, 0.75, 0.75), Ge en (0,0,0), Si dans (0.5,0,0) et six atomes d'halogène X en (0.5, 0, 0), (0, 0.5, 0), (0, 0, 0.5) . Les rayons muffin-tin ( $R_{mt}$ ) des sphères atomiques K, Ge, Si, F, Cl, Br et I dans les doubles pérovskites sont 2.50, 2.12, 1.87, 2.02, 2.21, 2.44 et 2.50 respectivement.

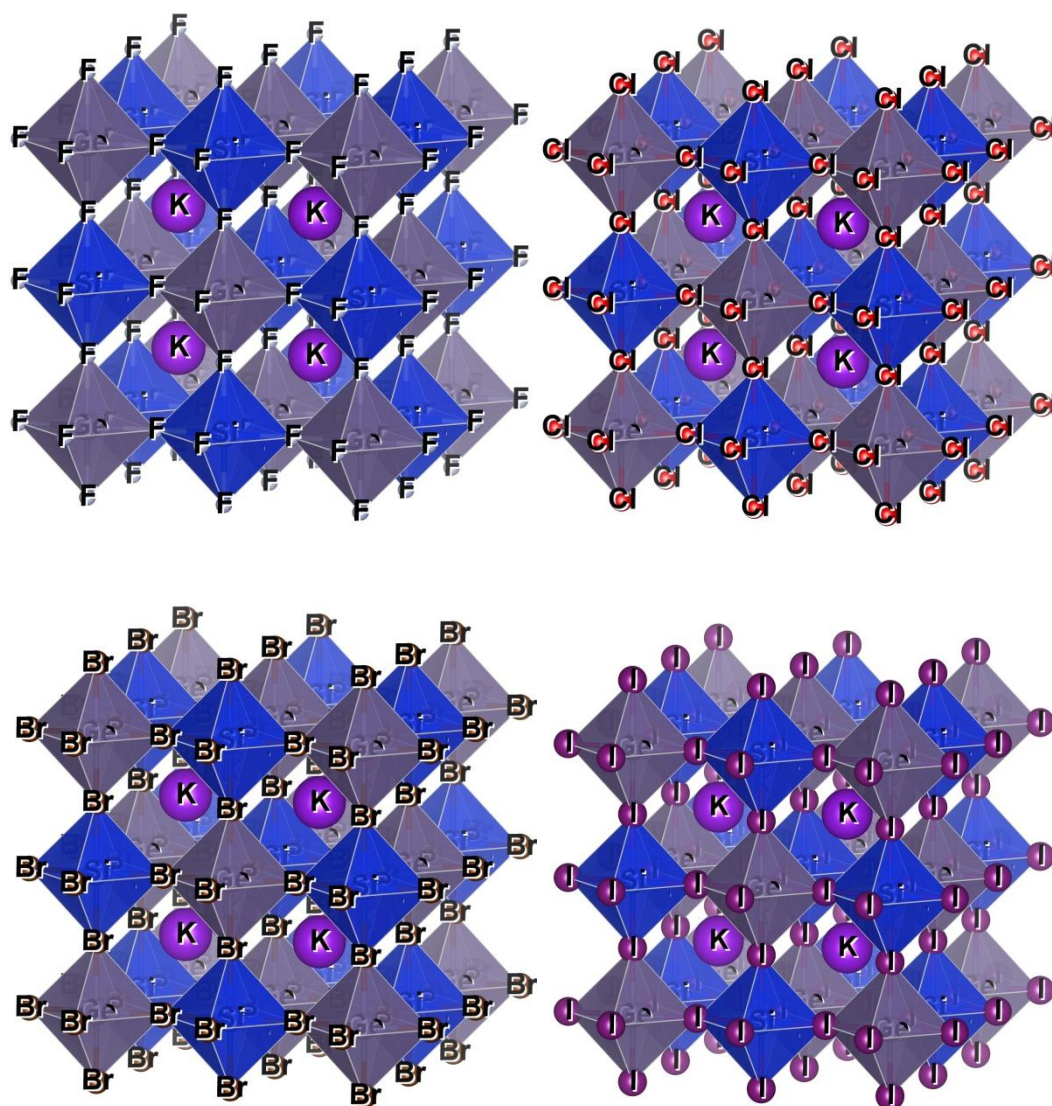
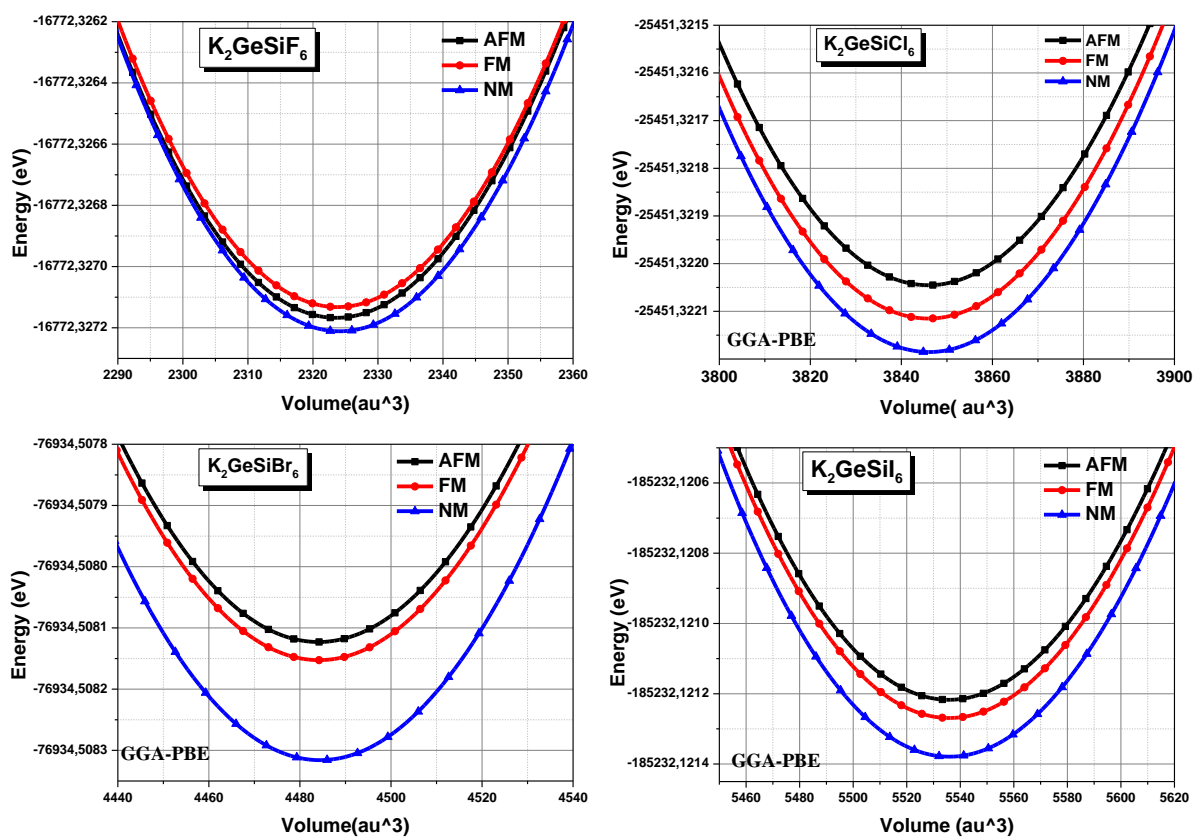


Figure.III. 18 : Structure cristalline des halides perovskites doubles  $K_2GeSiX_6$  ( $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) dans la phase cubique face centrée.

### III.9.2.2. Propriétés structurales et stabilités

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du volume a deux cellules, ce qui correspond à un maillage de super cellules  $3 \times 3 \times 2$  de la maille élémentaire des composés  $K_2GeSiX_6$  ( $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, pour les phases non magnétique(NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Le calcul auto cohérent converge lorsque l'énergie totale est stable à  $10^{-5}$  Ry. Le module de compressibilité et le paramètre de maille du réseau sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan. Les résultats obtenus, nous ont permis de tracer les graphes de la figure.III.19.



**Figure.III.19 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les halides pérovskites doubles  $K_2GeSiX_6$  ( $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ).

## Chapitre.III : Résultats et discussions

Les courbes d'optimisation énergétique (Figure.III.19) pour les composés  $K_2GeSiX_6$  ( $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) indiquent clairement que l'état non magnétique (NM) est énergétiquement l'état la plus stable par rapport aux phases ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM) correspondantes en raison de la valeur minimale d'énergie de cohésion, qui est plus faible dans la phase NM. Par conséquent, nos composés sont non magnétiques.

### III.9.2.3. Propriétés électroniques

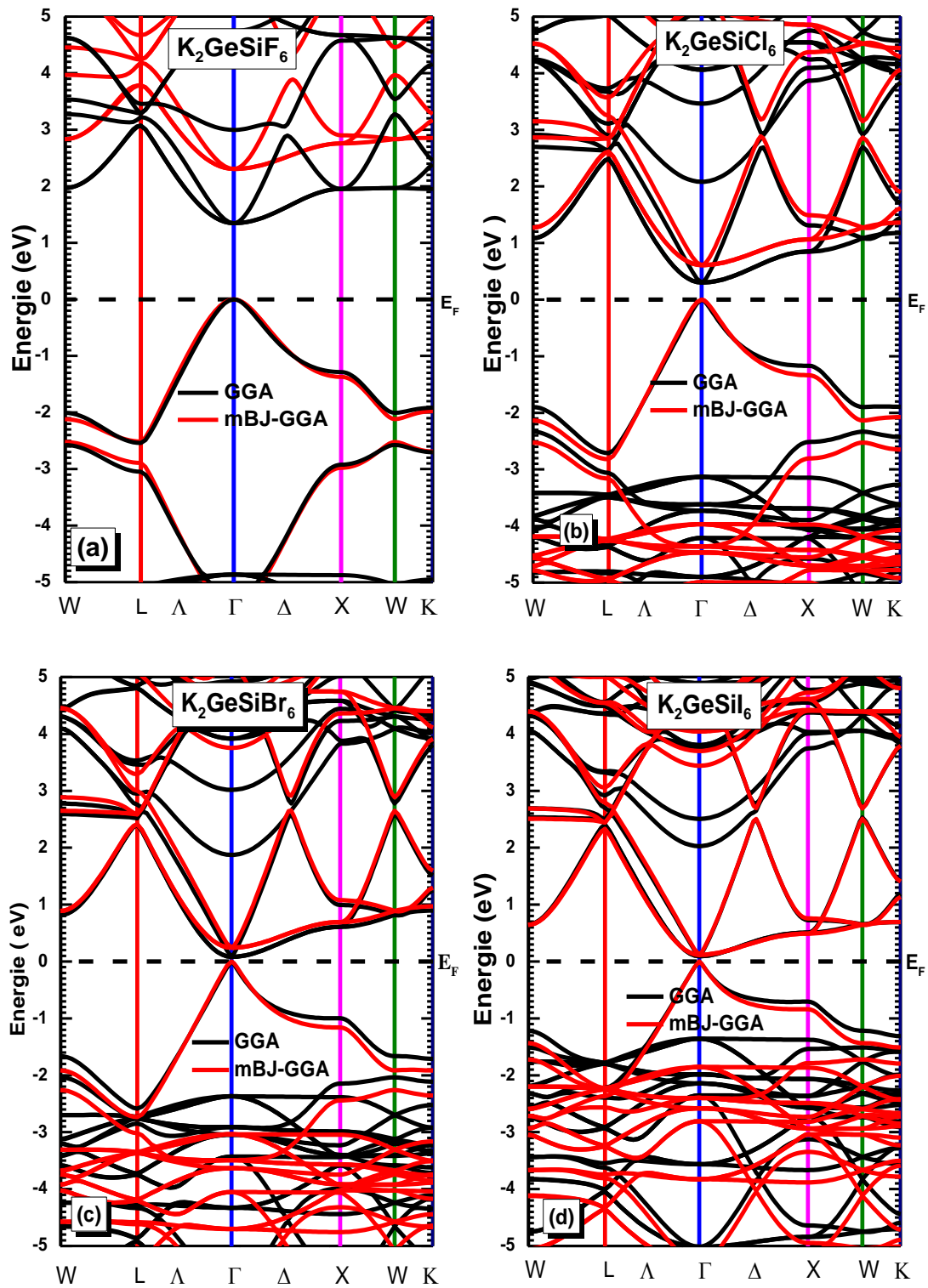
#### III.9.2.3.1. structure de bande

Pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées, nous avons utilisé les informations recueillies (paramètre de maille à l'état fondamental) pour effectuer un cycle self-consistant avec une grille de points spéciaux plus dense (3000 k point). Ce qui nous a permis de déterminer les bandes d'énergie de nos matériaux en utilisant deux méthodes pour la comparaison, GGA-PBE et mBJ-GGA. Nous avons calculé la structure de bande pour l'état non magnétique. Les structures de bande calculées par les deux méthodes GGA et mBJ-GGA sont illustrées dans la Figure.III.20 (a, b, c et d). Le zéro d'énergie est choisi pour coïncider avec le niveau de Fermi. Par les deux approximations utilisées, la structure de bande des composés  $K_2GeSiX_6$  ( $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ) a un comportement semi-conducteur.

Le bas des bandes de conduction et le haut des bandes de valence sont situés au point  $\Gamma$  de la zone irréductible de Brillouin, ce qui prouve que ces composés ont une bande interdite directe. Nos composés sont des semi-conducteurs avec gap direct. Les résultats calculés par les deux méthodes utilisées sont regroupés dans le Tableau.III.9.

	a(A°)	B(GPa)	B'	Gap (eV)	
	GGA-PBE			GGA-PBE	mBJ-GGA
$K_2GeSiF_6$	8.8295	57.0523	3.8303	1.496	2.303
$K_2GeSiCl_6$	10.4252	26.7942	3.6428	0.321	0.632
$K_2GeSiBr_6$	10.9723	22.8525	4.3904	0.098	0.259
$K_2GeSiI_6$	11.7599	18.4837	4.4815	0.099	0.124

**Tableau.III.9 :** les valeurs de gaps calculés pour les composés  $K_2GeSiX_6$  ( $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) avec les deux méthodes utilisées.



**Figure.III.20** : structures de bandes pour les composés  $K_2GeSiX_6$  ( $X = F, Cl, Br$  et  $I$ ) calculées avec GGA-PBE et mBJ-GGA.

### III.9.2.3.2. Densité d'états (DOS)

Nous avons tracé les graphes en utilisant la méthode mBJ-GGA puisqu'elle donne des valeurs de gap plus grandes que celles obtenues par l'approximation GGA et plus proche de la valeur expérimentale. La [figure.III.21 \(a, b, c et d\)](#) montre la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) en utilisant la méthode mBJ-GGA. La bande de valence est constituée pour les quatre composés de deux contributions essentielles, la première est celle des états s des métalloïdes Ge et Si qui se situent au voisinage du niveau de fermi, la deuxième contribution est celle des états p de Ge, Si et X(X= F, Cl, Be et I).

La bande de conduction provient principalement de l'hybridation des orbitales p des métalloïdes au voisinage du niveau de fermi. Les états p de Ge et Si se déplacent vers le niveau de fermi en fonction du changement de l'halogène en passant du fluor vers l'iode, ce qui entraîne le décalage de la bande de conduction, ce qui nous permet d'ajuster le gap par changement d'halogène. En analysant la densité partielle d'états, nous pouvons voir que la contribution des différents éléments constituant notre composé dans le DOS total est toujours la même pour les quatre composés.

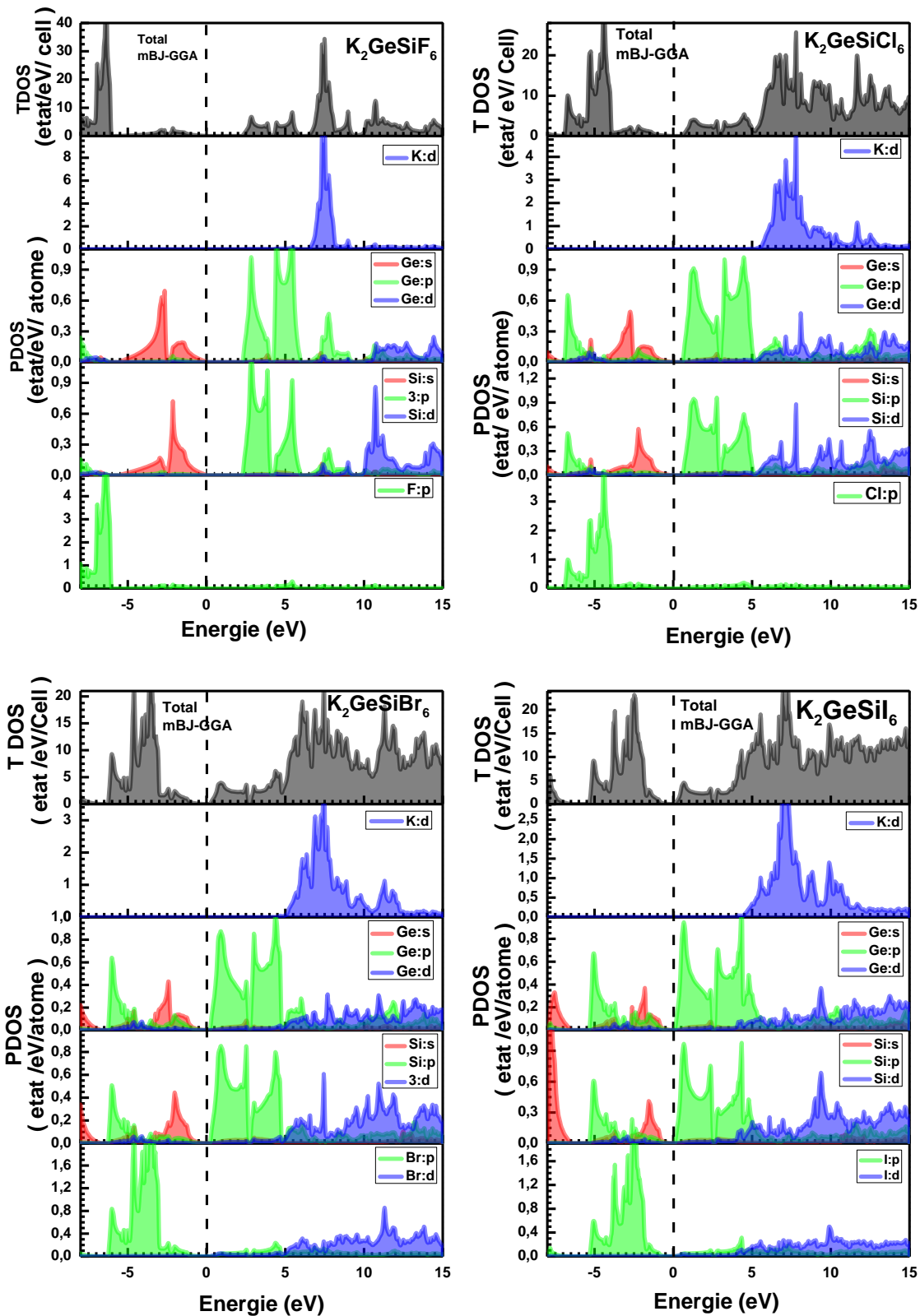


Figure.III.21 : la densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) des composés Pérovskites doubles  $K_2GeSiX_6$  ( $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ) calculées par la méthode mBJ-GGA.

### III.9.2.4. Propriétés Optiques

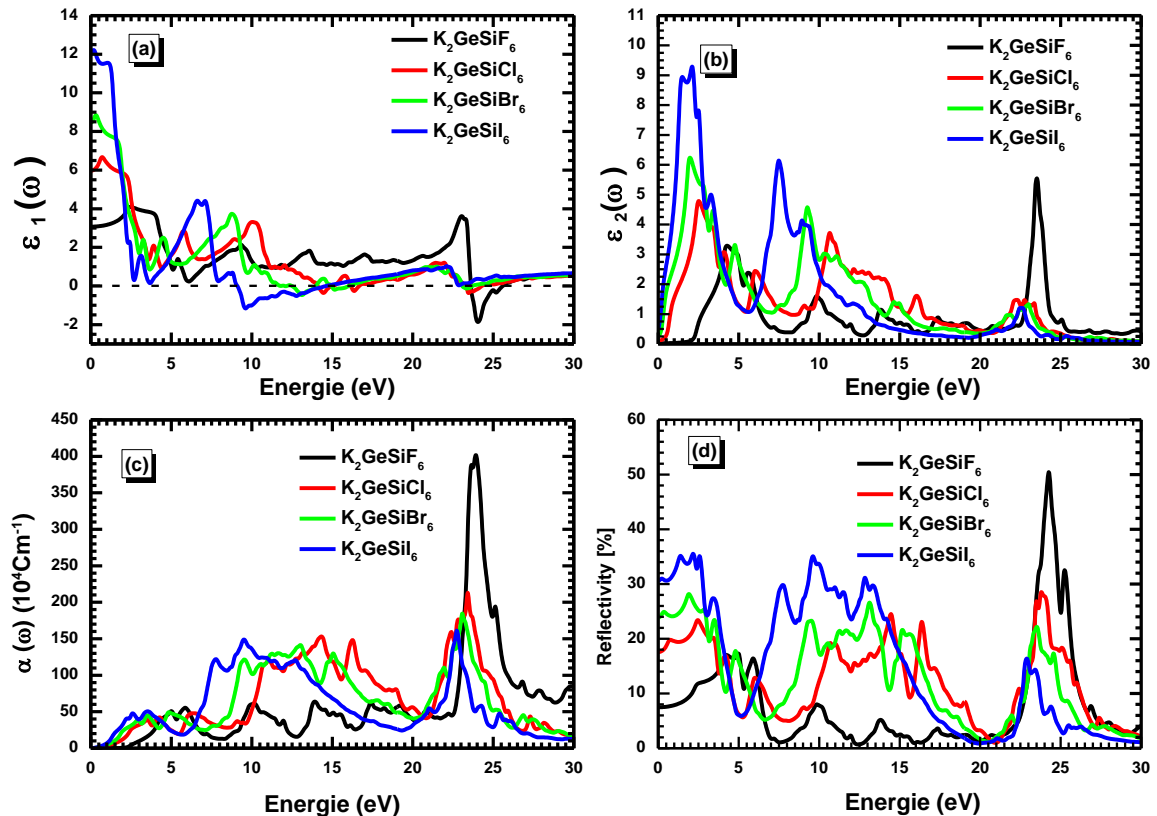
Les calculs que nous avons effectué, pour déterminer les propriétés optiques des composés  $K_2GeSiX_6$  ( $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ) sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation mBJ-GGA. Nous avons utilisés une K-mesh plus dense de 3 0000 k-points dans la première zone irréductible de Brillouin (IBZ), sur un intervalle d'énergie entre 0 et 30 eV pour le calcul de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tracé des courbes de la [figure.III.22. a et b](#). L'allure de la partie réelle des fonctions diélectriques est similaire pour les quatre composés étudiés, avec une différence dans les positions des pics. Pour nos composés,  $\epsilon_1(\omega)$  commence à partir de la fréquence zéro et augmente jusqu'à sa valeur maximale, puis diminue. La substitution d'halogène affecte la valeur de  $\epsilon_1(0)$ , de manière que cette valeur augmente en passant de F à I. Une remarque importante que l'on peut faire à partir des graphes de la partie réelle de la fonction diélectrique est que  $\epsilon_1(\omega)$  décroît pour atteindre des valeurs négatives. Les valeurs négatives de  $\epsilon_1(\omega)$  démontrent que, dans cette région énergétique, les ondes électromagnétiques incidentes sont principalement réfléchies par le milieu, de sorte que le matériau présente un comportement métallique et peut être utilisé dans des couches de protection contre les rayonnements dans cette plage d'énergie.

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie est représentée dans la [figure.III.22.b](#), pour nos composés  $K_2GeSiX_6$  ( $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ). En comparant les différents spectres, nous remarquons que les points critiques (apparition) dans les spectres des différentes structures sont déplacés vers une énergie plus faible en passant de F à I. Les spectres de la fonction diélectrique imaginaire pour les composés  $K_2GeSiX_6$  ( $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ) sont composés de plusieurs pics. Généralement ces pics correspondent à la transition des électrons p d'halogène X ( $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ) dans la bande de valence aux états p du métalloïde (Ge et Si dans notre cas) et d du potassium inoccupé dans la bande de conduction.

Le coefficient d'absorption de  $K_2GeSiX_6$  ( $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) en utilisant mBJ-GGA est présenté à la [figure.III.22.c](#). Le maximum d'absorption est celui de  $K_2GeSiF_6$ , qui se produit à une valeur de  $401,695 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Dans la même figure, nous avons tracé la réflectivité de  $K_2GeSiX_6$  ( $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ). On note que la valeur de  $R(0)$  augmente également avec le changement d'halogène de F à I.

## Chapitre.III : Résultats et discussions

Il est clair de par les spectres de réflectivité, que  $K_2GeSiI_6$  montre une réflexion maximale dans le domaine visible. La plus grande réflectivité est enregistrée pour  $K_2GeSiF_6$  avec une valeur de 50.46% à l'énergie 24.26eV ce qui correspond au rayonnement ultraviolet. Pour les autres composés nous avons enregistrés des valeurs maximales de 28.52% à l'énergie 23.80eV, 28.17% à l'énergie 1.92eV et 35.52% à l'énergie 2.16eV pour  $K_2GeSiCl_6$ ,  $K_2GeSiBr_6$  et  $K_2GeSiI_6$  respectivement.



**Figure.III.22 :** la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique, l'absorption  $\alpha(\omega)$  et la réflectivité  $R(\omega)$ , des halides perovskites doubles  $K_2GeSiX_6$  (X= F, Cl, Br et I), calculés par mBJ-GGA.

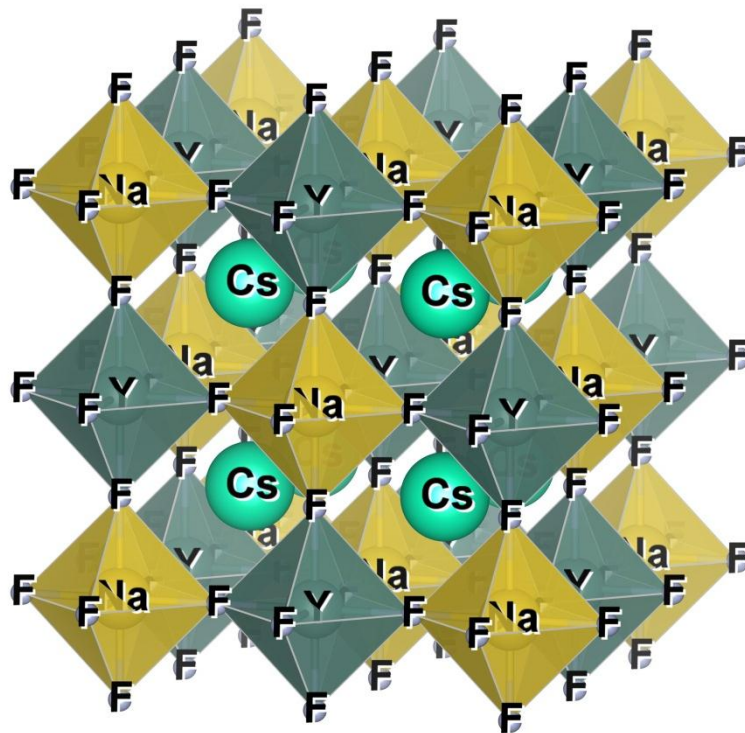
### III.9.2.5. conclusion

L'étude des propriétés électroniques, structurales et optiques des halides perovskites double  $K_2GeSiX_6$  ( $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ) a été menée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT). Pour prédire les propriétés électroniques et optiques, nous avons appliqué le potentiel modifié de Becke–Johnson (mBJ) sur l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nos résultats montrent que nos composé sont non magnétiques, avec des bandes interdites directes de : 2.03 eV, 0.63eV, 0.26eV et 0.12 eV pour  $K_2GeSiF_6$ ,  $K_2GeSiCl_6$ ,  $K_2GeSiBr_6$  et  $K_2GeSiI_6$  respectivement, dans la direction  $\Gamma-\Gamma$ . Ce sont des semi-conducteurs avec un gap direct , qui peut être ajusté par modification d'halogène , ce qui leur permet d'avoir une place dans le domaine des applications optoélectroniques, comme celui des diodes électroluminescentes (LED), des cellules solaires ou photovoltaïques ;concernant les propriétés optiques , la large gamme d'absorption qui commence du visible et s'élargit dans l'ultra-violet, leur permet d'avoir des usages prometteurs comme récolteurs de la lumière. Vu que cette étude est la première dans son genre concernant ces composés, elle sera comme une référence pour d'éventuelles recherches théoriques ou expérimentales.

### III.9.3. Propriétés physiques des fluoro-épasolites $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$

#### III.9.3.1. détails de calcul

Concernant  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ , nous avons utilisé une structure cubique à face centrée, vu que cet épasolite a été étudié auparavant par Pawlik et al [83] où ils confirment qu'elle est stable dans la phase NM avec le groupe d'espace  $225 \text{ fm-}3\text{m}$ , on a utilisé deux méthodes de calcul dans l'optimisation (LDA et GGA) dans les deux spin : polarisé et non polarisé. Les rayons muffin-tin ( $R_{\text{mt}}$ ) des sphères atomiques: Cs, Na, Y et F sont fixés à 2.5, 1.9, 1.8 et 1.6 bohr, respectivement.



**Figure.III.23** : structure cristalline d'épasolite  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  dans la phase cubique à face centrée.

#### III.9.3.2. Propriétés structurales et stabilités

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire du composé  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  en utilisant deux approximations : LDA et GGA en vue de déterminer la phase la plus stable parmi les deux phases : la phase à spin polarisé (SP) et la phase non-spin polarisé (NSP). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure.III.25. Nous avons utilisé l'équation de Murnaghan[56], afin de déterminer les propriétés de l'état fondamental, telles que le paramètre de la maille élémentaire ( $a$ ),

## Chapitre.III : Résultats et discussions

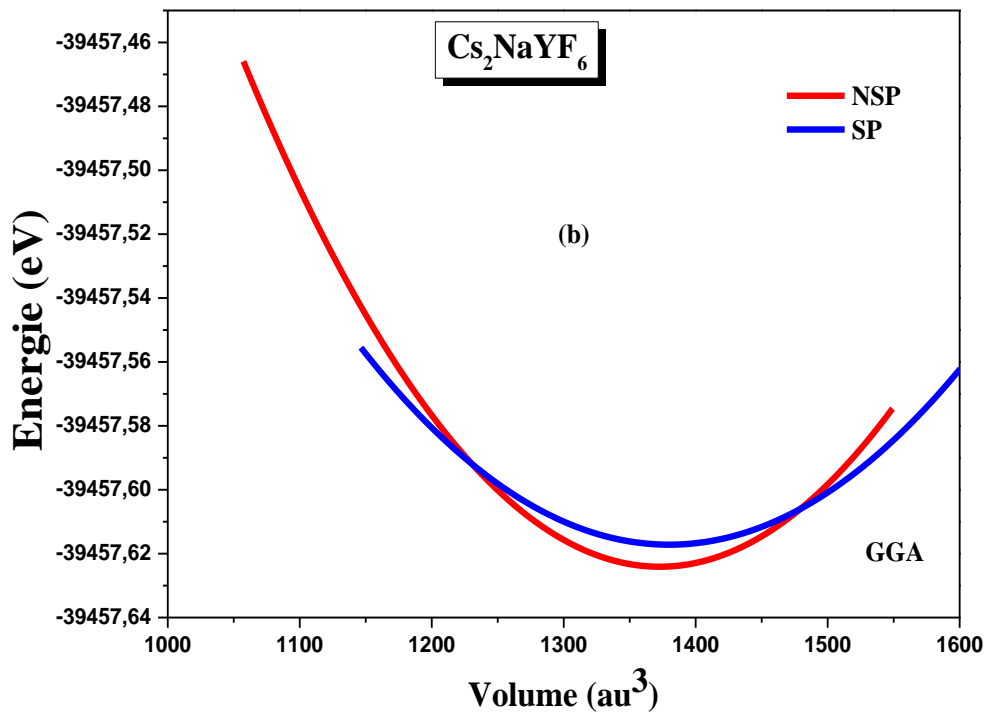
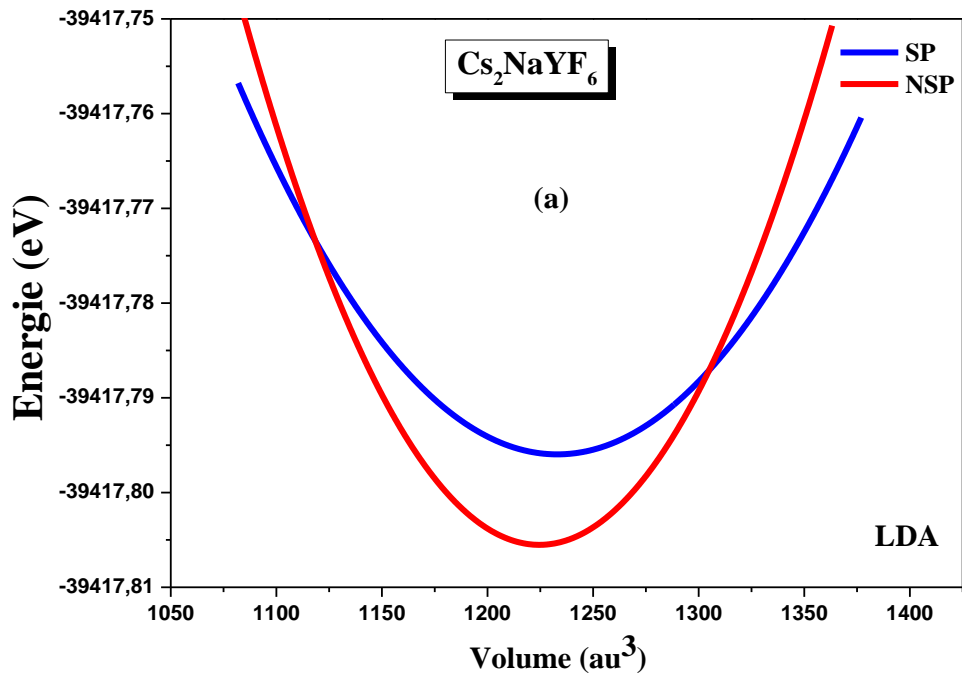
le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'). Les résultats obtenus et les valeurs théoriques et expérimentales disponibles sont résumés dans le [tableau.III.10](#)

	Ce travail				Autres travaux		
	LDA		GGA		LDA <sup>[101]</sup>	GGA <sup>[101]</sup>	Expt
	SP	NSP	SP	NSP			
a (Å)	08.979	08.981	09.297	09.295	8.806	9.404	9.02 <sup>[102]</sup> 9.07 <sup>[103]</sup>
B (GPa)	61.173	61.975	46.098	45.784	43.73	28.03	/
B'	04.737	04.312	04.347	04.573	5.2	4.4	/
volume d'équilibre V(A <sup>3</sup> )	1221.24	1222.17	1355.71	1354.97	/	/	/

**Tableau.III.10 :** paramètre de maille(a), volume de la maille élémentaire (V), module de compressibilité(B) et son dérivé (B'), comparés avec les résultats disponibles.

Nous pouvons voir clairement dans la [figure.III.24](#) et pour les deux approximations, que la phase non-spin polarisé (NSP) du composé Cs<sub>2</sub>NaYF<sub>6</sub> a une énergie inférieure à celle du spin-polarisé (SP), ce qui implique que notre composé est stable en phase NSP.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons constater que la GGA surestime le paramètre de réseau d'équilibre mais le LDA le sous-estime, bien que la concordance globale entre le paramètre de réseau calculé et expérimental soit bonne. Les courbes illustrées dans la [figure.III.24](#), montrent que l'utilisation de l'approximation GGA donne une énergie inférieure à celle LDA, c'est pourquoi nous n'avons utilisé que l'approximation GGA dans les calculs suivants.

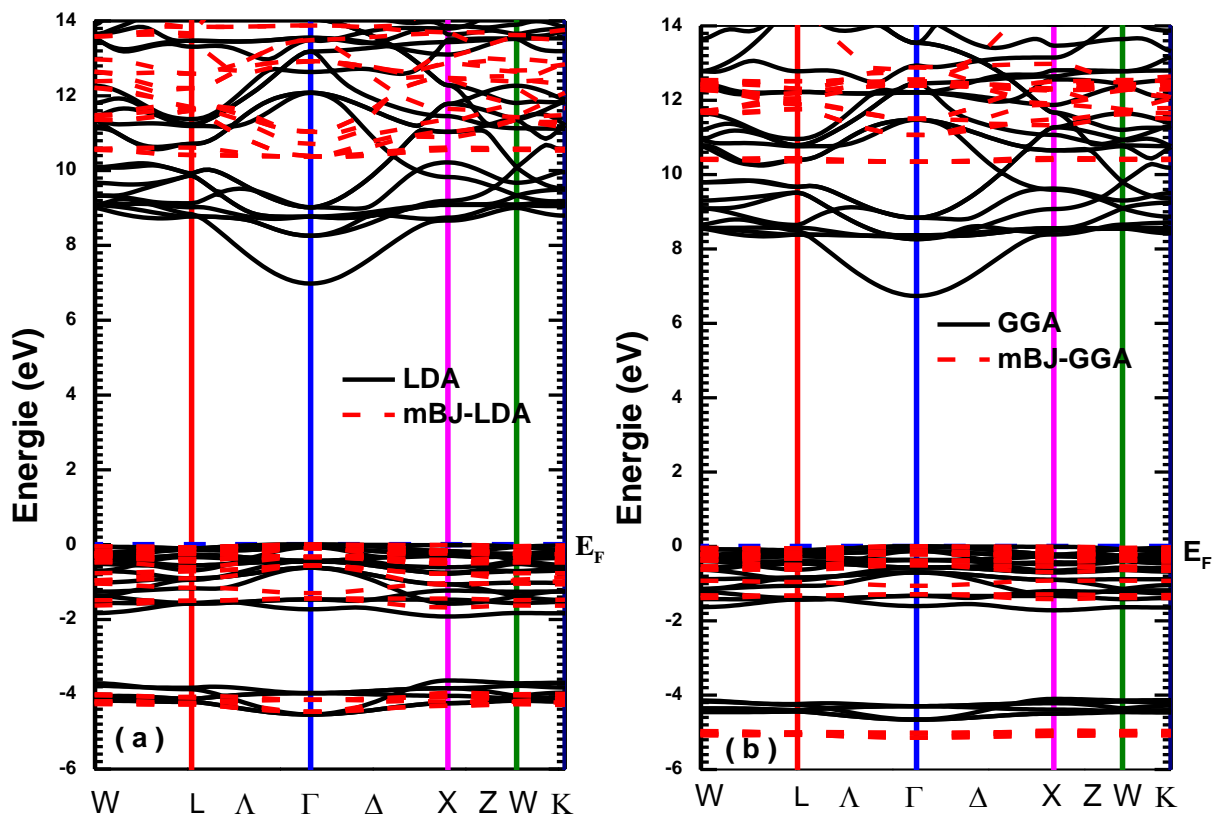


**Figure.III.24:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'élasolite  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  calculé avec les deux méthodes LDA et GGA.

### III.9.3.3. Propriétés électroniques

#### III.9.3.3.1. structure de bande

Comme l'approximation GGA sous-estime généralement les bandes interdites, nous avons appliqué le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) sur les deux méthodes (LDA et GGA), pour prédire avec précision la largeur de la bande interdite. Nous avons calculé la structure de bande pour l'état non polarisée en spin. La structure de la bande calculée, dans les directions de haute symétrie dans la zone irréductible de Brillouin, est illustrée dans la Figures.III.25 (a et b) respectivement. Le zéro d'énergie est choisi pour coïncider avec le niveau de Fermi.



**Figure.III.25 :** structure de bandes pour l'élasolite  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  calculé avec LDA, mBJ-LDA, GGA et mBJ-GGA.

## Chapitre.III : Résultats et discussions

Dans les deux approximations, la structure de bande des fluoro-elpasolites  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  a un comportement isolant, car il n'y a pas de polarisation de spin au niveau de Fermi, confirmant que  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  est un composé isolant et en conséquence, il n'y a pas de moment magnétique dans cette structure. Le bas des bandes de conduction et le haut des bandes de valence sont situés au point  $\Gamma$  de la zone irréductible de Brillouin, ce qui prouve que ce composé a une bande interdite directe dans la direction  $\Gamma-\Gamma$ . Les résultats calculés montrent que la bande interdite directe est de 6,98 eV et 6.74 eV en utilisant LDA et GGA respectivement, ce qui est inférieur à la valeur expérimentale (10,3 eV [104]), ceci est essentiellement dû au fait que les deux méthodes ont une forme simple qui n'est pas suffisamment souple pour reproduire avec précision l'énergie d'échange-corrélation. En utilisant le mBJ, nous pouvons remarquer l'apparition d'une bande interdite de largeur plus proche de la valeur expérimentale. (10.37 eV pour mBJ-LDA et 10.35eV pour mBJ- GGA), ce qui est très cohérent avec l'expérimentation et confirme que l'utilisation de mBJ améliore considérablement la précision du calcul de la bande interdite pour les isolants (voir [tableau.III. 11](#)).

	LDA	GGA	autres calcul	mBJ		Expt
				LDA	GGA	
Gap d'énergie (eV)	6.979	06.737	06.370 [101]	10.369	10.349	10.3 [104]
Position et nature de Gap	$\Gamma-\Gamma$ Directe	$\Gamma-\Gamma$ Directe	$\Gamma-\Gamma$ Directe	$\Gamma-\Gamma$ Directe	$\Gamma-\Gamma$ Directe	

**Tableau.III.11** : les valeurs des gaps calculées avec différentes méthodes, comparées avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

### III.9.3.3.2. Densité d'états (DOS)

La [figure.III.26 \(a et b\)](#) montre la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) en utilisant respectivement GGA et mBJ-GGA. La bande de conduction provient principalement de l'hybridation de tous les éléments qui font partie de  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  (Cs-p, Na-s, Na-p, Fs, Fp) et de deux pics importants de Y-d visibles à 10.34 eV et 12,48. eV, respectivement. La bande de valence est constituée principalement d'états Cs-p, Na-p et F-p, en plus de Y (d-eg) à -1,31 eV et Y (d-t2g) à -0.63eV. À partir de la [Figure III.26.b](#) et en comparant la densité d'états obtenue par les deux schémas, nous pouvons constater que

## Chapitre.III : Résultats et discussions

le groupe de bandes situé au-dessus du niveau de Fermi est déplacé vers des énergies plus élevées dans le cas du schéma mBJ-GGA. C'est pourquoi nous avons obtenu des valeurs de gap plus grandes que celle obtenues par l'approximation GGA. La bande de conduction qui a débuté à 6,74 eV pour GGA est décalée pour mBJ et commence à 10.34 eV. En analysant la densité partielle d'états, nous pouvons voir que la contribution des différents éléments constituant notre composé dans le DOS total est toujours la même pour les deux méthodes.

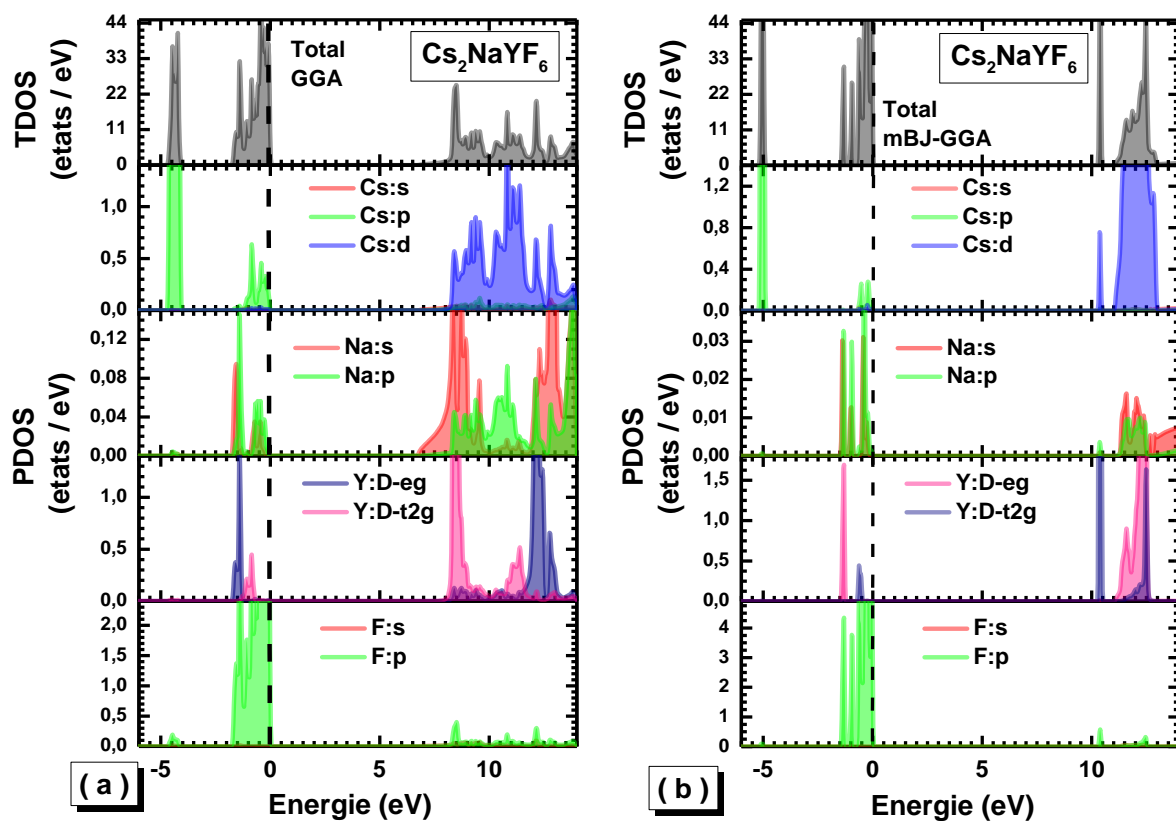


Figure.III.26 : TDOS et PDOS du composé  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  calculé par GGA et mBJ-GGA.

### III.9.3.4. Propriétés Optiques

Les propriétés optiques calculées avec GGA et mBJ-GGA à l'équilibre de  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  sont présentées à la [figure.III.27 \(a et b\)](#). L'allure de la partie réelle de la fonction diélectrique est similaire pour les deux approches utilisées, avec une différence dans les positions des pics. La constante diélectrique statique à fréquence nulle  $\epsilon_1(0)$ , qui est inversement proportionnelle à la bande interdite est plus élevée dans la GGA que dans le mBJ (2,09 pour le GGA et 1,91 pour le mBJ), ce qui améliore la bande interdite. La partie imaginaire de la fonction diélectrique est directement liée aux transitions des états occupés dans la bande de valence aux états inoccupés dans la bande de conduction. On peut voir que pour  $\epsilon_2(\omega)$ , les pics se produisent à 8,80 eV, 12,75 eV, 15,06 eV, 25,48 eV et 29,13 eV pour le GGA et à 10,60 eV, 12,69 eV, 17,46 eV, 28,48 eV et 30,52 eV pour mBJ. Une remarque importante que l'on peut faire concernant la partie réelle de la fonction diélectrique est que  $\epsilon_1(\omega)$  décroît pour atteindre des valeurs négatives. Les valeurs négatives de  $\epsilon_1(\omega)$  démontrent que, dans cette région énergétique, les ondes électromagnétiques incidentes sont principalement réfléchies par le milieu, de sorte que le matériau présente un comportement métallique et peut être utilisé dans des couches de protection contre les rayonnements dans cette plage d'énergie. L'absorption d'un photon de lumière peut se produire par l'excitation d'un électron de la bande de valence presque remplie, à travers la bande interdite et dans un état vide à l'intérieur de la bande de conduction.

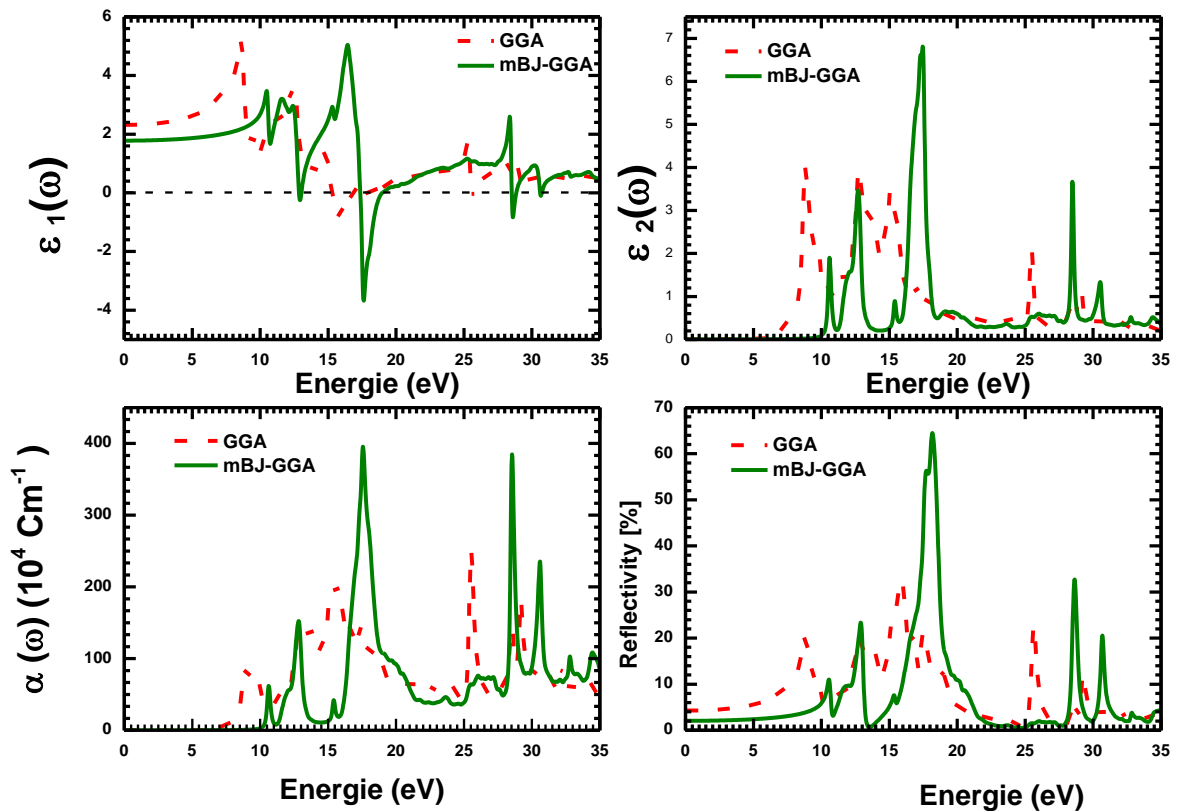


Figure.III.27 : propriétés optiques du composé  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  calculé par GGA et mBJ-GGA.

Le coefficient d'absorption de  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  en utilisant GGA et mBJ-GGA est également présenté à la Figure.III.27. Les courbes obtenues par GGA et mBJ-GGA sont similaires, mais le maximum d'absorption se produit en utilisant mBJ, à une valeur plus grand ( $395,68 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), en utilisant l'approximation GGA, il arrive à une valeur de ( $247,73 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), ceci vient confirmer que le mBJ n'améliore pas seulement les propriétés électroniques des matériaux mais également ses propriétés optiques. Dans la même figure, nous avons tracé la réflectivité de  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  en utilisant GGA et mBJ-GGA. On voit que la réflectivité est très proche de 33% pour l'approximation GGA et de 64% pour l'approximation mBJ, puis elle chute fortement. Le maximum de réflectivité se situe au voisinage de 15,88 eV pour l'approximation GGA et 18,16 eV pour l'approximation mBJ-GGA, ce qui correspond au rayonnement ultraviolet et du essentiellement à la transition entre bandes.

### III.9.3.5. Conclusion

Les propriétés électroniques, structurales et optiques des fluoro-elpasolites  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  ont été prédites en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle. Pour les propriétés électroniques et optiques, nous avons utilisé l'approximation de potentiel modifiée de Becke–Johnson (mBJ) en plus des approximations LDA et GGA. Nos résultats montrent que notre composé est non magnétique. Les paramètres structuraux étudiés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Nos résultats montrent que  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  a une bande interdite directe de 6,97 eV et de 6,74 eV avec LDA et GGA, respectivement, et de 10,36 eV et 10.34 eV avec mBJ-LDA et mBJ-GGA, respectivement. Cette large valeur de la bande interdite permet l'application de ce matériau en tant que matériaux phosphorescents de stockage de rayons X et scintillateurs. Nous avons également calculé la fonction diélectrique, l'absorption et la réflectivité des fluoro-elpasolites  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$ . La constante diélectrique statique à fréquence nulle  $\epsilon_1(0)$ , qui est inversement proportionnelle à la bande interdite, est plus élevée dans l'approximation GGA que dans l'approximation mBJ-GGA, ce qui améliore la bande interdite et confirme nos conclusions concernant les propriétés électroniques.

### Référence bibliographiques

- [1] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," *Materials Research*, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [2] J. Scott and M. Dawber, "Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics," *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 3801-3803, 2000.
- [3] J. J. Urban, W. S. Yun, Q. Gu, and H. Park, "Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 1186-1187, 2002.
- [4] A. Dejneka, "perovskite ferroelectric tuned by thermal strain."
- [5] S. A. Khan, F. Akram, R. A. Malik, J. C. Kim, R. A. Pasha, S. Lee, *et al.*, "Piezoelectric and ferroelectric properties of lead-free Ga-modified 0.65 BiFeO<sub>3</sub>-0.35 BaTiO<sub>3</sub> ceramics by water quenching process," *Ferroelectrics*, vol. 541, pp. 54-60, 2019.
- [6] R. Song, Y. Zhao, W. Li, Y. Yu, J. Sheng, Z. Li, *et al.*, "High Temperature Stability and Mechanical Quality Factor of Donor-Acceptor Co-Doped BaTiO<sub>3</sub> Piezoelectrics," *Available at SSRN 3406952*, 2019.
- [7] B. Garbarz-Glos, W. Bąk, A. Kalvane, M. Antonova, and G. Klimkowski, "Effects of CuO doping on structure, microstructure and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> solid solution," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 196, pp. 70-77, 2019.
- [8] R. Gotardo, E. Silva, R. Alonso, J. Rosso, D. Silva, G. Santos, *et al.*, "Dielectric, magnetic and structural characterizations in Mn doped 0.9 BiFeO<sub>3</sub>-0.1 BaTiO<sub>3</sub> compositions," *Ferroelectrics*, vol. 534, pp. 95-102, 2018.
- [9] B. Bouadjemi, S. Bentata, A. Abbad, W. Benstaali, and B. Bouhafs, "Half-metallic ferromagnetism in PrMnO<sub>3</sub> perovskite from first principles calculations," *Solid State Communications*, vol. 168, pp. 6-10, 2013.
- [10] G. Chen, C. Dai, and C. Ma, "A stable half-metallic ferromagnetic material SrNiO<sub>3</sub>: a prediction from first principles," in *2014 International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC-14)*, 2014.
- [11] A. Sajawal, M. Ishfaq, G. Murtaza, I. Habib, N. Muhammad, and S. Sharif, "Half metallic ferromagnetism in PrMnO<sub>3</sub> orthorhombic stable phase: an experimental and theoretical investigation," *Materials Research Express*, vol. 5, p. 116103, 2018.
- [12] L. Gu, M. M. Tavakoli, D. Zhang, Q. Zhang, A. Waleed, Y. Xiao, *et al.*, "3D Arrays of 1024-pixel image sensors based on lead halide perovskite nanowires," *Advanced Materials*, vol. 28, pp. 9713-9721, 2016.
- [13] A. Moskvina, A. Makhnev, L. Nomerovannaya, N. Loshkareva, and A. Balbashov, "Interplay of p-d and d-d charge transfer transitions in rare-earth perovskite manganites," *Physical Review B*, vol. 82, p. 035106, 2010.
- [14] H. Jin, J. Im, and A. J. Freeman, "Topological insulator phase in halide perovskite structures," *Physical Review B*, vol. 86, p. 121102, 2012.
- [15] R. A. Jishi, O. B. Ta, and A. A. Sharif, "Modeling of lead halide perovskites for photovoltaic applications," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 28344-28349, 2014.
- [16] W. Hasni, A. Boukortt, B. Bekkouche, S. Kacimi, M. Djermouni, and A. Zaoui, "B-cation effect on the electronic and magnetic properties of CeBO<sub>3</sub> (B= Ga, In) compounds from first principles study," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, pp. 901-906, 2012.
- [17] H. Fu and R. E. Cohen, "Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics," *Nature*, vol. 403, p. 281, 2000.

- [18] C. Dotzler, G. Williams, and A. Edgar, "Radiation-induced optically and thermally stimulated luminescence in RbCdF<sub>3</sub> and RbMgF<sub>3</sub>," *Current Applied Physics*, vol. 8, pp. 447-450, 2008.
- [19] M. Falin, K. Gerasimov, and V. Latypov, "EPR and optical spectroscopy of the Tm<sup>2+</sup> ion in the KMgF<sub>3</sub> single crystal," *Journal of Luminescence*, vol. 132, pp. 2537-2540, 2012.
- [20] S. Naeem, G. Murtaza, R. Khenata, and M. Khalid, "First principle study of CsSrM<sub>3</sub> (M= F, Cl)," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 414, pp. 91-96, 2013.
- [21] F. Koussinsa and M. Diot, "Etude thermodynamique des fluoroperovskites KCaF<sub>3</sub>, CsCaF<sub>3</sub> et KCdF<sub>3</sub> dans le domaine de basses températures (10 à 300 K)," *Thermochimica acta*, vol. 216, pp. 95-106, 1993.
- [22] V. Luaña, A. Costales, A. M. Pendás, M. Flórez, and V. M. G. Fernández, "Structural and chemical stability of halide perovskites," *Solid state communications*, vol. 104, pp. 47-50, 1997.
- [23] G. Hörsch and H. J. Paus, "A new color center laser on the basis of lead-doped KMgF<sub>3</sub>," *Optics communications*, vol. 60, pp. 69-73, 1986.
- [24] K. Shimamura, "K. Shimamura, H. Sato, A. Bensalah, V. Sudesh, H. Machida, N. Sarukura, and T. Fukuda, Cryst. Res. Technol. 36, 801 (2001)," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 36, p. 801, 2001.
- [25] P. Berastegui, S. Hull, and S. Eriksson, "A low-temperature structural phase transition in CsPbF<sub>3</sub>," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, p. 5077, 2001.
- [26] R. Daniels, G. Margaritondo, R. Heaton, and C. C. Lin, "Experimental study of the electronic structure of KMg F<sub>3</sub>," *Physical Review B*, vol. 27, p. 3878, 1983.
- [27] G. Murtaza, R. Khenata, M. Khalid, and S. Naeem, "Elastic and optoelectronic properties of RbMF<sub>3</sub> (M= Zn, Cd, Hg): A mBJ density functional calculation," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 410, pp. 131-136, 2013.
- [28] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [30] B. Bouadjemi, S. Bentata, A. Abbad, and W. Benstaali, "Ab-initio study of optoelectronic and magnetic properties of the orthorhombic NdMnO<sub>3</sub> perovskite," *Solid State Communications*, vol. 207, pp. 9-15, 2015.
- [31] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical review letters*, vol. 102, p. 226401, 2009.
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [33] V. Goldschmidt, "Skifter Norske Videnskaps-Akad," *Mater. Naturvid. Kl*, 1926.
- [34] Z. Huang, Y. Zhao, H. Hou, and P. Han, "Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Si and Al<sub>2</sub>Y phases from first-principles calculations," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, pp. 1075-1081, 2012.
- [35] A. Yakoubi, O. Baraka, and B. Bouhafs, "Structural and electronic properties of the Laves phase based on rare earth type BaM<sub>2</sub> (M= Rh, Pd, Pt)," *Results in Physics*, vol. 2, pp. 58-65, 2012.
- [36] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, 1944.
- [37] M. Brik, "Comparative first-principles calculations of electronic, optical and elastic anisotropy properties of CsXBr<sub>3</sub> (X= Ca, Ge, Sn) crystals," *Solid State Communications*, vol. 151, pp. 1733-1738, 2011.

- [38] T. Krishnamoorthy, H. Ding, C. Yan, W. L. Leong, T. Baikie, Z. Zhang, *et al.*, "Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 23829-23832, 2015.
- [39] G. Murtaza and I. Ahmad, "First principle study of the structural and optoelectronic properties of cubic perovskites CsPbM<sub>3</sub> (M= Cl, Br, I)," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, pp. 3222-3229, 2011.
- [40] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids," *Physical Review B*, vol. 50, p. 7279, 1994.
- [41] E. Engel and S. H. Vosko, "Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations," *Physical Review B*, vol. 47, p. 13164, 1993.
- [42] L.-y. Huang and W. R. Lambrecht, "Vibrational spectra and nonlinear optical coefficients of rhombohedral CsGeX<sub>3</sub> halide compounds with X= I, Br, Cl," *Physical Review B*, vol. 94, p. 115202, 2016.
- [43] B. Erdinc, M. N. Secuk, M. Aycibin, S. E. Gülebagan, E. K. Dogan, and H. Akkus, "Ab-initio study of CsGeCl<sub>3</sub> compound in paraelectric and ferroelectric phases," *Ferroelectrics*, vol. 494, pp. 138-149, 2016/04/08 2016.
- [44] M. Roknuzzaman, K. K. Ostrikov, H. Wang, A. Du, and T. Tesfamichael, "Towards lead-free perovskite photovoltaics and optoelectronics by ab-initio simulations," *Scientific reports*, vol. 7, p. 14025, 2017.
- [45] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, and M. Driz, "Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of KMgF<sub>3</sub>," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, pp. 185-191, 2005.
- [46] R. d. L. Kronig, "On the theory of dispersion of x-rays," *Josa*, vol. 12, pp. 547-557, 1926.
- [47] G. Murtaza, I. Ahmad, and A. Afaq, "Shift of indirect to direct bandgap in going from K to Cs in MCaF<sub>3</sub> (M= K, Rb, Cs)," *Solid State Sciences*, vol. 16, pp. 152-157, 2013.
- [48] H. Riedl and R. Schoolar, "Dispersion of the refractive index near the fundamental absorption edge in PBS," *Physical Review*, vol. 131, p. 2082, 1963.
- [49] K.-E. Peiponen, V. Lucarini, E. Vartiainen, and J. Saarinen, "Kramers-Kronig relations and sum rules of negative refractive index media," *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 41, pp. 61-65, 2004.
- [50] J. Sun, H.-T. Wang, J. He, and Y. Tian, "Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO," *Physical Review B*, vol. 71, p. 125132, 2005.
- [51] S. Benatmane, L. Beldi, H. Bendaoud, S. Méçabih, B. Abbar, and B. Bouhafs, "Spin-polarized optical properties of half-metallic binary XBi (X= Ca, Sr and Ba) compounds in zinc blende and wurtzite phases," *Indian Journal of Physics*, vol. 93, pp. 627-638, 2019.
- [52] L. J. Wang, A. Kuzmich, and A. Dogariu, "Gain-assisted superluminal light propagation," *Nature*, vol. 406, p. 277, 2000.
- [53] D. Mugnai, A. Ranfagni, and R. Ruggeri, "Observation of superluminal behaviors in wave propagation," *Physical review letters*, vol. 84, p. 4830, 2000.
- [54] A. Meziani, D. Heciri, and H. Belkhir, "Structural, electronic, elastic and optical properties of fluoro-perovskite KZnF<sub>3</sub>," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, pp. 3646-3652, 2011.
- [55] B. Xu, X. Li, J. Sun, and L. Yi, "Electronic structure, ferroelectricity and optical properties of CaBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>," *The European Physical Journal B*, vol. 66, pp. 483-487, 2008.

- [56] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, vol. 30, p. 244, 1944.
- [57] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics, 6th edn., translated by Y," *Uno, N. Tsuya, A. Morita and J. Yamashita, (Maruzen, Tokyo, 1986) pp*, pp. 124-129, 1986.
- [58] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, "Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 10311-10323, 05/15/ 1990.
- [59] G. Grimvall, *Thermophysical properties of materials*: Elsevier, 1999.
- [60] S. F. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, pp. 823-843, 1954/08/01 1954.
- [61] D. G. Pettifor, "Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics," *Materials Science and Technology*, vol. 8, pp. 345-349, 1992/04/01 1992.
- [62] F. Birch, "Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 83, pp. 1257-1268, 1978.
- [63] J. R. Christman, *Fundamentals of solid state physics / J. Richard Christman*. New York: Wiley, 1988.
- [64] Z. Hashin and S. Shtrikman, "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of polycrystals," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 10, pp. 343-352, 1962/10/01/ 1962.
- [65] W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik, édité par Taubner," *Leipzig* (1929).
- [66] D. H. Chung and W. R. Buessem, "The Voigt-Reuss-Hill Approximation and Elastic Moduli of Polycrystalline MgO, CaF<sub>2</sub>, β-ZnS, ZnSe, and CdTe," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, pp. 2535-2540, 1967.
- [67] A. Reuss, "Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals," *Z. Angew. Math. Mech*, vol. 9, pp. 49-58, 1929.
- [68] A. Reuss, "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle," *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 9, pp. 49-58, 1929.
- [69] M. Rousseau, J. Nouet, and A. Zarembowitch, "Interatomic force constants studies of AMF<sub>3</sub>perovskite-type crystals (A = K, Rb; M = Mg, Ni, Co, Zn, Mn)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 35, pp. 921-926, 1974/01/01/ 1974.
- [70] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, and A. M. Pendás, "First-principles study of the rocksalt--cesium chloride relative phase stability in alkali halides," *Physical Review B*, vol. 66, p. 144112, 10/31/ 2002.
- [71] M. A. Blanco, A. M. Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, and R. Franco, "Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 368, pp. 245-255, 1996/09/27/ 1996.
- [72] A. Chanda, T. Ruchti, and V. Unnikrishnan, "Computational Modeling of Wound Suture: A Review," *IEEE Reviews in Biomedical Engineering*, vol. 11, pp. 165-176, 2018.
- [73] H. Bouafia, S. Hiadsi, B. Abidri, A. Akriche, L. Ghalouci, and B. Sahli, "Structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of KTaO<sub>3</sub> and NaTaO<sub>3</sub>: Ab initio

- investigations," *Computational Materials Science*, vol. 75, pp. 1-8, 2013/07/01/ 2013.
- [74] E. Engel and S. H. Vosko, "Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations," *Physical Review B*, vol. 47, pp. 13164-13174, 05/15/ 1993.
- [75] A. T. Petit and Dulong, *Recherches Sur quelques points importants de la theorie de la chaleur*, 1819.
- [76] M. Borowski, *Perovskites: structure, properties, and uses*: Nova Science Publishers Hauppauge, NY, 2010.
- [77] R. Haegele, W. Verscharen, and D. Babel, "Single-crystal structural data of some fluorides and cyanides A<sub>2</sub>IBIM<sub>3</sub>X<sub>6</sub> of elpasolite family," vol. 30, ed: VERLAG Z NATURFORSCH POSTFACH 2645, W-7400 TUBINGEN, GERMANY, 1975, pp. 462-464.
- [78] E. Bucher, H. Guggenheim, K. Andres, G. Hull Jr, and A. Cooper, "Magnetic properties of some cubic rare-earth elpasolite hexafluorides," *Physical Review B*, vol. 10, p. 2945, 1974.
- [79] P. Greenough and A. Paulusz, "The 2 E<sub>g</sub> → 4 A<sub>2g</sub> phosphorescence spectrum of the Cr<sup>3+</sup> ion in K<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 70, pp. 1967-1972, 1979.
- [80] L. Sosman, A. D. Tavares Jr, R. Da Fonseca, T. Abritta, and N. Khaidukov, "Study of optical properties of Cr<sup>3+</sup> ions in Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub> single crystals," *Solid state communications*, vol. 114, pp. 661-665, 2000.
- [81] R. Da Fonseca, A. D. Tavares Jr, P. Silva, T. Abritta, and N. Khaidukov, "Investigation of Cr<sup>3+</sup> ions in Cs<sub>2</sub>NaGaF<sub>6</sub> single crystals by optical spectroscopy," *Solid state communications*, vol. 110, pp. 519-524, 1999.
- [82] T. Pawlik and J.-M. Spaeth, "Investigation of the x-ray storage phosphors Cs<sub>2</sub>NaYF<sub>6</sub>: Pr<sup>3+</sup> or Ce<sup>3+</sup>," *Journal of applied physics*, vol. 82, pp. 4236-4240, 1997.
- [83] T. Pawlik, J.-M. Spaeth, M. Otte, and H. Overhof, "Endor-investigations of rare earth and transition metal ions in the cubic elpasolite crystal Cs<sub>2</sub>NaYF<sub>6</sub>," *Radiation effects and defects in solids*, vol. 135, pp. 49-54, 1995.
- [84] T. Pawlik and J. M. Spaeth, "Investigation of Radiation-Induced Defects in Cs<sub>2</sub>NaYF<sub>6</sub>," *physica status solidi (b)*, vol. 203, pp. 43-52, 1997.
- [85] E. Fargin, B. Lestienne, and J. Dance, "ESR of Cr<sup>3+</sup> in the 12r hexagonal perovskite Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>," *Solid State Communications*, vol. 75, pp. 769-771, 1990.
- [86] J. Boldú, R. Gleason, and P. Muñoz, "Single crystal EPR study of trivalent gadolinium in Cs<sub>2</sub>NaInCl<sub>6</sub> in the 6-300 K interval," *Revista mexicana de física*, vol. 51, pp. 199-202, 2005.
- [87] H. Vrielinck, F. Loncke, F. Callens, P. Matthys, and N. Khaidukov, "Identification of Cr<sup>3+</sup> centers in Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub> and Cs<sub>2</sub>NaGaF<sub>6</sub> crystals by EPR and ENDOR paramagnetic resonance techniques," *Physical Review B*, vol. 70, p. 144111, 2004.
- [88] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, "Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure," *Nature*, vol. 395, p. 677, 1998.
- [89] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, "Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite Sr<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub>," *Physical Review B*, vol. 59, p. 11159, 1999.
- [90] H. N. Bordallo, R. W. Henning, L. P. Sosman, R. J. da Fonseca, A. D. Tavares Jr, K. M. Hanif, *et al.*, "Structural and vibrational study of chromium doped elpasolite crystals Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, pp. 4300-4305, 2001.

- [91] H. Bordallo, X. Wang, K. Hanif, G. Strouse, R. Da Fonseca, L. Sosman, *et al.*, "Structure determination and a vibrational study for the hexagonal elpasolite Cs<sub>2</sub>NaGaF<sub>6</sub>: Cr<sup>3+</sup>," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 12383, 2002.
- [92] M. Ahrens, G. Scholz, and E. Kemnitz, "Synthesis and Crystal Structure of RbKLiAlF<sub>6</sub>—the First Al-Elpasolite with Three Different Alkali Metals," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 634, pp. 2978-2981, 2008.
- [93] N. N. Anua, R. Ahmed, A. Shaari, M. A. Saeed, B. U. Haq, and S. Goumri-Said, "Non-local exchange correlation functionals impact on the structural, electronic and optical properties of III–V arsenides," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 28, p. 105015, 2013.
- [94] P. Hohenberg and W. Kohn, "Phys. Rev.," *B*, vol. 136, pp. 864-871, 1964.
- [95] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [96] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential," *Physical Review B*, vol. 83, p. 195134, 2011.
- [97] D. J. Singh, "Structure and optical properties of high light output halide scintillators," *Physical Review B*, vol. 82, p. 155145, 2010.
- [98] D. J. Singh, "Electronic structure calculations with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional," *Physical Review B*, vol. 82, p. 205102, 2010.
- [99] S.-D. Guo and B.-G. Liu, "CONDENSED MATTER: ELECTRONIC STRUCTURE, ELECTRICAL, MAGNETIC, AND OPTICAL PROPERTIES: Density-functional theory investigation of energy gaps and optical properties of Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te and In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As," *Chinese Physics B*, vol. 21, p. 017101, 2012.
- [100] J. Kuneš, P. Novak, R. Schmid, P. Blaha, and K. Schwarz, "Electronic structure of fcc Th: Spin-orbit calculation with 6 p 1/2 local orbital extension," *Physical Review B*, vol. 64, p. 153102, 2001.
- [101] M. G. Brik, V. Krasnenko, and P. A. Tanner, "Density functional studies of cubic elpasolites Cs<sub>2</sub>NaYX<sub>6</sub> (X= F, Cl, Br) at ambient and elevated hydrostatic pressure," *Journal of Luminescence*, vol. 152, pp. 49-53, 2014.
- [102] M. Falin, K. Gerasimov, A. Leushin, and N. Khaidukov, "Optical spectroscopy of Yb<sup>3+</sup> in the Cs<sub>2</sub>NaYF<sub>6</sub> single crystal," *Journal of Luminescence*, vol. 128, pp. 1103-1107, 2008.
- [103] A. Vedrine, J. Besse, and G. Capestan, "Fluorures triples de structure perovskite, de sodiumpotassium-rubidium ou césium, de calcium et d'yttrium-lantane ou gallium substitution diverses entre ces éléments," *Rev. Chem. Miner*, vol. 7, pp. 593-610, 1970.
- [104] C.-K. Duan, P. A. Tanner, V. Makhov, and N. Khaidukov, "Emission and excitation spectra of Ce<sup>3+</sup> and Pr<sup>3+</sup> ions in hexafluoroelpasolite lattices," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, pp. 8870-8876, 2011.



# Conclusion générale



## Conclusion générale et perspectives

Dans la première partie, les propriétés structurales, électroniques optiques, élastiques et thermodynamique de  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) sont calculées par la méthode FP-LAPW basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité avec l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) et le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) implémentés dans le code de calcul wien2k. Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire. Le paramètre du réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ) sont déterminés après l'ajustement de l'énergie totale  $E$  obtenue à partir de l'équation d'état de Murnaghan. Les halides pérovskites cubiques  $AGeX_3$  ( $A=K, Rb$  et  $Cs$  ;  $X=F, Cl, Br$  et  $I$ ) ont en commun le caractère direct de leur bande interdite (gap) dans la direction R—R avec des valeurs entre 2.0eV et 0.60eV, le gap diminue en passant de F à I. La densité de charge électronique montre une liaison ionique (entre A et X) et covalente (entre Ge et X) de ces composés. Les propriétés optiques de ces composés comme les parties réelles et imaginaires des fonctions diélectriques, des indices de réfraction, la réflectivité et les coefficients d'absorption sont également calculés. La bande interdite directe et l'absorption élevée de ces composés dans la gamme d'énergie visible et ultraviolette permettent à ces pérovskites d'être utilisées dans des dispositifs optiques et optoélectroniques fonctionnant dans cette gamme du spectre énergétique. Les propriétés thermodynamiques de ces composés sont calculées en utilisant le programme de Gibbs. Bien que nous n'ayons pas trouvé des résultats théoriques ou expérimentaux pour nos composés et cela pour les différentes propriétés étudiées dans ce travail. Pour toute recherche expérimentale ou théorique future, ces résultats pourraient être utilisés comme résultats de référence.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques des halides pérovskites double  $K_2GeSiX_6$  ( $X= F, Cl, Br$  et  $I$ ) et les fluoropérovskites cubiques  $Cs_2NaYF_6$  dans l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA) comme potentiel d'échange et de corrélation. L'approximation de potentiel modifiée de Becke - Johnson (mBJ) est également utilisée pour calculer les propriétés électroniques et optiques de ces matériaux.

Nous avons analysé les paramètres structuraux, les densités d'états totales et partielles, les fonctions diélectriques, l'absorption et la réflectivité.

Concernant les halides perovskites doubles  $K_2GeSiX_6$  ( $X = F, Cl, Br$  et  $I$ ), ces composés ont des gaps directs dans la direction  $\Gamma - \Gamma$ , avec des valeurs ajustables par la substitution d'halogène (de 0.1 eV à 2.3 eV), ce sont des semi-conducteurs à gap direct, en plus la large gamme d'absorption qui correspond à des valeurs d'énergie du visible à l'ultraviolet montre l'utilité de ces composés pour divers appareils optiques et optoélectroniques fonctionnant dans cette gamme d'énergie comme les cellules solaires ou les applications photovoltaïques. La plus grande réflectivité est enregistrée pour  $K_2GeSiF_6$  avec une valeur de 50.46% à l'énergie 24.26 eV, qui correspond au domaine ultraviolet, les deux composés  $K_2GeSiBr_6$  et  $K_2GeSiI_6$  ont une réflectivité maximale dans le domaine visible de la lumière avec 28.17% à l'énergie 1.92 eV, qui correspond au rayonnement rouge de la lumière et 35.52% à l'énergie 2.16 eV, qui correspond au rayonnement orange de la lumière respectivement. Pour  $K_2GeSiCl_6$  il a une réflectivité maximale de 28.52% à l'énergie 23.80 eV qui correspond au rayonnement ultraviolet.

Concernant les élipasolites  $Cs_2NaYF_6$ , les résultats montrent que la structure de bande a un comportement isolant pour les deux sens de spin et qu'il n'y a donc pas de moment magnétique net. L'approximation mBJ-GGA permet d'obtenir une large bande interdite de 10.34 eV, ce qui permet l'application de ces matériaux en tant que matériaux phosphorescents de stockage de rayons X et scintillateurs.

Comme perspectives pour ce travail on peut envisager à court terme, de compléter cette investigation par l'étude d'autres propriétés telles que les propriétés thermoélectriques on emploie le code **Boltz-TraP**.

À moyen terme nous envisageons de dopé ces composés par un métal de transition pour avoir des matériaux magnétiques, et d'investiguer les résultats qui peuvent être obtenus



---

# Production scientifique

---

### Publications internationale

- Optoelectronic properties of germanium iodide perovskites  $AGeI_3$  (A = K, Rb and Cs): first principles investigations , M. Houari· B. Bouadjemi· M. Matougui S. Haid,T. Lantri, Z. Aziz, S. Bentata · B. Bouhafs, *Optical and Quantum Electronics*(2019) , <https://doi.org/10.1007/s11082-019-1949-y>
- Semiconductor behavior of halide perovskites  $AGeX_3$  (A = K, Rb and Cs; X = F, Cl and Br): first-principles calculations, **M Houari**, B Bouadjemi1 , S Haid, M Matougui, T Lantri, Z Aziz, S Bentata and B Bouhafs , *Indian Journal of Physics* (2019) , <https://doi.org/10.1007/s12648-019-01480-0>
- Structural, electronic and optical properties of cubic fluoroelpasolite  $Cs_2NaYF_6$  by density functional theory, **M. Houari**, B. Bouadjemi, A. Abbad, W. Benstaali, S. Haid, T. Lantri,A. Zitouni, S. Bentataa,, B. Bouhafs, Z. Aziz , *Chinese Journal of Physics* 56 (2018) 1756–1763, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.05.004>
- Rattling Heusler semiconductors' thermoelectric properties: First principles prediction, M. Matougui, B. Bouadjemi, **M. Houari**, S. Haid, T. Lantri, A. Zitouni,S. Bentata, B. Bouhafs, Z. Aziz , *Chinese Journal of Physics* 57 (2019) 195–210, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.11.015>
- Investigation of DFT+U effect of Holmium rare-earth on the electronic, magnetic and the half-metallic ferromagnetic properties' of double perovskite  $Ba_2HoReO_6$  , Slimane Haid, Bouabdellah Bouadjemi, **Mohammed Houari**, Mohamed Matougui, Tayeb Lantri, Samir Bentata, Zoubir Aziz , *Solid State Communications* 294 (2019) 29–35, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.03.001>

### Communications international

- Thermodynamic properties of halide perovskite  $\text{CsSnX}_3$  (X: F, Cl, Br and I) for solar cells applications, **Houari.Mohammed**, Bouadjmi.B, Haid.S, Lantri.T, Matougui.M, Bentata.S, Third International Workshop on thermodynamics of Metallic Alloys (WITAM 2017), November 28-30. **2017**, Batana, Algeria.
- Investigation structure, electronic and thermodynamic properties of double perovskite compounds, HAID Slimane, **Houari Mohammed** Third International Workshop on thermodynamics of Metallic Alloys (WITAM 2017), November 28-30. **2017**, Batana, Algerai.
- Structural and Optoelectronic Properties in halide Perovskites for solar cell and laser applications, **Houari mohammed**, Slimane Haid, Bouabdellah Bouadjemi, Tayeb Lantri, Mohamed Matougui Ali Zitouni and Samir Bentata, ( OPAL 2018), May 5-7. 2018 Oran, Algeria
- Optoelectronic and structural properties of ordered double perovskite from first-principales calculations, ( OPAL 2018), May 5-7. 2018 Oran, Algeria
- Magnetic and electronic properties of CFC ordered double perovskite half-metallic behavior, ferromagnetic coupling predicted by first-principle calculations, S.Haid, **M.Houari**, B.Bouadjemi and S.Bentata. *Second International Workshop on Magnetic Materials & Nanomaterials (MMN-2018), October 01-04 2018, Boumerdes – Algeria.*

### Communications National

---

- Ab-initio study of Structural, Electronic and Thermodynamic properties of the cubic halide perovskite  $\text{CsSnX}_3$  (X: F, Cl, Br and I), **Houari Mohammed**, B.Bouadjmi, S.Bentata, S.Haid, T.Lantri, W. Benstaali, M.Matougui, A. Zitouni and Z. Aziz. 5<sup>ème</sup> Journée de la Recherches 20 /04/2017, Mostaganem, Algérie.
- Study of Optoelectronic Properties in halide Perovskites for solar cell and laser applications, **M.HOURI**, S.HAID, B.BOUADJEMI, T.LANTRI, Z. AZIZ, A.ZITOUNI, S.BENTATA, 6<sup>ème</sup> Journée de la Recherches 26 /04/2018, Mostaganem, Algérie.
- Thermoelectric and thermodynamic properties of order double perovskite compound  $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ : FP-LAPW method. S.HAID, **M.HOUARI**, B.Bouadjemi, T.Lantri, Z.AZIZI, S.BENTATA. 6<sup>ème</sup> journée des doctorants 26/04/ 2018. Mostaganem, Algerai.
- Ab-initio study structural, electronic and thermodynamic properties of ordered double perovskite compound  $\text{Sr}_2\text{CrYO}_6$ . Haid.S, Bouadjemi.B, Matougui.M, **Houari.M** and Bentata.S., *La première journée de physique (JPUMI-2018) 02 Mai 2018. Mascara, Algerai.*