RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE MÉDÉA

FACULTÉ DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par :

TALEB AHMED Imene
BELAGOUN Hadil

Thème :

Études ab-initio des propriétés physiques des composés fluoroperovskites.

Soutenue à distance le : 17 /06 /2023, Devant le jury composé de :

Dr. DEHBAOUI Mourad	Grade : M.C.A	UYF-Médéa	Président
Dr. KHERROUBI Boumediene	Grade : M.C.B	UYF-Médéa	Examinateur
Dr. RADJAI Missoum	Grade : M.C.A	UYF-Médéa	Encadreur
Dr. HOUATIS Djamel	Grade : M.C.A	UYF-Médéa	Co-encadreur

Année universitaire 2022-2023

Résumé

Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques pour les composés ternaires flouro pérovskites $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et le $AgSrF_3$ qui se cristallise dans la structure cubique et appartienne au groupe $Pm\bar{3}m$ (221), en utilisant la méthode du pseudo-potentiel des ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code CASTEP.Nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBEsol) comme potentiel de corrélation d'échange.

Nous avons calculé les propriétés structurales telles que le paramètredu réseau, le module de compressibilité et sa dérivée et ils sont en bon accord avec les données disponibles.

À partir des constantes élastiques calculées, nous avons étudié la stabilité mécanique pour sa matière ainsi que leur comportement ductile/fragile et leur anisotropie, nous avons exploré les propriétés élastiques pour ces matières étudiées, les modules d'élasticité isotropes (module de compressibilité, module de cisaillement, module de Young et le coefficient de poisson et la vitesse d'onde élastique et la température de Debye), en utilisant des approximations de Voigt, Russ et Hill.

Les calculs des structures de bande électroniques montrent que les deux composés $AgBeF_3$et $AgCaF_3$ ont une bande interdite indirecte (M-Γ), alors que $AgSrF_3$ a une bande interdite directe(Γ-Γ), La contribution des différentes bandes a été analysée à partir des courbes de densité d'états électroniques totale et partielle (TDOS et PDOS).

Mots clés :flouro pérovskites, DFT, GGA-PBEsol,CASTEP,propriétésstructurales, élastique, électronique.

Abstract

In this thesis, we studied the structural, elastic and electronic properties for the ternary compounds flouro perovskites $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ and the $AgSrF_3$ which crystallizes in the cubic structure and belongs to the $Pm\bar{3}m$ group (221), using the pseudopotential-wave method planes (PP-PW) within the framework of density functional theory (DFT) implemented in the CASTEP code. We used the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBEsol) as potential exchange correlation.

We calculated the structural properties such as the lattice parameter, the compressibility modulus and its derivative and they are in good agreement with the available data.

From the calculated elastic constants, we studied the mechanical stability for this material as well as their ductile/brittle behavior and their anisotropy, we explored the elastic properties for these studied materials the isotropic moduli of elasticity (modulus of compressibility, modulus of shear, Young's modulus and Poisson's ratio and elastic wave velocity and Debye temperature), using approximations of Voigt, Russ and Hill.

Calculations of the electronic band structures show that the two compounds $AgBeF_3$ and $AgCaF_3$ have an indirect band gap (M-Γ), while $AgSrF_3$ has a direct band gap (Γ-Γ). The contribution of the different bands was analyzed from the curves of total and partial electronic density of states (TDOS and PDOS).

Key words: flouro perovskites, DFT, GGA-PBEsol, CASTEP, structural properties, elastic, electronics.

ملخص

في هذه المذكرة، درسنا الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية للمركبات الثلاثية فلورو بيروفسكايت $AgBeF_3$و$AgCaF_3$ و$AgSrF_3$ التي تتبلور في التركيب المكعب وتنتمي إلى مجموعة (221) $Pm\bar{3}m$ ، باستخدام نظرية الكمونات الكاذبة والأمواج المستوية (PP -PW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في كود CASTEP.استخدمنا تقريب التدرج المعمم Perdew-Burke- Ernzerhof (GGA-PBEsol) باعتباره ارتباط التبادل المحتمل.

قمنا بحساب الخصائص البنيوية مثل المعامل الشبكي ومعامل الانضغاط ومشتقاته وهي متوافقة جيدًا مع البيانات المتاحة.

من الثوابت المرنة المحسوبة، درسنا الثبات الميكانيكي لهذه المواد بالإضافة إلى سلوكها المرن / الهش وتباين الخواص، اكتشفنا الخصائص المرنة لهذه المواد المدروسة، معامل الخواص للمرونة (معامل الانضغاط، معامل القص، معامل يونغ ونسبة بواسون وسرعة الموجة المرنة ودرجة حرارة ديباي) ، باستخدام تقديرات تقريبية لـ Voigt و Russ و Hill.

تظهر حسابات هياكل النطاق الإلكتروني أن المركبين $AgBeF_3$ و $AgCaF_3$ لهما فجوة نطاق غير مباشرة (Γ-M)، بينما يحتوي $AgSrF_3$ على فجوة نطاق مباشرة .(Γ-Γ) تم تحليل مساهمة النطاقات المختلفة من منحنيات الكثافة الإلكترونية الكلية والجزئية للحالات(TDOS) و(PDOS).

الكلمات المفتاحية: فلورو بيروفسكايت ، DFT، GGA-PBEsol، CASTEP، الخصائص الهيكلية ، المرونة ، الإلكترونيات.

Remerciements

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à Allah pour nous avoir accordé la patience, la persévérance et la sagesse dont nous avons besoin pour terminer notre mémoire de fin d'études.

Nous tiendrons à exprimer notre gratitude envers nos encadreurs Dr.RADJAI Missoum et Dr. HOUATIS Djamel pour leur soutien et l'encouragement tout long de notre parcours d'études, leur présence leurs conseils et leur bienveillance ont été d'une aide inestimable pour nous.

Nous remercions également le Dr. DEHBAOUI Mourad pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant le jury de ce mémoire.

Nos remerciements vont également au Dr.KHERROUBI Boumediene qui a accepté d'évaluer ce travail.

Nous tenons à remercier Dr. HAIRECHE Sofiane, qui n'a jamais hésité un instant à nous apporter son aide et ses motivations inspirantes pour nous tout au long de nos années d'études, toujours ancrées dans nos esprits, merci beaucoup monsieur.

Encore une fois, nous remercions du fond du cœur tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin.

إهـــداء

"وآخر دعواهم أن الحمدلله رب العالمين"

الحـمـد لله

ما انتهى درب ولاتم سعي إلا بفضله،

إلى أمي وأبي،إن إنتاجي ماهو إلا تربيتكم أنتم وهبتموني القلم فشكرا.

إلى أختاي وردتاي سلمى وسميرة

إلى عمي الأستاذ البروفيسور طالب أحمد مراد كل الشكر على المساعدة القيمة التي قدمها لي،

إلى رفيق دربي المنتظر ياسين والذي أتمنى أن تستمر رحلتنا المشتركة في الحياة،

إلى دكاترة الجامعة شكرا لكم على الجهود المبذولة في تعليمنا وإرشادنا، على الملاحظات

والتوجيهات التي بفضلها أتممنا هذا العمل المتواضع

إلى الصديقة الودودة سارة شهبة مونة التي قدمت لنا يد المساعدة ولم تبخل علينا بشيء،

إلى زميلات الدراسة وسام،دعاء، هديل،رحمة، مروة، أسماء شكرا على كل الذكريات الجميلة

التي قمنا بخلقها خلال فترة دراستنا،

وفي الأخير أقدم شكري لكل قريب وبعيد قدم لي الدعم معنويا كان أو فكريا.

إيمان



إهـــــداء

كفى بالله وكيلا والحمدللهوصلاةوسلام

على حبيبنا وسيدنامحمدﷺوأهله وصحبه

أجمعين أمابعد

أسيرفي دروب الحياة وتبقى فقط الذكريات

وتمر قاطرة بحثي بالصعوبات وبعدطول مسيرتي وصلت مبتغاي

قال -تعالى-: (وَجَعَلْنَامِنْهُمْ أَئِمَّةً يَهْدُونَ بِأَمْرِنَا لَمَّا صَبَرُوا وَكَانُوا بِآيَاتِنَا يُوقِنُونَ)

بفضل الله وعونه ها أنا أَصِلُ إلى يهذا اليوم وألق ثمرة صبر يوما زادني تجشما هما

قمراي والداي

الذي أهدي حبي وإخلاصي لهما حفظهما الله، والى سنداي إخوتي ياسر وصغيري حذيفة

وإلى أمي الثانية خالتي العزيزة وإلى كل من علمني حرفا وأوصلني إلى درب المعالي وإلى

كل صديقاتي وكل من كان له أثر في حياتي

وفي الأخيرلايسعني إلا أن أحييكم بقلمي من كل قلبي



هديل

Liste des Figures

Figure 1-1: Système réel interactif et (b) système fictif 26
Figure 1-2: Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham..... 29
Figure 1-3: Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel ,comparaison avec le potentiel et la fonction d'onde réel [36] 33
Figure 2-1: le titanate de calcium $CaTiO_3$ 41
Figure 2-2: Une compilation des éléments de la table périodique que peuvent occuper les trois emplacements (A, B, et X) de la structure cristalline de pérovskite. [5] 42
Figure 2-3: La structure idéale de pérovskite ABX3 qui forme un octaèdre (*BX*6). 42
Figure 2-4: Structure cristalline d'une pérovskite dont l'origine est l'atome A. 43
Figure 2-5: Structure pérovskite avec l'origine dans l'atome B. 44
Figure 2-6: Schéma de principe de la méthode Czochralski [18] 46
Figure 3-1: Structure de $AgXF_3$ comme un prototype de la structure pérovskite cubique simple. 51
Figure 3-2: Énergie en fonction du volume Énergie en fonction du volume ajustée à l'équation d'état de Birch..... 54
Figure 3-3: Énergie en fonction du volume ajustée à l'équation d'état de Birch-Murnaghan. 54
Figure 3-4: Pression en fonction du volume ajustée à l'équation d'état de Vinet. 56
Figure 3-5: La variation de constante du réseau et volume unitaire en fonction de pression.. 57
Figure 3-6: Variation des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} en fonction de pression..... 64
Figure 3-7: Variation de module de compressibilité B en fonction de pression..... 65
Figure 3-8: Variation de module de cisaillement G en fonction de pression..... 66
Figure 3-9: Variation de module de Young E en fonction de pression. 66
Figure 3-10: Variation ν_l, ν_t et ν_m en fonction de la pression pour $AgXF_3$. 68
Figure 3-11: Variation θ_D en fonction de la pression pour $AgXF_3$. 69

Figure 3-12: Diagrammes des structures des bandes pour les matériaux $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$. 71
Figure 3-13: Diagrammes des densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour les matériaux $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$. 72
Figure 3-14: Densité de charge pour $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$. 76

Liste des Tableaux

Tableau 2 1: Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de.....45
Tableau 3 1: Paramètres structuraux de l'état fondamental (à 0 GPa et 0 K) ; paramètre de maille a, la densité et distance interatomiques d calculés par la GGA et l'incertitude relative Δa/a(%), pour $AgBeF_3$, $AgCaF_3$, $AgSrF_3$. 52
Tableau 3 2: Volume d'équilibre (à 0GPa et 0K en Å3), l'énergie totale (Etot, en eV/atom), module de compressibilité B (en GPa) et sa première dérivée B' par rapport à la pression pour$AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$, obtenus par différentes procédures théoriques..... 53
Tableau 3 3: Les constantes élastiques C_{11},C_{12},C_{44}, pour $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$, calculées en utilisant la GGA à 0GPa. 59
Tableau 3 4: Modules d'élasticité B, AZ, GR,GV,G, E, σ en (GPa), et le rapport B/G à P=0 GPa..... 61
Tableau 3 5: Densité ρ(g/cm^3), vitesse du son transversale, longitudinale et moyenne (VτVΛ et Vμ en m/s) et la température de Debye θ_D(K) pour $AgXF_3$(X=Be, Ca, Sr), calculés à 0 GPa. 63
Tableau 3 6: Pression (GPa) et le rapport B/G pour $AgXF_3$ (X=Be, Ca, Sr), calculés de 0 GPa à 18GPa. 67
Tableau 3 7: Charge partielle et totale et charge transférée pour $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$, issues de l'analyse de population de Mulliken. 74

Symboles et abréviations

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

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

LSDA : Approximation de la densité de spin locale (Local Spin Density Approximation)

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

PW : Onde plane (Plane Wave)

PP : Pseudopotentiel(Pseudo-Potential)

CASTEP : Cambridge Serial Total Energy Package

$E_{cut-off}$: Energie d'echange-correlation(Exchange-Correlation energy)

EXC : Energie d'échange-correlation (Exchange-Correlation energy)

EOS : Equation d'état (Equation of state)

B : Module de compression (Bulk modulus)

B' : Dérivée par rapport à la pression du module de compression

B_V : Module de compression dans l'approximation de Voigt

B_R : Module de compression dans l'approximation de Reuss

B_H : Module de compression dans l'approximation de Hill

C_{ij} : Constantes élastiques

G : Module de cisaillement (Shear modulus)

A_z : Facteur d'anisotropie de Zener (Zener anisotrpy factor)

E : Module de Young (Young Modulus)

ν : Coeffcient de Poisson (Poisson coeffcient)

E_F : Energie de Fermi (Fermi energy)

E_g : Bande interdite (Energy band gap)

DOS : Densité d'états (Density of states)

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

Table des Matières

Résumé ..... *ii*

Abstract ..... *iii*

ملخص ..... *iv*

Remerciements ..... *v*

Liste des Figures ..... *viii*

Liste des Tableaux ..... *x*

Symboles et abréviations ..... *xi*

Table des Matières ..... *xii*

Introduction générale *11*

Bibliographie *14*

Chapitre 1 La méthode de travail *16*

1.1 Equation de Schrödinger : **17**

1.2 Approximation de Born-Oppenheimer : **18**

1.3 Approximation de Hartrée : **19**

1.4 Approximation de Hartrée-Fock : **21**

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : **22**

1.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn : 24

1.5.2 Equations de Kohn et Sham : 25

1.5.3 Approximations d'échange-corrélation : 29

1.6 Pseudo-potentiels : **32**

1.6.1 Les pseudo-potentiels à norme conservée : 33

1.6.2 Les pseudo-potentiels ultra-doux : 34

1.7 Le code CASTEP : **34**

1.8 Conclusions : **35**

Bibliographie *36*

Chapitre 2 Généralités sur les fluoro-pérovskites *40*

Introduction : **40**

2.1 Description de la structure pérovskite : 40
2.2 Structure pérovskite idéale : 42
2.3 Condition de stabilité de la structure pérovskite : 44
2.3.1 Facteur de tolérance de Goldschmidt (t) : 44
2.4 La fluoro-pérovskite : 45
2.5 La synthèse de flouro-perovskite : 46
Bibliographie*.... *47
Chapitre 3 Résultats et discussions*.... *49
Introduction : 49
3.1 Détail des calculs : 49
3.2 Propriétés structurales : 50
3.3 Propriétés structurales étudiées à pression nulle : 51
3.4 Propriétés structurales étudiées à pression non nulle : 52
3.4.1 Équation d'état des matériaux $AgXF_3$: 52
3.5 Propriétés élastiques : 58
3.6 Propriétés élastiques étudiées à pression nulle : 58
3.7 Critère de stabilité: 59
3.8 Les modules d'élasticité: 59
3.9 Vitesses de propagation des ondes élastiques et température de Debye : 62
3.10 Propriétés élastiques étudiées à pression non nulle : 64
3.11 Effet de la pression sur les C_{ij}: 64
3.12 Effet de la pression sur température de Debye et les vitesses moyennes longitudinales et transversales : 67
3.13 Propriétés électroniques : 69
3.13.1 La structure de bande : 70
3.13.2 La densité d'états électroniques : 71
3.13.3 Analyse de la population de Mulliken : 74
3.13.4 La densité de charge : 75
Bibliographie*.... *77
Conclusion*.... *81

Introduction générale

La physique des matières et les sciences des matériaux jouent un rôle très essentiel en raison de leur utilisation technique dans diverses technologies, elles sont liées à la connaissance et à l'utilisation des systèmes d'électrons et de noyaux interagissant. Ainsi, pour comprendre les différentes caractéristiques physiques (électroniques, structurelles,...) des systèmes complexes, cela signifie que le développement de nombreuses applications technologiques - y compris le stockage de données, les communications, les capteurs et l'électronique la lithographie optique, l'optoélectronique, la supraconductivité [1] et même dans le domaine médical en radiothérapie "ces matériaux peuvent être synthétisés à basse température en utilisant une chimie simple et facile, et nous aident à rendre l'imagerie par rayons X plus abordable et à protéger le patient contre les dommages", a déclaré Othman Muhammad Bakr, (professeur de science et d'ingénierie des matériaux au Département des sciences physiques d'ingénierie à l'Université des sciences et technologies du roi Abdallah en Arabie saoudite), des risques comme les risques de cancer parce que nous n'avons pas besoin de donner de fortes doses de rayonnement [2]. Ainsi que l'amélioration continue de la fonctionnalité de certains dispositifs (augmentation de la vitesse, de la sensibilité et de la taille réduite) sont tous basés sur la recherche sur les corrélations entre les caractéristiques sous-jacentes des matériaux solides et leur comportement physique. Il est nécessaire d'examiner l'environnement physique dans lequel les électrons coulent, et cela se fait par des méthodes de calcul. Au cours des dernières décennies, la modélisation numérique s'est considérablement développée, en grande partie en raison de l'avancement de la puissance informatique et du développement de modèles et de codes. Le minéral $CaTiO_3$ a été découvert par le géologue Gustav Rose dans les montagnes de l'Oural en 1839, et il a reçu le nom de pérovskite en l'honneur du comte Lev Alexevich von Perovski, un renommé minéralogiste russe [3, 4]. Pérovskite est le nom de toute substance ayant la formule ABX_3, dans laquelle l'ion B est entouré d'un octaèdre d'ions X. La croûte terrestre est riche en pérovskites, dont les plus répandus sont $MgSiO_3$ et $FeSiO_3$ [5, 6].

Le terme pérovskite désigne un ensemble d'oxydes ioniques de formule générale ABO_3 et décrite dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (groupe spatial n° 221 dans les tables cristallographiques internationales), possédant la même structure que $CaTiO_3$ (cubique simple), dans leur forme idéale, de nombreux pérovskites ont une structure cube ou presque cube, bien qu'à basse température, un ou plusieurs changements de phase puissent avoir lieu.

La structure atomique des pérovskites est composée d'un ensemble d'octaèdres tridimensionnels d'angle commun. D'autre part, les pérovskites couplées étaient composées des couches de cation octaédrique divisant les coins qui séparaient les couches bidimensionnelles. En conséquence, les pérovskites et les pérovskites en couches ont des bandes d'énergie électroniques extrêmement uniques, et leur structure révèle des caractéristiques étranges [7].

Bien que les scientifiques et les chercheurs en matière de matériaux continuent de se battre pour trouver des matériaux abordables et utiles, la compréhension des propriétés physiques des matières a toujours été un domaine de premier plan. Pour répondre à ce besoin, la série de fluorure de strontium de pérovskites, qui sont cruciaux pour les systèmes piézo-électriques, les voies optiques, les dispositifs thermoélastiques, la conductivité ionique et les cap-citeurs de luminescence, sont mises en évidence [8, 9]. Très récemment.

L'une des structures fréquentes de la pérovskite est la fluor-pérovskite, désignée ABF_3. Les métaux alcalins et terrestres alcalins, respectivement composent les éléments A et B [10]. Cette structure des composés a suscité beaucoup d'attention dans les sciences des matériaux. Elles ont une structure cristalline assez simple et présentent une variété de caractéristiques physiques, y compris des propriétés de semi-conducteur, magnétique et supraconducteur [11]. Les options potentielles pour les matériaux de lentilles ultraviolets transparents sous vide dans les steppers de lithographie optique sont les fluor-pérovskites avec des lacunes de large bande [12]. Dans le domaine médical, les composés de fluor-pérovskite peuvent être utilisés pour mesurer la dose de rayonnement [13].

Les propriétés structurelles, élastiques et électroniques des composés ternaires $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$ de type fluoro-péroveskite sont étudiés dans ce travail. L'appareil expérimental place encore des restrictions sur la capacité d'étudier les caractéristiques structurelles des cristaux à haute pression. Par rapport aux méthodes empiriques et semi-empiriques, les premières techniques de principe connues sous le nom Ab-initio [14]est un

outil particulièrement puissant pour la simulation. L'avantage de ces techniques réside dans leur capacité à prédire et à examiner de nouveaux matériaux dans des situations où la conduite d'expériences serait difficile, coûteuse, voire nuisible ou destructrice. Notre étude s'inscrit dans ces points de vue et est le centre des calculs ab-initio basés sur la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT) [15] qui sont mis en œuvre dans le code CASTEP en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA [16] pour le traitement des interactions d'échange et de corrélation. Cet énorme potentiel d'interaction a également été remplacé par un faible potentiel connu sous le nom de pseudo-potentiel [17]dans le traitement de l'interaction électronique de valence-cœur et d'électron-noyau à l'aide de la théorie du pseudo potentiel.

Le but de ce mémoire est de clarifier que les propriétés structurelles, élastiques et électroniques des composés $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$ peuvent être déterminées en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ou en traitant le potentiel d'échange et de corrélation à l'aide du code CASTEP et de l'approche de gradient généralisée GGA-PBEsol. La phrase suivante structure ce mémoire : La théorie de la densité fonctionnelle est abordée dans le premier chapitre. Cette théorie permet de résoudre l'équation de Schrödinger, qui est exprimée en $\widehat{H} = \widehat{E}$ et liée à la collection des particules qui composent un solide, permettant de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental d'énergie et l'utilisation d'approximations (LDA, GGA, …etc.). Le deuxième chapitre expose la description de la structure de la pérovskite, les conditions de stabilité et la méthode de fabrication des pérovskites. Le troisième chapitre fournit un résumé de nos résultats, de leurs interprétations et une comparaison avec certains travaux théoriques. La conclusion résume ensuite la majorité des idées clés et met en évidence les conclusions les plus intéressantes tout en décrivant des directions possibles pour des recherches ultérieures.

Bibliographie

[1] H. BENMHIDI, «Étude du premier Principe sur les propriétés électroniques, mécaniques et de transport des fluors pérovskites LiXF3 (X= Be, Ba, Ca, Mg, Sr))..» Thèse de doctorat,, Université Sidi Bel Abbes, (2018).

[2] مجلة التقدم العلمي الكويتية «,ع. م. بكر.,, «استخدام خلايا البيروفسكايت الشمسية لتحسين التشخيص الطبي , (2023 ,28 مارس)..

[3] J. G. H. L. M. Z. X. Z. P. W. C. L. L.Q. Jiang, « Prediction of lattice constant in cubic perovskites,,» *J. Phys. Chem. Solids 67 (7) (2006) 1531–1536.,* vol. 67 (7)., p. 1531–1536., (2006) .

[4] M. H. A. H. A. Y. N. B. R. A. e. a. M.H. Benkabou, «Structural, electronic, optical and thermodynamic investigations of NaXF3 (X = Ca and Sr): first-principles calculations,,» *Chin. J. Phys.,* vol. 56 (1)., p. 131–144., (2018) .

[5] J. F. M.A. Pena, « Chemical structures and performance of perovskite oxides,,» *Chem. Rev. ,* vol. 101 (7) ., p. 1981–2018., (2001)..

[6] Y. W. S. L. S. C. W. Z. Q. W. C. Z. Z. Jin, « First-principles calculation of the electronic structure, optical, elastic and thermodynamic properties of cubic perovskite LiBeF3,,» *Mater. Res. Express,* vol. 6 (12) ., p. 125116., (2020) ..

[7] W. M. .. J.W. Flocken, « Ferroelectric phase transitions in NaCaF3-halide perovskites,,» *Phase Transit.,* vol. 20 ., p. 113–125., (1990) .

[8] M. G. H. J. W. S. H. C. I. &. D. J. M. Eibschütz, « Ferroelectricity in BaM2+ F4. .,» *Physics Letters A, ,* Vols. %1 sur %229(7),, pp. 409-410., (1969)..

[9] B. S. S. H. B. A. D. R. A. A. a. M. M. H. Bouafia, «Theoretical investigation of structural, elastic, electronic, and thermal properties of KCaF3, K0. 5Na0. 5CaF3 and NaCaF3 perovskites.,» *Superlattices and Micros,* (2015).

[10] A. A. &. M. A. A. Mubarak, «The electronic and optical properties of the fluoroperovskite BaXF3 (X= Li, Na, K, and Rb) compounds.,» *Computational materials science,,* vol. 59, pp. 59, 6-13., (2012).

[11] H. M. S. G. B. B. S. Amara Korba, «Comp. Mater. Sci.,» 44 -1265., (2009) .

[12] A. &. K. R. Bouhemadou, « Ab initio study of the structural, elastic, electronic and optical properties of the antiperovskite SbNMg3.,» *Computational materials science,,* Vols. %1 sur %2 39(4), , pp. 803-807., (2007). .

[13] N. T. H. M. Y. K. D. P. K. S. T. F. T. Nishimatsu, « Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 365.,» 41, 365., (2002) ..

[14] C. W. G. V. M. &. E. A. Dotzler, « Radiation-induced optically and thermally stimulated luminescence in RbCdF3 and RbMgF3.,» *Current Applied Physics, ,* Vols. %1 sur %2 8(3-4), , pp. 447-450., (2008). .

[15] C. D. R. &. R. C. Pisani, « Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems,» *Springer Science & Business Media.,* p. (Vol. 48). , (2012)..

[16] S. J. S. M. D. P. C. J. H. P. J. P. M. I. R. K. &. P. M. C. Clark, «First principles methods using CASTEP.,» *Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials,* Vols. %1 sur %2 220(5-6),, pp. 567-570., (2005)..

[17] N. &. M. J. L. Troullier, « Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations.,» *Physical review B, ,* Vols. %1 sur %2 43(3), , p. 1993., (1991). .

Chapitre 1

La méthode de travail

Introduction :

En physique des matériaux, il s'agit principalement de comprendre et d'exploiter les propriétés du système et l'interaction des électrons et des noyaux atomiques. Ceci est connu dans le développement de la mécanique quantique.

Tous les solides contiennent un grand nombre des particules (électron, noyau).Pour étudier les propriétés physiques des matériaux, l'équation de Schrödinger est la base de la recherche des propriétés physiques, mais cette dernière est très difficile à résoudre, nous avons donc recours à plusieurs approximations. Le calcul Ab-initio basé sur la méthode la plus utilisée est la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Procédure qu'on a utilisée dans ce travail.

Le calcul Ab-initio désigne un calcul effectué à partir de données théoriques sans modèles simplificateurs recalés sur l'expérience, et censé être totalement prédictif, ce qui s'appuie sur des formules mathématiques pour résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique (équation Schrödinger), pour connaître les propriétés physiques, le calcul est effectué avec plusieurs approximations (approximation Born-Oppenheimer, Hartree. . .. etc).

Le but du calcul Ab-initio est la résolution de l'équation de Kohn-Sham dans le cadre de DFT, i.e. de déterminer l'énergie et la fonction d'onde et toutes les propriétés de système quantique.

Dans ce chapitre nous nous intéressons par les approximations pour résoudre l'équation de Kohn-Sham avec les méthodes des ondes plans et pseudo-potentiels, dans notre code de calcul CASTEP.

1.1 Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, elle détermine les propriétés physiques du système contenant un grand nombre d'électrons et des noyaux en interaction. Il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui a été établie par Erwin Schrödinger en 1925[1], s'écrite come suite :

$$H\,\Psi=E\Psi \qquad (1.1)$$

E : L'énergie total du système.

Ψ : La fonction d'onde.

H : L'opérateur d'hamiltonien généralement s'écrit par [1]:

$$H=T_e+T_n+V_{e\text{-}e}+V_{e\text{-}n}+V_{n\text{-}n} \qquad (1.2)$$

Avec :

- ✓ **T_e :** L'opérateur d'énergie cinétique des électrons[1]:

$$T_e = -\frac{h^2}{2m}\sum_j \nabla^2\, r_j \qquad (1.3)$$

- ✓ **T_n** l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n= -\frac{h^2}{2M_A}\sum_A \nabla^2_{R_A} \qquad (1.4)$$

- ✓ **$V_{e\text{-}e}$** l'énergie de répulsion entre des électrons :

$$V_{e\text{-}e} =\frac{1}{2}\sum_j \frac{e^2}{|r_j-r_i|} \qquad (1.5)$$

- ✓ **$V_{n\text{-}n}$** l'énergie d'interaction entre des noyaux :

$$V_{n\text{-}n} =\frac{1}{2}\sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_A-R_B|} \qquad (1.6)$$

- ✓ **$V_{e\text{-}n}$** l'énergie d'attraction entre électrons-noyaux :

$$V_{e\text{-}n} =\frac{1}{2}\sum_{j\,,A} \frac{Z_A e^2}{|r_j-R_A|} \qquad (1.7)$$

La fonction d'onde Ψ doit être antisymétrique dans l'échange de coordonnées électroniques **r**, c'est une condition par le principe de Pauli pour décrire correctement le comportement des électrons. L'opérateur Hamiltonien non relativiste, **$\hat{H}$**, associe à un système à plusieurs corps constitue de **P** noyaux (masse M_I et charge Z_I) décrits par les vecteurs de

positions $\mathbf{R_I}$ et de **N** électrons (masse m) décrits par les vecteurs de positions $\mathbf{r_i}$, s'écrit en unité atomique (a.u) comme suit [1]:

$$\boldsymbol{H}=-\frac{h^2}{2m_e}\sum_j \nabla_{r_j}^2-\frac{h^2}{2M_A}\sum_A \nabla_{R_A}^2+\frac{1}{2}\sum_j \frac{e^2}{|r_j-r_i|}+\frac{1}{2}\sum_{A,B}\frac{Z_A Z_B e^2}{|R_A-R_B|}+\frac{1}{2}\sum_{j,A}\frac{Z_A e^2}{|r_j-R_A|} \qquad (1.8)$$

i, j désignent les électrons, et **A** et **B** désignent les noyaux, **e** : la charge de l'électron, $\mathbf{m_e}$ la masse d'électrons et $\mathbf{M_A}$ la masse des noyaux.
Donc On peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante [1] :

$$(T_e+T_n+V_{e\text{-}e}+V_{e\text{-}n}+V_{n\text{-}n})\Psi(r_1,r_2,\ldots R_1,R_2\ ,\ldots)=E\Psi(r_1,r_2,\ldots.R_1,R_2\ ,\ldots) \qquad (1.9)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (1-9) avec l'Hamiltonien (1-8) conduit à la connaissance de l'énergie de l'état fondamental du système, ce qui permet de déterminer les propriétés physiques du solide. Le problème est que cette résolution est très difficile pour N corps, le nombre d'électrons et de noyaux est plus grand ainsi que l'interaction entre les deux. Alors la résolution analytique de l'équation (1-8) est impossible et on ne peut pas obtenir des solutions analytiques que pour quelques systèmes très simples (atome d'hydrogène, molécule d'hydrogène, …). C'est pourquoi nous utilisons plusieurs approximations pour alléger la difficulté et nous permettre de retrouver des propriétés physiques proches de la réalité.

1.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

D'après Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967)) [2] , cette approximation est basée sur la différence des masses entre les noyaux et les électrons, donc la masse du noyau est plus lourde que les électrons (Comme la différence est entre eux est de l'ordre de 1800), cette approximation est considérée comme adiabatique [3]. Les noyaux forment un champ dans lequel les électrons se déplacent de cela, nous remarquons que la vitesse des électrons est plus grande que la vitesse des noyaux et à partir de là, nous considérons donc la dernière constante $\mathbf{T_n}$=0 ($\mathbf{V_n}$=0), et les énergies potentielles d'interaction noyau-noyau est constant ($\mathbf{v_{n\text{-}n}}$ **=cts**), il n'intervient donc que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques[2].

En outre, le terme $\mathbf{v_{e\text{-}n}}$ est une interaction entre un noyau et un électron qui devient un potentiel externe ($\mathbf{v_{e\text{-}n}=v_{ext}}$) indépendant que des positions des noyaux [4]. Par conséquent, l'équation de Schrödinger peut être divisée en deux parties (électronique - nucléaire) [4] :

$$\Psi(r,R)=\Psi_e(r_1,r_2,\ldots)\Psi_n(R_1,R_2,\ldots) \quad (1.10)$$

En outre, l'Hamiltonien s'écrit comme suit [4] :

$$\begin{cases} H_n = V_{n-n} \\ H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \end{cases} \quad (1.11)$$

Alor l'équation de Schrödinger :

$$\begin{cases} H_n \Psi_n = E_n \Psi_n \\ H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \end{cases} \quad (1.12)$$

Donc l'énergie de système est :

$$E_{syst}=E_e+E_n \quad (1.13)$$

Avec :

$$\begin{cases} E_e = T_e + E_{e-e} + E_{e-n} \\ E_n = E_{n-n} \end{cases} \quad (1.14)$$

Avec ces approximations, nous nous sommes débarrassés de certaines difficultés, mais pas complètement. Le problème est l'énergie cinétique électronique, les énergies potentielles d'interaction (e-n) et (e-e), qui est difficile à résoudre, car elle concerne la liaison entre les électrons(les électrons liés les uns aux autres), pour cela nous recourons à d'autres approximations qui nous facilitent la solution.

1.3 Approximation de Hartrée :

Douglas Hartree (1928)[5]a été le premier à considérer que chaque électron est indépendant du champ produit par les noyaux et les autres électrons, on suppose que les mouvements des électrons ne sont pas corrélés. À partir de là, la fonction d'onde de N électrons (multiélectronique) est transformée à une fonction d'onde pour un seul électron mono-électroniques, appelées spin orbitales. C'est donc une approximation qui nous a permis de nous débarrasser du problème des corps multiples alors la fonction d'onde de N électrons $\Psi(r_1,r_2;\ldots,r_n)$ devient une fonction d'onde mono-électronique $\Psi(r_i)$.

La fonction d'onde est séparable pour N électrons :

$$\Psi_e=\Psi(r_1,r_2;\ldots,r_n) \quad (1.15)$$

Alors [4] :

$$\Psi_e=\Psi_1(x_1,y_1,z_1,s_1)\Psi_2(x_2,y_2,z_2,s_2)\ldots..\ \Psi_n(x_n,y_n,z_n,s_n) \quad (1.16)$$

L'Hamiltonien s'écrit :

$$H_1\Psi_1=E_1\Psi_1$$
$$H_2\Psi_2=E_2\Psi_2 \qquad (1.17)$$

Donc :

$$H_T = \sum_{i=0}^{n} H_i \qquad (1.18)$$

Avec :

$$\Psi(r_1,r_2;\ldots,r_n)=\Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2)\ldots..\Phi_n(r_n)=\prod_{i=1}^{N}\Phi_i(r_i) \qquad (1.19)$$

L'équation de Schrödinger devient [4] :

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\overrightarrow{V_r^2}+V_H(\vec{r})+V_{ext}(\vec{r})\right\}\Phi_i(\vec{r})=\varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \qquad (1.20)$$

Où :

$\boldsymbol{V_H(\vec{r})}$: Le potentiel moyen (potentiel de Hartree) représentant l'interaction coulombienne d'électron - électrons. Il s'appel le potentiel de Hartree (terme locale) $V_H(\vec{r}) = V_{e-e}$.

$\boldsymbol{V_{ext}(\vec{r})}$:Le potentiel extérieur de électron–noyaux $V_{ext}(\vec{r}) = V_{e-n}$

Avec [4]:

$$V_H(\vec{r}) = ke^2\sum_i\int|\Phi_i(\vec{r})|^2\frac{1}{|\vec{r}-\overrightarrow{r'}|}d^3r' \qquad (1.21)$$

$$V_{ext}(\vec{r}) = -ke^2\sum_k\frac{Z_k}{|\vec{r}-\overrightarrow{R_k}|} \qquad (1.22)$$

La somme des potentiel est donne le potentielle effectif :

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} \qquad (1.23)$$

La résultante de l'équation (1-20), par le calcul donne une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \qquad (1.24)$$

Hartree a présenté une méthode pour la résolution de l'équation de Schrödinger, cette méthode itérative {auto-cohérente, self consistent Field (SCF)} basée par un algorithme la fonction d'onde empirique (input) mit dans l'équation de Schrödinger trouve la valeur de l'hamiltonien ensuit la nouvel fonction d'onde (out put)pour trouver la convergence de la fonction on recalcule quand on ne trouve pas de convergence de la fonction pour trouver la convergence à partir de là, nous complétons tous les calculs (énergie , nombre des atome,…) Trouvons ainsi toutes les propriétés physiques du matériau.

Cette approximation était basée sur l'hypothèse de l'existence d'électrons libres, qui est une solution du système électronique, mais elle ne correspond pas au principe de Pauli, qui ne tient pas compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Le problème qui oblige à passer à une approximation plus chaude qui permet de résoudre cette difficulté.

La fonction d'onde la plus logique doit être antisymétrique lors de l'échange de deux électrons [6]. Afin d'utilise l'approximation de Hartree-Fock qui correspond le principe de Pauli, pour résoudre l'équation de Schrödinger.

1.4 Approximation de Hartrée-Fock :

Malgré ce que Hartree a atteint, il ne donne pas de solution à l'équation de Schrödinger car il exclut le principe de Pauli et ensuite Fock (1930) a trouvé une approximation qui prend en compte les principes de base en utilisant les déterminants de Slater pour prendre la fonction d'onde réelle [7].

La fonction d'onde doit donc être antisymétrique en électron n, c'est-à-dire qu'un échange entre deux électrons doit conduire à l'apparition d'un signal négatif.

La fonction d'onde pour N électrons [7]:

$$\Psi(r_1,r_2,\ldots,r_n,s_1,s_2,\ldots s_n)=\Psi(r_2,r_1,\ldots,r_n,s_1,s_2,\ldots s_n) \qquad (1.25)$$

Avec ***s*** c'est le spin de l'orbital

La fonction d'onde s'écrit par le déterminant de Slater [8] :

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_n)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \varphi_n(\vec{r}_1)\\ \varphi_1(\vec{r}_2) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \varphi_n(\vec{r}_2)\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ \varphi_1(\vec{r}_n) & \varphi_2(\vec{r}_n) & \cdots & \varphi_n(\vec{r}_n)\end{vmatrix}, <\varphi_i|\varphi_j>=\delta_{ij} \qquad (1.26)$$

Le déterminant de Slater exprime la fonction d'onde dans le système à N électrons et dans les N spin-orbitales individuelles de différents fermions, qui suit le principe de Pauli. Avec le corrigé de Fock la fonction d'onde exprime la forme suivante :

$$\Psi(r_1,r_2\ldots.r_n)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{q=1}^{N!}(-1)^{Pq}\,Pq\{\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\ldots\ldots\varphi_n(\vec{r}_n)\} \qquad (1.27)$$

P_q : est un opérateur de permutation.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est la constante de normalisation

On fait varier la fonction d'onde mono-électronique φ_i pour trouver l'énergie minimale qui est donnée par [9] :

$$E_{HF}=\underset{\varphi_{SD}}{min}E[\varphi_{SD}] \quad (1.28)$$

$$E_{HF}==\underset{\varphi_{SD}}{min}E<\varphi_{SD}|\hat{T}+\widehat{V_{e-e}}+\hat{V}_{ext}|\varphi_{SD}> \quad (1.29)$$

Alors l'équation de Schrödinger (équation de Hartree-Fock) :

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_r^2+V_H(\vec{r})+V_x(\vec{r})+V_{ext}(\vec{r})\right\}\varphi_i(\vec{r})=\varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (1.30)$$

Avec :

$V_{ext}(\vec{r})$: Le potentiel colombien de l'interaction électron – noyau.

$$V_x(\vec{r})\varphi_i(\vec{r})=-ke^2\sum_j\int\frac{\varphi_j^*(\vec{r})\varphi_j\left(\overrightarrow{r'}\right)}{\left|\vec{r}-\overrightarrow{r'}\right|}d^3r' \quad (1.30)$$

$V_x(\vec{r})$: est le terme de Fock (intégral d'échange) le potentiel d'échange.

Pour le résoudre, nous travons par la méthode itérative (SCF). La méthode de Hartree-Fock c'est la base des approximations surtout dans la physique nucléaire. On trouve une difficulté mathématique dans la mesure, avec le problème de corrélation des électrons, c'est le dernier terme est douté on les calculs et on les rend moins précis. Dans notre cas, l'approximation de Hartree-Fock donne un nouveau terme:≪électron-échange≫, en supposant que les électrons interagissent avec la tension moyenne et avec les autres électrons. Mais en fait, les électrons sont connectés les uns aux autres et liés au mouvement des autres. A partir de là, nous constatons que ce que Hartree a réalisé n'est pas convaincant il y a au moins la répulsion électrostatique [10]. On travaille donc avec une Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui a plus d'efficacité.

1.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonction de la densité est devenue, au cours des dernières décennies basées sur les concepts de la mécanique quantique. Cette théorie appartient aux deux scientifiques Thomas [11] et Fermi [12] en 1927.Le principe de la DFT explique l'énergie totale d'un système électronique en fonction de sa densité électronique. Cette théorie permet de déterminer les propriétés physiques d'un système à nombre fixe d'électrons en interaction avec des noyaux, ce qui exprime la fonction de densité électronique. Dans les méthodes

traditionnelles, le calcul est basé sur la fonction d'onde multiélectronique, nous la remplaçons donc par la fonction de densité électronique, parce qu'il résout un problème à plusieurs corps et nous permet de calculer l'énergie de l'état fondamental du système de nombre fixe des électrons. La DFT représente la théorie exacte des effets des corrélations électroniques.

La densité est définie comme le nombre des électrons par l'unité de volume et la densité électrique est définie par la probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume est donnée par [13]:

$$\rho(\overrightarrow{r_1}) = N\int \int_{tout\ l'espace}^{N} \psi^*(\overrightarrow{r_1} \dots \overrightarrow{r_N})\psi(\overrightarrow{r_1} \dots \overrightarrow{r_N})d\overrightarrow{r_1} \dots . d\overrightarrow{r_N} \qquad (1.31)$$

La densité possède les propriétés suivantes :

- $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ *avec N le nombre d'électron du système.*
- $\int \rho(\vec{r} \to \infty)d\vec{r} = 0$ (1.32)

Avec :

N : le nombre d'électron du système.

$\rho(\vec{r})$: est une observable qui peut être mesurée expérimentalement par diffraction des rayons X.

Le but de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de déterminer la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et calculer l'énergie et les propriétés de l'état fondamental d'un système constitué d'un nombre fixe d'électrons, puisque la densité la plus importante et la plus générale pour toutes les propriétés.

Dans cette perceptive la densité ρ(r) est riche en informations : « La connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires » [4].

Cette théorie a été établie après la publication de deux articles par Hohenberg et Kuhn en 1964 [14]et Kohn et Sham en 1965 [15]qui ont conduit à la naissance de cette théorie fonctionnelle (DFT : Density functional theory).

1.5.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le théorème DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [14]pour un système contenant plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe (V_{ext}) dans l'état fondamental. La DFT moderne est basée sur deux théories qui sont données comme suit :

1.5.1.1 Premier théorème de Hohenberg-Kohn :

Le théorème s'énonce de la manière suivante : *«The external potential $V_{ext}(r)$ is (to within a constant) a unique functional of $\rho(r)$; since in turn $V_{ext}(r)$ fixes the Hamiltonian, we see that the full many particle ground state is a unique functional of $\rho(r)$»*.[4]

En d'autres termes, cette théorie montre qu'il existe une relation entre la densité électronique ρ (r ⃗) et la potentiel externe (V_{ext}) pour l'état fondamental. Et à partir d'eux, toutes les propriétés peuvent être déterminées et la première d'entre elles Hamiltonien et la fonction d'onde Ψ ; N le nombre de tous l'électron du système. L'énergie du système de l'état

$$E = E[\rho(\vec{r})] \tag{1.33}$$

fondamental est donnée par la relation suivante :

L'énergie est une fonctionnelle unique de la densité, qui s'écrit selon Hohenberg et

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\vec{\rho}] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \tag{1.34}$$

Kohn comme suit [4] :

Avec :

$$F_{HK}[\vec{\rho}] = T(\vec{\rho}) + V_{e-e}(\vec{\rho}) \tag{1.35}$$

$\boldsymbol{F_{HK}[\vec{\rho}]}$: La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn [4]

$\boldsymbol{T(\vec{\rho})}$: L'énergie cinétique.

$\boldsymbol{V_{e-e}(\vec{\rho})}$: Le potentiel d'interaction électrons-électrons

$\mathbf{V_{ext}(\vec{\rho})}$ **:** Le potentiel externe qui représente l'interaction électrons-noyaux.

La densité exacte de l'état fondamental peut être obtenue par minimisation de $E[\rho(\vec{r})]$on

$$E_0 = \min_n E[\rho(\vec{r})] \tag{1.36}$$

à [4]:

La densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental? Ceci est le sujet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

1.5.1.2 Deuxième théorèmede Hohenberg-Kohn :

Le 2ème théorème de Hohenberg-Kohn dit : « *On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $E[\vec{\rho}]$ en terme de la densité $\rho(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Pour chaque $V_{ext}(\vec{r})$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental* ».[4]

Pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, nous devons minimiser l'énergie fonctionnelle$E[\rho(\vec{r})]$.

$$\left(\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \psi} = 0\right) \tag{1.37}$$

Dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde. [4]

$$\left(\left[\frac{(\delta E[\rho(\vec{r})]))}{(\delta \rho(\vec{r})}\right]_{\rho_0} = 0\right) \tag{1.38}$$

À une fonctionnelle de la densité électronique [4]:

La densité de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes du système électronique, mais le théorème de Hohenberg-Kohn ne donne aucune information sur la forme de la fonction F[ρ (r)].

Pour être plus précis, le théorème de Hohenberg-Kohn ne donne aucune référence à la forme de F [ρ (r)] La réponse se trouve dans l'approche de Kohn et Sham.

1.5.2 Equations de Kohn et Sham :

En 1965, Walter Kohn et Sham [15] ont introduit le remplacement du système réel (les électrons liés entre eux) par un système fictif (les électrons indépendants). A partir de particules indépendantes, il suppose que l'énergie de la densité électronique à l'état fondamental du système réel soit égale à celui d'un système fictif. L'idée remonte au système fictif pour l'existence des calculs par Paul Dirac (1930) [16] qui dépendait d'un gaz homogène et avait toutes les équations. Walter Kohn et Sham ont ajouté une correction à l'équation, qui représente l'échange et la corrélation.

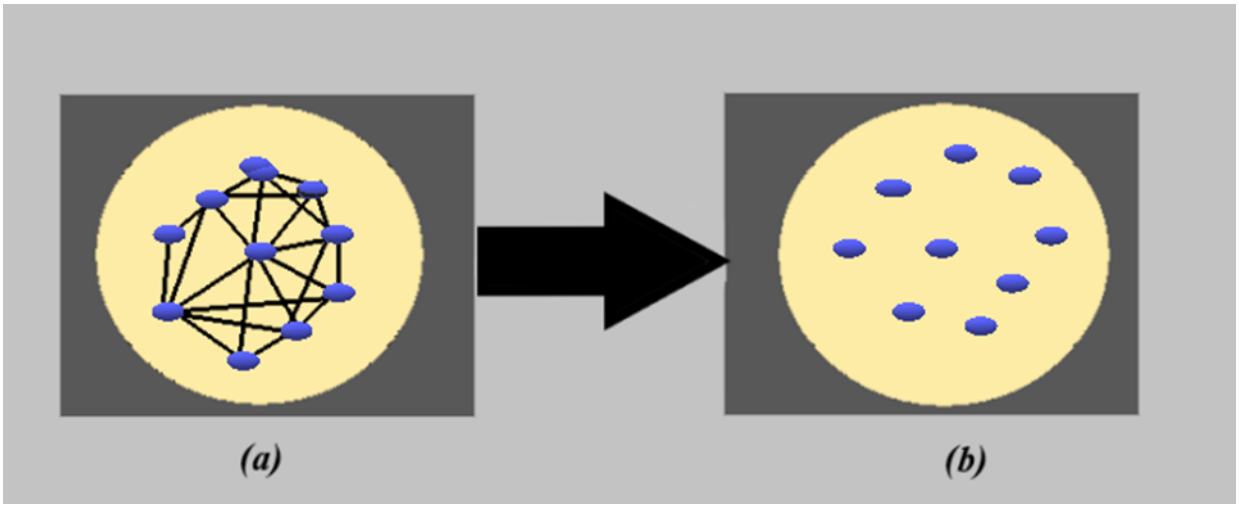


Figure 1-1: Système réel interactif et (b) système fictif

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\,\rho(\vec{r})d\vec{r}$$
$$= T_e[\rho(\vec{r})] + E_{e-e}[\rho(\vec{r})] \int V_{ext}\,\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.39)$$

L'énergie du système réel donne comme suivant [15]**:**

Avec :

$\boldsymbol{T_e[\rho(\vec{r})]}$:Energie cinétique d'électron en interaction (Interagissant).

$\boldsymbol{E_{e-e}[\rho(\vec{r})]}$: Energie de l'interaction colombienne pour des électrons interagissant.

$\mathbf{V_{ext}(\vec{\rho})}$ **:** Le potentiel externe qui représente l'interaction électrons-noyaux.

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\,\rho(\vec{r})d\vec{r}$$
$$= T_0^{classique}[\rho(\vec{r})] + H_{e-e}^{classique}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\,\rho(\vec{r})d\vec{r} + \left(T_e - T_0^{calssique}\right) + \left(E_{e-e} - H_{e-e}^{classique}\right) \quad (1.40)$$
$$= T_0^{classique}[\rho(\vec{r})] + H_{e-e}^{classique}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\,\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}$$

L'énergie du système fictif donne comme suivant :

$\boldsymbol{T_0[\rho(\vec{r})]}$:Energie cinétique d'électron en nom interaction (Interagissant).

$\boldsymbol{H_{e-e}[\rho(\vec{r})]}$: Energie de l'interaction colombienne pour des électrons non interagissant.

$\mathbf{V_{ext}(\vec{\rho})}$ **:** Le potentiel externe qui représente l'interaction électrons-noyaux.

$$\boldsymbol{E_{xc}(\vec{\rho}) = E_x(\vec{\rho}) + E_c(\vec{\rho})} \quad (1.41)$$

$\boldsymbol{E_{xc}}$: Energie del'échange et de corrélation.

L'Energie de l'échange et de corrélation $\boldsymbol{E_{xc}}$estle terme le plus difficile à calculer. Mais il est beaucoup plus petit par rapport aux autres termes, La formule de l'énergie totale est donnée comme suit :

$$\boldsymbol{E(\vec{\rho}) = T(\vec{\rho}) + E_H(\vec{\rho}) \int V_{ext}\, \rho(\vec{r}) d\vec{r} E_{xc}(\vec{\rho})} \qquad (1.42)$$

L'hamiltonien de Kohn-Sham[4] :

$$\begin{aligned} H_{ks}&=T_0+V_{e\text{-}e}+\int V_{ext}\, \rho(\vec{r})d\vec{r} +V_{xc} \\ H_{KS}&=T_0+V_{eff} \end{aligned} \qquad (1.43)$$

Tels que :

$V_{e\text{-}e}$: V_H potentiel de Hartree$\frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = Ke^2 \int \frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} d^3\vec{r'}$

V_{ext} : potentiel extérieur. $\frac{\delta E_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = -Ke^2 \int \frac{Z_K}{|\vec{r}-\vec{R_K}|} d\vec{r}$

V_{xc} : potentiel d'échange-corrélation. $\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}$

$$\boldsymbol{V_{eff} = V_{e\text{-}e} + V_{ext} + V_{xc}} \qquad (1.44)$$

V_{eff}: Le potentiel effectif de Kohn et Sham.

$$H_{KS}\, \Psi = E\Psi \qquad (1.45)$$

La nouvelle équation de Schrödinger pour chaque électron :

$$\begin{aligned} H_i\, \Psi_i&=\varepsilon_i\Psi_i \\ \left[-\frac{h^2\overrightarrow{\nabla^2}}{2m} + V_{eff}\right] \Psi i &= \varepsilon_i \Psi_i \end{aligned} \qquad (1.46)$$

L'équation de Kohn-Sham pour le système [4] :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n} |\Psi_i|^2 \qquad (1.47)$$

La densité électronque :

Alors:

$$\begin{cases} 1- \ H_{KS}(\vec{r}) = V_{eff} - \dfrac{h^2\overrightarrow{\nabla^2}}{2m} \\ 2_[H_{KS}(\vec{r}) - \varepsilon_i]\Psi_i(\vec{r}) = 0 \\ 3 - \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n} |\Psi_i|^2 \end{cases} \qquad (1.48)$$

Bien que pour la résolution par une méthode de manière auto-cohérente (une méthode de résolution itérative) afin de trouver la densité de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$, alors se trouve tout les propriétés physiques du système.

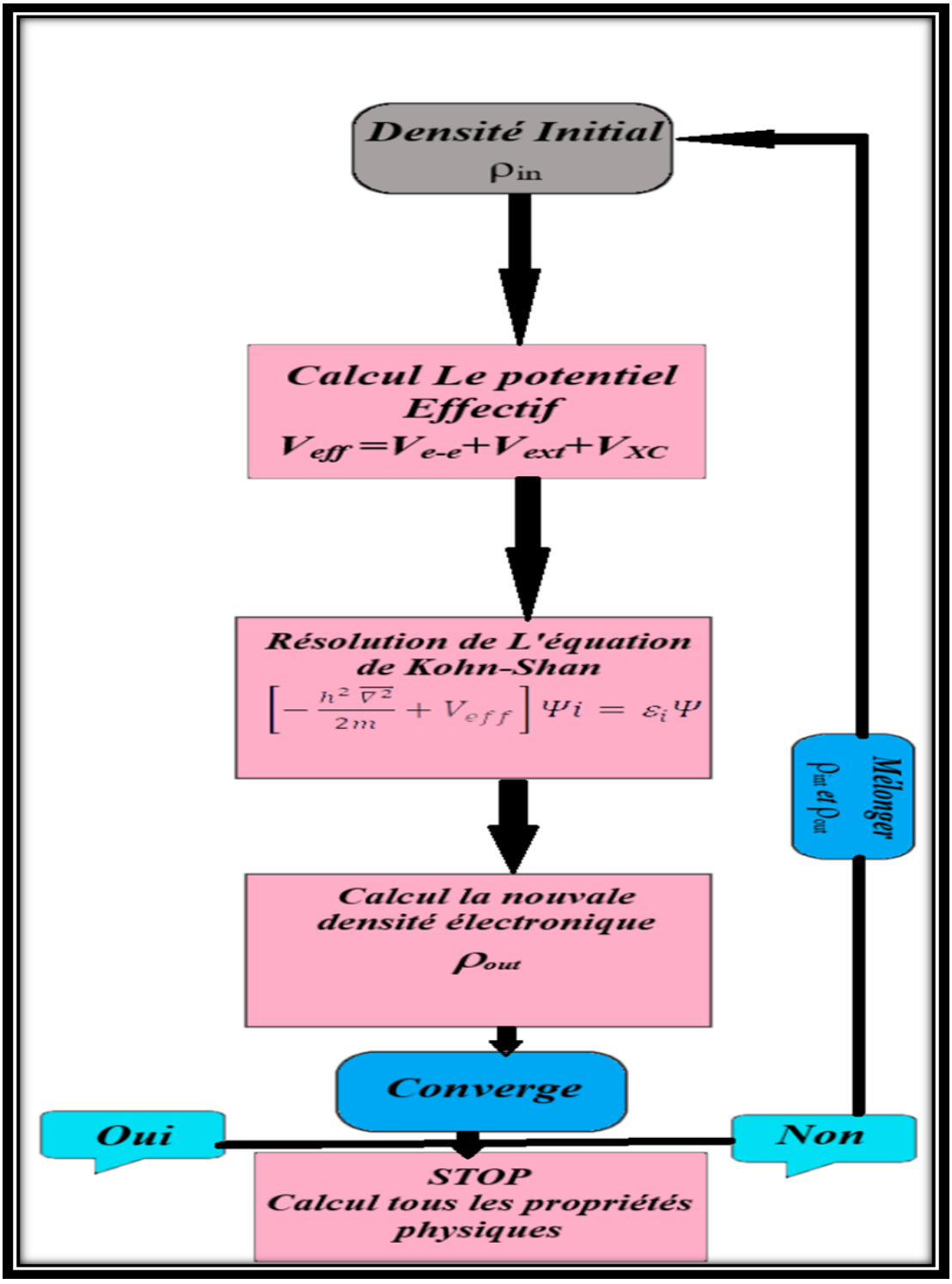


Figure 1-2: Diagramme de résolution des équations de Kohn Sham.

1.5.3 Approximations d'échange-corrélation :

Dans cette étude, la principale difficulté à développement Kohn-Sham est le terme de corrélation croisée pour définir le terme qui dépend d'un certain nombre d'approximations : approximation de densité locale (LDA), approximation de gradient généralisé (GGA), ...

1.5.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA **(Local Density Approximation)** est proposée par Kohn et Sham En 1965 [16] L'approximation de la densité locale découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons HEG[1] a fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [17] . Dans ce cas, la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système

$$E_{xc}^{LDA}(\vec{\rho}) = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \qquad (1.49)$$

l'énergie de l'échange et de corrélation peut s'écrire comme suit :

Avec :

$\boldsymbol{\varepsilon_{xc}}$ **:** l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électron de densité $\rho(\boldsymbol{r})$ dont la distribution est supposée uniforme.

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \qquad (1.50)$$

A partir de cela, le potentiel d'échange-corrélation V_{xc}^{LDA}est comme suivant :

$$E_{xc}^{LDA}(\vec{\rho}) = E_{x}^{LDA}(\vec{\rho}) + E_{c}^{LDA}(\vec{\rho}) \qquad (1.51)$$

La fonctionnelle$E_{xc}^{LDA}(\vec{\rho})$ peut être décomposée :

Telles que :

$\boldsymbol{E_x^{LDA}(\vec{\rho})}$ **:** Contribution d'échange.

$\boldsymbol{E_c^{LDA}(\vec{\rho})}$ **:** Contribution de corrélation.

$$E_{x}^{LDA}(\vec{\rho}) = \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \int \rho(\vec{r})d\vec{r} \qquad (1.52)$$

Par la formule de Dirac [17] pour un gaz homogène d'électron l'énergie d'échange est :

$\boldsymbol{\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}$ **:** exprimée en fonction de la distance inter-électrons moyenne.

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x\,\rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) \text{ Avec } C_x = -\frac{3}{4}\sqrt[3]{\frac{3}{\pi}} \qquad (1.53)$$

La contribution de corrélation$\boldsymbol{E_c^{LDA}(\vec{\rho})}$ ne peut pas être exprimée avec précision. La première fois la partie a été exprimée par E. P. Wigner [18]après Barth et Hedin (1972) [19], Ortiz et Ballone [20],Vosko-Wilk-Nusair (1980) [21], M. Teter-Pade[22], et Perdew et Zunger (1981)[23]. L'approximation est basée sur une interpolation des résultats de calculs

[1]**HEG :**Un gaz homogène d'électrons ,est un système d'électrons de densité uniforme dans son état fondamental.

Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [24] pour le gaz d'électrons à spin polarisé (P) et à spin non-polarisé (U),l'équation est

$$\boldsymbol{E_c^{LDA}[\rho(r)]} = \begin{cases} Alnr_s + B + Cr_s lnr_s + Dr_s \ ; & r_s \leq 1, \\ \gamma/(1 + \beta_1\sqrt{r_s} + \beta_2 r_s \ ; & r_s > 1, \end{cases} \qquad (1.54)$$

donnée comme suit :

Tels que :

A, B, C, D,$\gamma, \beta_1 et\ \beta_2$: des coefficients principaux de Monte Carlo quantique .

En particulier, l'approximation LDA est justifiée dans deux cas limites :

- Lorsque la densité électronique varie lentement.
- Lorsque la densité électronique est très grande.

Mais ce modèle reste insuffisant dans des systèmes inhomogènes. [25]

De plus, dans le système magnétique on utilise LSDA *(LSDA : Local Spin Density Approximation)* l'approximation de la densité locale de spin. Le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin où l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int [\rho_\uparrow(r) + \rho_\downarrow(r)]\varepsilon_{xc}^{h}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]dr = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(r), \zeta(r)]dr \qquad (1.55)$$

densités de spin haut et bas [26, 23], donc on obtient :

Avec : $\rho(r) = \rho_\uparrow(r) + \rho_\downarrow(r)$

$\boldsymbol{\varepsilon_{xc}^{h}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}$:Est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho(r), \zeta(r)] = -\frac{1}{2}C_x\rho^{\frac{1}{3}}[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}] \qquad (1.56)$$

homogènes.

Et $\boldsymbol{\zeta(r)}$ représente la polarisation de spin.

À la lumière de ça, LDA et LSDA sont des approximations qui montrent une rapidité de calcul très intéressante mais il y a quelques incertitudes pour des systèmes moléculaires. Qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est la plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange.

1.5.3.2 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) appelée méthode non locale. Cette approximation dépendant de son gradient. L'énergie

d'échange et de corrélation ne dépend pas seulement de la densité. Elle est définie dans

$$\boldsymbol{E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\,\rho(\vec{r})\,.\,|\nabla\rho(\vec{r})|]d^3\vec{r}} \qquad (1.57)$$

l'approximation GGA comme :

Telle que :

$\boldsymbol{\varepsilon_{xc}^{GGA} = \rho(\vec{r})\,.\,|\nabla\rho(\vec{r})|]}$:Étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

$$\boldsymbol{E_{xc}^{GGA}[\rho\downarrow(\vec{r})\rho\uparrow(\vec{r}) = \int \varepsilon_{xc}[\,\rho\downarrow(\vec{r})\rho\uparrow(\vec{r})\,.\,|\nabla\rho\downarrow(\vec{r})\nabla\rho\uparrow(\vec{r})|]d^3\vec{r}} \qquad (1.58)$$

L'énergie d'échange et de corrélation et en tenant compte de spin. L'équation s'écrit :

$$\boldsymbol{E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}),\nabla\rho(\vec{r})] = E_x^{GGA}[\rho(\vec{r}),\nabla\rho(\vec{r})] + E_c^{GGA}[\rho(\vec{r}),\nabla\rho(\vec{r})]} \qquad (1.59)$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

On a des paramètres sous forme analytique, il existe de nombreuses paramétrisations de la fonction ε_{xc}^{GGA} en GGA entre ces fonctionnelles de l'approximation GGA on peut mentionner les fonctionnelles de Perdew-Wang [27] et de Perdew-Burke-Enzerhof [28], les fonctionnelles semi-locales (GGA) les plus connus disponibles sont :

- Pour la partie d'échange :Les fonctions de Becke (B88) [29], celle de Perdew (PW86) [30][30]et celle de Handy et Cohen (OPTX) [31].
- Pour la partie de corrélation : Les fonctionnelles de Lee, Wang et Parr (LYP) [32], de Perdew (P86, contrepartie de la fonctionnelle d'échange de PW86) [30] et celle de Perdew et Wang (PW91) [29].

1.6 Pseudo-potentiels :

La fin des années 1950, la méthode des pseudo-potentiels a été proposée par Fermi (1934) puis [33] Hellmann (1935) [34]. Cette méthode nous permette de réaliser un calcul de structure de bandes d'énergie. Cette approche implique que les électrons de cour gelée, sont difficiles à représenter puisque possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux plus nombre des électrons de cour et de valence. On utilise cette méthode pour contourner ce problème, l'idée est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états des électrons de cœur alors L'interaction entre les

électrons de valence avec les noyaux et les électrons de cœur (ions rigides) peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le

$$\begin{cases} \boldsymbol{V_{pp}(r) = V_{ext}(r)} \\ \boldsymbol{\psi_{pp}(r) = \psi(r)} \end{cases} \quad (1.60)$$

noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudo potentiel [35].

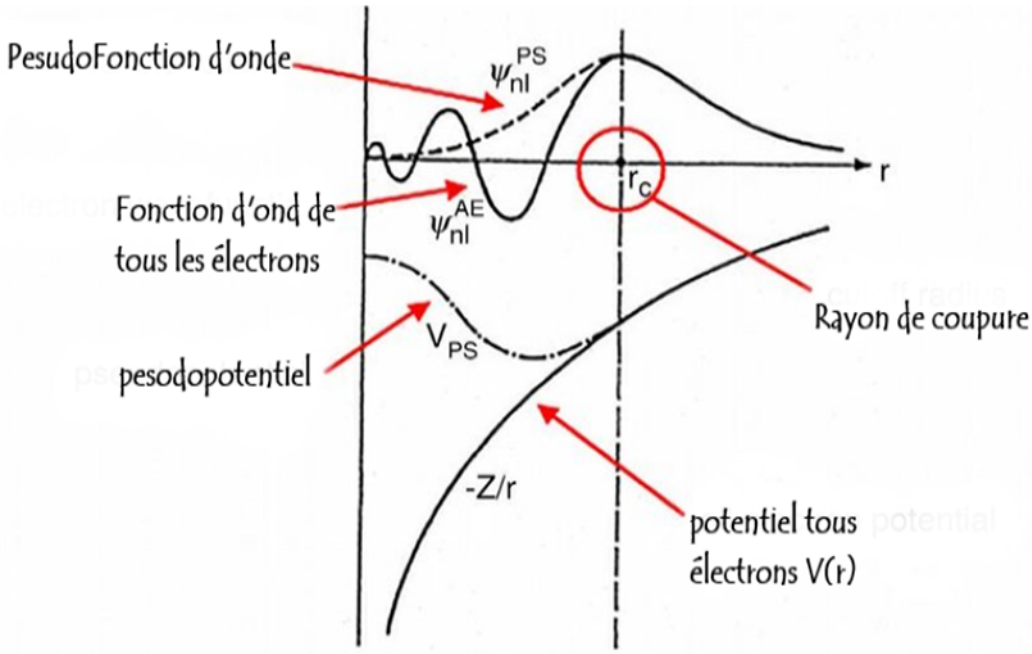


Figure 1-3: Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potentiel, comparaison avec le potentiel et la fonction d'onde réel[36]

Plus le rayon de coupure r_c est élevé, plus les pseudo-fonctions d'onde et les pseudo-potentiels seront lisses et le nombre d'ondes planes nécessaires diminuera en conséquence.

Il existe deux types de pseudo-potentiel :

• Pseudo-potentiels de norme conservée.

• Les pseudo-potentiels ultra-doux

1.6.1 Les pseudo-potentiels à norme conservée :

À la fin des années 70, cette approche a été développée en parallèle par Hamann, Schlüter et Chiang [37] et systématisée par Bachelet et al.[38]. Ces pseudo-potentiels sont construits selon une méthode proposée. Le concept "norme conservée" occupe une place spéciale dans le développement des pseudo-potentiels ab-initio. Il y a plusieurs conditions pour dire qu'un potentiel est à norme conservée :

• Les valeurs propres des fonctions d'ondes pseudo (PP) et tous électrons doivent être gales pour une configuration électronique choisie de l'atome ;

• La fonction d'onde réelle et pseudo sont égales pour r>rc.

• Les pseudo-fonctions ne possèdent pas de nœuds.

• Les intégrales de densité de charge réelles et pseudo s'accordent pour chaque état de valence.

1.6.2 Les pseudo-potentiels ultra-doux :

Les pseudo-potentiels Ultra-soft (Ultra-doux) sont développés par Venderbilt en 1990 [39]. Ils sont utilisés pour l'étude des métaux de transition car ces atomes possèdent des orbitales localisées et nécessitent un nombre d'ondes planes important [40]. Qui consiste une fonction d'onde arbitrairement lisses dans la région du cœur [40]. Ils ne respectent pas la conservation de la norme où les pseudo-fonctions d'onde peuvent être arbitrairement lisses dans la région du cœur. Contrairement aux pseudo-potentiels à norme conservée, ils n'obéissent pas à la règle de la conservation de la norme. Ils sont caractérisés par des pseudo-fonctions d'onde lisses dans les régions du cœur. Cette méthode US-PP[2] est de réduire fortement l'énergie de coupure (E_{cut}) nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour le pseudo-potentiel à norme conservée. Le principal avantage de ce type de pseudo-potentiels repose sur la description des orbitales localisées qui ne nécessitent pas une grande énergie de coupure (E_{cut}) avec un grand rayon de coupure r_c par rapport aux pseudo-potentiels à norme conservée.

1.7 Le code CASTEP :

CASTEP a été créé à l'origine en 1988 par le professeur Mc Payne [41]et développé par les chercheurs de l'université du Royaume-Uni, principalement par l'′équipe de la médecine traditionnelle chinoise du groupe de Cambridge. CASTEP[3] est un programme de simulation très usité en physique du solide, utilise la **DFT** pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques et le théorème de Bloch, en utilisant l'approximation de densité locale (**LDA** : Local Density Approximation) [42]et l'approximation généralisée de gradient (**GGA** : Géneralized Gradient Approximation) [43, 44] pour la description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, dans ce cadre les calculs sont effectués par l'utilisation de la technique pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW). Il sert à calculer les énergies totales, forces et contraintes d'un système

[2] US-PP : Ultra-Soft Pseudo-Potentiels
[3] CASTEP : Cambridge Serial Total Energy Package

atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimale, les structures de bandes [45], et utilise la méthode de Monkhorst-PACK pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [46].

1.8 Conclusions :

Ce chapitre nous a permis de présenter et comprendre les approximations quantiques pour résoudre l'équation de Schrödinger, le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn et l'approche de Kohn et Sham. De plus le traitement du potentiel d'échange-corrélation à travers les différentes approximations (LDA, GGA), ainsi définir le pseudo potentiel et nous avons expliqué le code CASTEP.

Bibliographie

[1] E. Schrodinger, «An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules.,» *Physical review,* pp. 10-49, Schrodinger, E. : 28(6) (1926) .

[2] R. P. e. a. J. R. O. CREASE, «: a life.,» . *Oxford University Press,* 2006..

[3] J. P. B. K. &. E. M. Perdew, « Generalized gradient approximation made simple,» *Physical review letters,* vol. 77, n° %1(18)., pp. 38-65., (1996).

[4] H. Khelifa, « Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés anti pérovskites de type XNCa3.,» Haddadi Khelifa ,(2013). Etude des propriétés str Thèse doctorat en physique solide. Université Ferhat Abbas de Sétif., Université Ferhat Abbas de Sétif., (2013).

[5] 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 . ,* vol. 24, n° %1 1s., pp. 89-110, (1928, January).Cambridge university press..

[6] M. G. Silk, Ultrasonic transducers for nondestructive testing., (1984).

[7] V. Fock, «Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium.,» *Zeitschrift für Physik, ,* Vols. %1 sur %2 62,., pp. 795-805., (1930). .

[8] D. J. Thouless, « Stability conditions and nuclear rotations in the Hartree-Fock theory.,» *Nuclear Physics, ,* vol. 21, pp. 225-232., (1960). ..

[9] W. H. M. Koch, A chemist’s guide to density functional theory., John Wiley & Sons, (2015).

[10] M. R. Ahlem, «L’étude des propriétés magnétiques et électroniques des Oxydes pérovskite pour la spintronique .,» Mme Rahmani Ahlem (2021) , L’étude des propriétés magnétiques et électroniques des Oxydes Thèse doctorat en physique des Martiaux .Université Oran Ahemade Ben Bela ., Université Oran Ahemade Ben Bela ., (2021) .

[11] L. H. Thomas, «The calculation of atomic fields. In Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society,» *Cambridge University Press.,* Vols. %1 sur %2542-548, n° %1 5, p. 23, (1927, January) (1927, January)..

[12] E. Fermi, «Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente.,» *Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms*

und iZeitschrift für Physik, , Vols. %1 sur %2Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ih 48(1-2)., pp. Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihr 73-79., (1928) .

[13] R. G. Parr, «Density functional theory of atoms and molecules. In Horizons of Quantum Chemistry: Proceedings of the Third International Congress of Quantum Chemistry Held at Kyoto,,» *Parr, R. G. (1980). Density functional theory of atoms and molecules. In Horizons of Quantum Chemistry: Proceedings In Horizons of Quantum Chemistry: Proceedings of the Third International Congress of Quantum Chemistry Held at Kyoto, JSpringer Netherlands,* pp. (pp. 5-15)., Parr, R. G. (1980). Density functional theory of atoms and molecules. In H October 29-November 3, 1979 .

[14] P. &. K. W. J. P. R. Hohenberg, « Density functional theory (DFT).,» *Phys. Rev,(1964),* vol. 136, p. B864., (1964). .

[15] W. &. S. L. J. Kohn, « Self-consistent equations including exchange and correlation effects.,» *Physical review, ,* vol. 140, n° %1(4A), p. A1133., (1965)..

[16] P. A. Dirac, «Note on exchange phenomena in the Thomas atom.,» *Dirac, P. AIn Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society .Cambridge University Press.,* Vols. %1 sur %226, , n° %1 3,, pp. (376-385). , (1930, July). .

[17] P. A. M. Dirac, « Quantised singularities in the electromagnetic field.,» *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Characte,* vol. 133, n° %1(821),, pp. 60-72., (1931).

[18] E. Wigner, « Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals.,» *Transactions of the Faraday Society, ,* Vols. %1 sur %234,, pp. 678-685, (1938). .

[19] S. F. Boys, « Electronic wave functions II. A calculation for the ground state of the beryllium atom.,» *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, ,* vol. 201, n° %1(1064), , pp. 125-137., (1950)..

[20] G. &. B. P. Ortiz, « Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas.,» *Physical Review B,,* vol. 50., n° %1(3), pp. 13-91., (1994). .

[21] S. H. W. L. &. N. M. Vosko, « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis.,» *Canadian Journal of*

physics, , vol. 58., n° %18, pp. 1200-1211., (1980)..

[22] S. T. M. &. H. J. Goedecker, « Separable dual-space Gaussian pseudopotentials.,» *Physical Review B,,* vol. 54(3)., n° %1(3)., p. 1703., (1996). .

[23] J. P. &. Z. A. (. S.-i. c. t. d.-f. a. f. m.-e. s. P. R. B. 2. 5. Perdew, « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems.,» *Physical Review B,,* vol. 23., n° %1(10)., p. 5048., (1981)...

[24] D. M. &. A. B. J. (. G. s. o. t. e. g. b. a. s. m. P. r. l. 4. 5. Ceperley, « Ground state of the electron gas by a stochastic method.,» *Physical review letters, 45(7), 566.,* vol. 45, n° %1(7)., p. 566., (1980). .

[25] N. D. A. &. G. N. AZZOUZI, Etude de premier principe des propriétés magnéto-électroniques des composés binaires XAs (X= Cr, Mn) dans la phase zinc-blende ., Vols. %1 sur %2AZZOUZI, N., DEBOURI, A., & GUECHI, N. (2020). Etude de premier principe des propriétés magnéto-électroniques des composés binaires XAs (X= Cr, Mn) dans la phase zinc-blende (Doctoral dissertation)., Thèse de doctorat., AZZOUZI, N., DEBOURI, A., & GUECHI, N., pp. AZZOUZI, N., DEBOURI, A., & GUECHI, N. (2020). Etude de premier principe des propriétés magnéto-électroniques des composés binaires XAs (X= Cr, Mn) dans la phase zinc-blende (Doctoral dissertation)..

[26] R. G. Parr, « Density functional theory of atoms and molecules.,» *In Horizons of Quantum Chemistry: Proceedings of the Third International Congress of Quantum Chemistry Held at Kyoto, Japan, October 29-November 3 Springer Netherlands,* vol. 1979 , pp. (pp. 5-15). , (1980)..

[27] J. P. &. W. Y. Perdew, « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.,» *Physical review B, ,* vol. 45, n° %1(23)., p. 13244., (1992)..

[28] J. P. B. K. &. E. M. Perdew, « Generalized gradient approximation made simple. .,» *Physical review letters.,* vol. 77, n° %1(18)., p. 3865., (1996)..

[29] A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior.,» *Physical review A.,* vol. 38, n° %1(6)., p. 3098., (1988)..

[30] J. P. Perdew, « Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas.,» *Physical Review B.,* vol. 33., n° %1(12)., p. 8822., (1986)..

[31] N. C. &. C. A. J. Handy, « Left-right correlation energy.,» *Molecular Physics.,* vol. 99, n° %1(5),, pp. 403-412., (2001)..

[32] A. D. Becke, « Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction.,» *The Journal of chemical physics.,* vol. 96, n° %1(3)., pp. 2155-2160., (1992). .

[33] E. Fermi, « Sopra lo spostamento per pressione delle righe elevate delle serie spettrali.,» *Il Nuovo Cimento (1924-1942).,* vol. 11., pp. 157-166., (1934). .

[34] H. .. Hellmann, « A new approximation method in the problem of many electrons.,» *The Journal of Chemical Physics.,* vol. 3., n° %1(1)., pp. 61-61., (1935). .

[35] A. Bechiri, «Bechiri, A. (2006). Effetd du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semiconducteurs III-V .,» (Doctoral dissertation, Thèse de Doctorat, Université de Constantine)., (2006).

[36] M. A. A. K. A. &. M. W. D. Amde, « THE 4th GONDAR SCHOOL OF SCIENCE & TECHNOLOGY.,» University of Gondar ., 3 – 5 January 2014 ..

[37] S. &. H. N. A. Sanvito, « Ground state of half-metallic zinc-blende MnAs.,» *Physical Review B.,* vol. 62, n° %1(23)., p. 15553., (2000). ..

[38] H. C. F. G. H. &. F. C. Kandpal, «Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds.,» *Journal of Physics D: Applied Physics.,* vol. 40., n° %1(6)., p. 1507., (2007). .

[39] J. P. &. W. Y. Perdew, « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.,» *Physical review B.,* vol. 45., n° %1(23)., p. 13244., (1992). .

[40] D. R. H. a. M. S. G. B. Bachelet, « “Pseudopotentials that work :From h to pu,”,» *Physical Review B.,* vol. 26., n° %1 8., p. 4199., 1982..

[41] S. J. S. M. D. P. C. J. H. P. J. P. M. I. R. K. &. P. M. C. Clark, «Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I., Ref First principles methods using CASTEP.,» *Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials.,* vol. 220, n° %1(5-6),, pp. 567-570., (2005). .

[42] D. M. &. A. B. J. .. Ceperley, « Ground state of the electron gas by a stochastic method.,» *Physical review letters.,* vol. 45., n° %1(7)., p. 566., (1980)..

[43] Y. W. J. P. Perdew, «"Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy",» *Physical Review B,* Vols. %1 sur %245, , pp. 13244-13249, 1992..

[44] J. P. C. J. A. V. S. H. J. K. A. P. M. R. S. D. J. &. F. C. Perdew, «Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation

for exchange and correlation.,» *Physical Review B, ,* vol. 48, n° %1(7),, p. 4978., (1993)..

[45] S. J. S. M. D. P. C. J. H. P. J. P. M. I. R. K. &. P. M. C. Clark, « First principles methods using CASTEP. .,» *Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials,,* vol. 220, n° %1(5-6), , pp. 567-570., (2005). .

[46] H. J. &. P. J. D. Monkhorst, «Special points for Brillouin-zone integrations.,» . *Physical review B,,* vol. 13, n° %1(12),, p. 5188., (1976). .

[47] E. Schrodinger, "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules.," *Physical review,* 6 (1926).

[48] V. (. Fock, «„Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium.,» *„Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium. Zeitschrift für Physik, 62, 795-805..*

[49] E. (. E. s. M. z. B. e. E. d. A. u. i. A. a. d. T. d. Fermi.

[50] S. T. M. &. H. J. Goedecker, « Separable dual-space Gaussian pseudopotentials.,» *Physical Review B, ,* Vols. %1 sur %2Goedecker, S., Teter, M., & Hutter, J. (1996). Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. Physical Review B, 54(3), 1703., n° %1Goedecker, S., Teter, M., & Hutter, J. (1996). Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. Physical Review B, 54(3), 1703., pp. Goedecker, S., Teter, M., & Hutter, J. (1996). Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. Physical Review B, 54(3), 1703., Goedecker, S., Teter, M., & Hutter, J. (1996)..

[51] A. Bechiri, «Bechiri, A. (2006). Effetd du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semiconducteurs III-V (Doctoral dissertation.».

Chapitre 2

Généralités sur les fluoro-pérovskites

Introduction :

La pérovskite est un véritable coffre au trésor pour les sciences des matériaux [1].Au cours de ces dernières années, les matériaux pérovskites ont acquis un énorme intérêt et sont devenus l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison des propriétés physiques et électriques extraordinaires qui caractérisent cette famille de composés. Une combinaison des matériaux différents donne naissance à des propriétés différentes et nouvelles qui peuvent avoir des répercussions sur le développement de l'énergie ou même dans le domaine de la santé.

2.1 Description de la structure pérovskite :

À l'origine la pérovskite désignait le titanate de calcium $CaTiO_3$ (minerai) avec une structure cubique simple. Elle a été décrite pour la première fois vers 1839 par le géologue allemand Gustave Rose, lors de son expédition dans les montagnes de l'Oural (une chaîne de montagnes en Russie), ce dernier l'a nommé pérovskite en l'honneur au minéralogiste russe le comte Lev Aleksevich Von Pérovski.

La pérovskite existe à l'état nature, elle est associée à plusieurs minéraux tels que : chlorite, talc, serpentine et mélilite, elle présente un aspect métallique dont la couleur peut être noire, brune ou brun-rouge mais elle peut parfois être légèrement transparente. Elle a une densité de 4,0 et une dureté de 5,5 sur l'échelle de Mohs [2].



Figure 2-1: le titanate de calcium CaTiO3

La structure pérovskite est la structure adoptée par le minéral du même nom, $CaTiO_3$. Cette structure usuelle a donné son nom à un type structural adopté par de nombreux matériaux synthétiques de type ABX_3 (X=O, S, F, H, Cl, Br), c'est une structure tridimensionnelle, dans ces composées :

- A est le cation le plus gros, il appartient généralement à une série de terres rares ou d'alcalino-terreux (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}…). [3]
- B est le cation le plus petit, il est généralement un métal de transition ou un métal noble (Zr^{4+}, Fe^{3+}, Sc^{3+}…). [3]
- O est l'ion oxygène O^{2-}, il pourrait s'agir d'un autre anion comme sulfure S^{2-}, fluorure F^- et, en quelques cas, chlorure cl^-, bromure Br^-, iodure I^-, ou hydrure H^-. [4]

Et dans notre cas, nous allons étudier trois composés fluorés i.e. ABF_3.

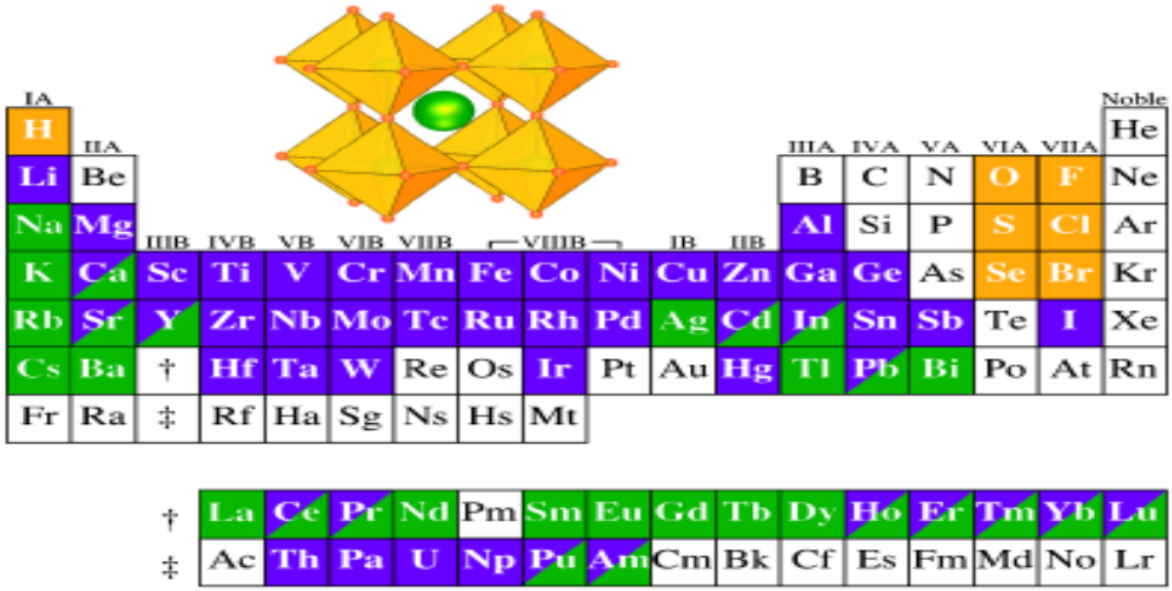


Figure 2-2: Une compilation des éléments de la table périodique que peuvent occuper les trois emplacements (A, B, et X) de la structure cristalline de pérovskite. [5]

2.2 Structure pérovskite idéale :

La structure de pérovskite idéale est cubique simple appartenant au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ numéro 221, c'est une structure tridimensionnelle d'octaèdres (BX_6) maintenus ensemble par la liaison d'atomes X comme le montre la figure 3. Elle possède un motif d'une molécule par maille (Z = 1). Le motif cristallographique de la pérovskite est ABX_3 contient 5 atomes par maille [6] . Afin de former la structure pérovskite, la somme de valence A^{+m} B^{+n} doit être égale à (m + n = k) pour que la charge totale soit nulle, où K est la charge de l'anion X.(notre cas : $AgBeF_3$, $AgCaF_3$, $AgSrF_3$,où les ions sont Ag^+,Be^{2+}, Ca^{2+},Sr^{2+}, F^-) [7] [8].

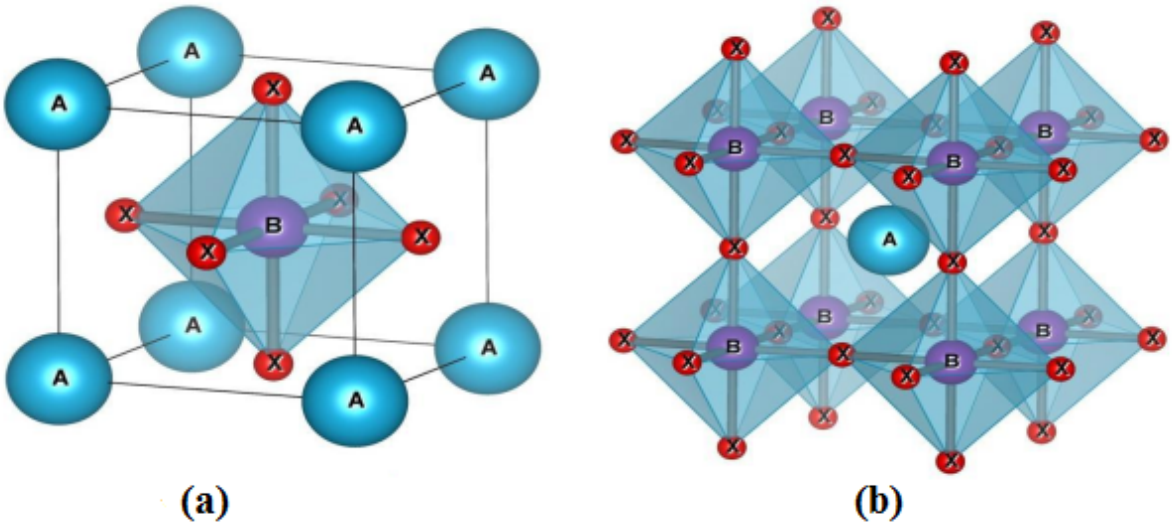


Figure 2-3: La structure idéale de pérovskite ABX3 qui forme un octaèdre (BX6).

Dans laquelle le cation B, se trouve dans un environnement octaédrique, avec un nombre de coordination 6, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées avec un nombre de coordination 12.

Selon le choix d'origine, il existe deux manières pour présenter la structure pérovskite:

- **Dans la première :** Le cation B (de coordinance 6) placé au centre du cube à la position $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ entouré par huit cation A (de coordinance 12) qui occupe les sommets du cube à la position(0,0,0), et six ions X occupent les centres des faces, ils occupent les positions $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$, $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$, $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$.(figure 2-4).
- **Dans la deuxième:** L'origine est décalée par un vecteur $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ dans les directions x, y, z, où se positionne l'atome B dont les coordonnées deviennent (0,0,0) au centre de chaque octaèdre d'ion X. L'atome A est alors situé au centre du cube, à la position $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, et les ions X à les positions $(\frac{1}{2},0,0)$, $(0,\frac{1}{2},0)$,$(0,0,\frac{1}{2})$.(figure 2-5)

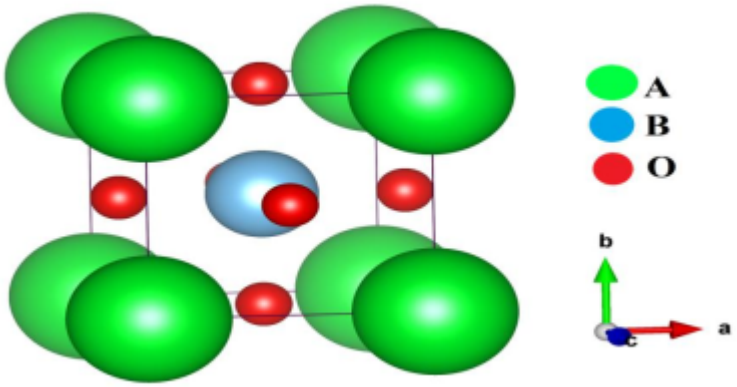


Figure 2-4: Structure cristalline d'une pérovskite dont l'origine est l'atome A.

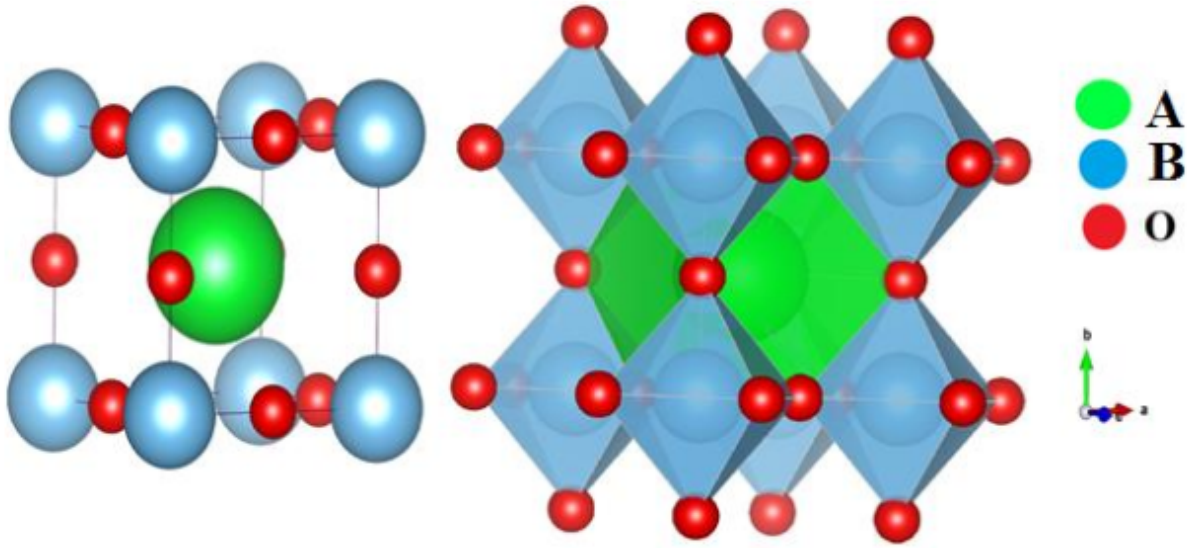


Figure 2-5: Structure pérovskite avec l'origine dans l'atome B.

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

a- ***Les pérovskites simples*** *:* dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaLiF_3$, $KMgF_3$, $CaTiO_3$,….).

b- ***Les pérovskites complexes*** : dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes ($PbMg_xNb_yO_3$, $Na_xBi_yTiO_3$, $PbSc_xTa_yO_3$,..) de sorte que x+y=1 ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$,…).

2.3 Condition de stabilité de la structure pérovskite :

2.3.1 Facteur de tolérance de Goldschmidt (t) :

La stabilité de la structure cubique dans les fluors pérovskites ABF_3 peut être estimée approximativement par le facteur de tolérance Goldschmidt [9]:

$$t = \frac{d_{A-F}}{\sqrt{2}d_{B-F}}$$

Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à la valeur idéale. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance [10][11], comme le montre le tableau 2.1 :

t <0.75 Ilménite	0.75<t<1.06 Pérovskite			t >1.06 Hexagonal
	0.75<t<0.96 Distorsion orthorhombique	0.96<t<0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99<t<1.06 Cubique	

Tableau 2 1: Évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance

Avec d_{A-F} et d_{B-F} les distances cation-Fluor.

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t comprise entre 0.75 et 1.06. Pour les fluoropérovskites du type ABF_3, le facteur de Goldschmit peut être déterminé à partir des rayons ioniques des atomes qui forment la structure de ces composés [12].

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

Où : r_A, r_B, et $r_F$sont les rayons ioniques associés respectivement aux cations A, B et de l'ion du fluor.

Le calcul du facteur de tolérance du composés $AgXF_3$ (X = Be, Ca, Sr), qui cristallisent dans une structure cubique simple, donne respectivement t = 0.99, t = 0.99, t =0.99.

Avec l'utilisation des résultats obtenus dans le calcul CASTEP des liaisons entre les atomes.

2.4 Le fluoro-pérovskite :

Le fluoro-perovskite est un type de matériau pérovskite qui a attiré l'attention dans le domaine de l'optoélectronique en raison de ses propriétés exceptionnelles [12]. Ce matériau est composé d'un cation métallique, d'un cation organique et d'un anion halogénure, qui forme une structure cristalline tridimensionnelle.

L'une des caractéristiques les plus remarquables de la fluoro-perovskite est son rendement quantique de photoluminescence élevé, qui fait référence à l'efficacité d'un matériau à convertir la lumière absorbée en lumière émise. Cette propriété fait de la fluoro-perovskite un candidat prometteur pour une utilisation dans diverses applications telles que les cellules solaires [13], les diodes électroluminescentes (LED) et les lasers[14].

2.5 La synthèse de flouro-perovskite :

La synthèse de fluoro-perovskite peut être réalisée par plusieurs méthodes, y compris des méthodes en solution et en phase vapeur. Un procédé courant consiste à mélanger le précurseur de cation métallique, le précurseur de cation organique et le précurseur d'anion halogénure dans un solvant dans des conditions contrôlées [15]. La synthèse consiste à combiner des halogénures métalliques avec une source de fluorure dans un solvant. La solution résultante est ensuite chauffée pour produire le matériau souhaité [16]. Les chercheurs travaillent toujours à optimiser le processus de synthèse et à améliorer la stabilité de ces matériaux.

Une autre méthode implique l'utilisation d'une réaction en phase vapeur, où les précurseurs sont chauffés pour produire un gaz qui est ensuite déposé sur un substrat pour former un film mince de fluoro-perovskite. Le choix de la méthode de synthèse dépend de l'application souhaitée et des propriétés spécifiques requises pour le matériau.la technique de croissance cristalline **Czochralski** ou par réaction à l'état solide. Cependant, la méthode **Czochralski** reste la plus utilisée car elle nous permet d'obtenir des monocristaux de grande taille [17].

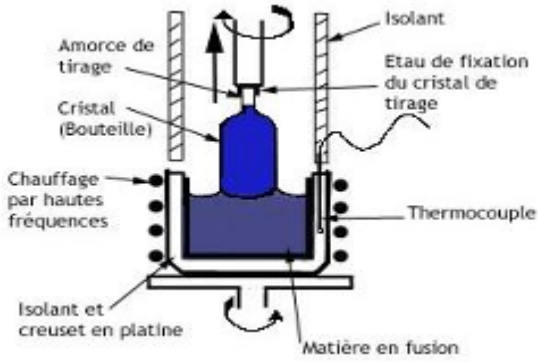


Figure 2-6: Schéma de principe de la méthode Czochralski [18].

Bibliographie

[1] H. Nadjet, «Etude ab initio des propriéte sphysiques pérovskit à haute perméttivité diélectrique,» 2010.

[2] «http://www.utc.fr/~tthomass/Themes/Unites/unites/infos/durete/La_durete.pdf,» [En ligne].

[3] M. A. CHOUIAH, «Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites,» 2019.

[4] M. K. Jemli, «Synthése et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage,» 2016.

[5] A. MEZIANI, «Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF3 et KZnF3,» Annaba, 2012.

[6] ب. س. مباركة, «دراسة الخصائص الفيزيائية لمركب البيروفسكيت KMgF3,» 2020.

[7] B. C. Youcef, «Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC3 Etude du premier principe,» 2018.

[8] V. M. Goldschmidt, «Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente,» 1927/1928.

[9] M. a. R. J. a. D. P. Marezio, «The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites,» *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry,* vol. 26, pp. 2008--2022, 1970.

[10] P. t. a. E. M. Coppens, «Determination of the crystal structure of yttrium orthoferrite and refinement of gadolinium orthoferrite,» *Acta Crystallographica,* vol. 19, n° %14, pp. 524--531, 1965.

[11] C. Nassima, «Etude ab-intio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF3 et SrLiF3) par la méthode FP-LAPW,» 2015.

[12] H. F. Zohra, «Les propriétés structurales et optoélectroniques des Fluoro-Pérovskites CaLiF3 et BaLiF3 : Etude basée sur les méthodes du premier principe,» 2019.

[13] K. KACHA, «CONTRIBUTION À L'AMELIORATION DU RENDEMENT DE

CELLULE SOLAIRE À HETEROSTRUCTURES,» 2019.

[14] A. S. a. T. E. Y. a. P. A. P. a. M. S. V. Polushkin, «Single-particle perovskite lasers: from material properties to cavity design,» *Nanophotonics,* vol. 9, pp. 599--610, 2020.

[15] Y. L. N. C. A. B. Q. P. N. A. J. I. D. S. F. M. Carolin M. Sutter-Fella, «Processus de Solution assistée par vapeur basse pression pour bande accordable Gap sténopé méthylammonium plomb halogénure Perovskite Films,» *Chemistry,* 2017.

[16] F. Ledee, «Cristallisation et fonctionnalisation de pérovskites hybrides halogénées à 2-dimensions pour le photovoltaïque et l'émission de lumière,» 2018.

[17] G. Sycheva, «Nucleation of sodium-zinc phosphate crystals in sodium-zinc phosphate glass,» *GLASS PHYSICS AND CHEMISTRY C/C OF FIZIKA I KHIMIIA STEKLA,* vol. 24, pp. 406--410, 1998.

[18] N. a. I. M. A. Erum, «Study of pressure variation effect on structural, opto-electronic, elastic, mechanical, and thermodynamic properties of SrLiF3,» *Physica B: Condensed Matter,* vol. 525, pp. 60--69, 2017.

Chapitre 3

Résultats et discussions

Introduction :

Dans la physique des matériaux, beaucoup d'efforts ont été déployés afin d'obtenir des bons et des meilleurs résultats pour la compréhension du comportement des matériaux. Et pour cela, la simulation joue un rôle très important dans les études des propriétés des matériaux, son intérêt est de minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses ou même inaccessibles au laboratoire, et elle permet aussi de modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement [1]. Parmi ces méthodes, on a utilisé la méthode des pseudo potentiels d'onde plane PP-PW avec GGA-PBE sol (Perdew J. P., 1992) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Hohenberg P. a., 1964)(Kohn W. a., 1965) implémentée dans le code CASTEP [5] pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Dans ce contexte, on expose des investigations concernant les propriétés structurales élastiques et électroniques sur les composés $AgXF_3$ (X= Be, Ca, Sr).

3.1 Détail des calculs :

Dans ce travail, on s'intéresse à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques du composés $AgXF_3$ (X=Be, Ca, Sr), les calculs ont été effectués en utilisant le code CASTEP [5], qui est une implémentation de la méthode des ondes planes à pseudo-potentiel PP-PW dans le cadre de la DFT[6], ainsi le potentiel d'échange et de corrélation est décrit par l'approximation du gradient généralisé proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof(GGA-PBEsol) (Perdew J. P., 1996). Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément les pseudo-potentiels ultra doux de Vanderbilt extraits de la bibliothèque de Materials Studio (Accelrys©)[8].

Les états de valence considérés au cours de nos calculs pour les différents atomes constituant les matériaux étudiés sont donnés comme suit :

Ag:$5s^1$,Be:$2s^2$,Ca:$4s^2$,Sr:$5s^2$ et F:$2s^2 2p^5$.

Les critères de convergence utilisés ici sont :

- ✓ Tolérance par rapport à l'énergie : 5.0×10^{-6} eV/atome.
- ✓ Tolérance par rapport aux forces maximales : 0.01 eV/Å.
- ✓ Tolérance par rapport au stress maximal : 0.02 GPa.
- ✓ Tolérance par rapport au déplacement maximal : 5.0×10^{-4}Å.

Deux points techniques doivent être fixés dans un calcul de premier principe pour un matériau donné : la taille de la base d'ondes planes par le choix de l'énergie de *cutoff* et la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin par le choix de nombre de points-k dans l'espace du réseau réciproque. Puisque les matériaux étudiés dans ce travaille possèdent la même structure (cubique simple) et ont des paramètres structuraux proches, nous avons utilisé les mêmes critères, énergie de *cutoff* et nombre de points-k, pour tous matériaux. Dans cette prédiction, nous avons choisi une énergie de coupure de 650 eV, l'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec un maillage de 12 × 12 × 12points-k.

3.2 Propriétés structurales :

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les composées fluoro-pérovskites $AgXF_3$ avec (X=Ca, Be, Sr), adoptent la structure pérovskite cubique simple et appartiennent au groupe d'espace ***Pm$\bar{3}$m***, groupe spatial *n°* ***221***), c'est une structure tridimensionnelle décrite par *a=b=c* et *α=β=γ=90°*. La maille élémentaire de cette structure contient une seule molécule avec Les positions atomiques suivantes : Les atomes de l'argent Ag occupent les sommets de cube (0,0,0) avec un nombre de coordination 12, l'atome Ca/Be/Sr est positionné au centre de cube (1/2,1/2,1/2),dans laquelle il se trouve dans un environnement octaédrique, avec un nombre de coordination 6,et les atomes de Fluor F_3occupent les milieux des faces du cube (1/2,1/2,0), (0,1/2,1/2), (1/2, 0,1/2). La figure (3-1) ci-dessous représente la structure cristalline du composé $AgXF_3$:

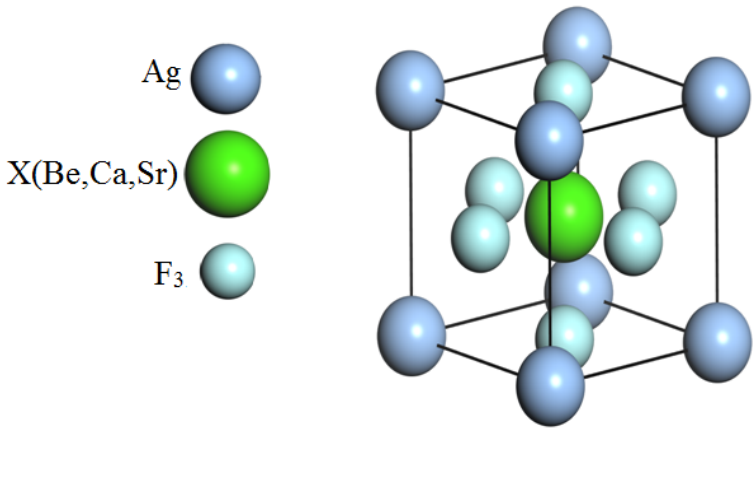


Figure 3-1: Structure de AgXF3 comme un prototype de la structure pérovskite cubique simple.

La détermination des propriétés structurales est une première étape fondamentale dans tout calcul, leur détermination nous donne plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier, et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques (élastique et électroniques). (CHOUIAH, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, 2019)

3.3 Propriétés structurales étudiées à pression nulle :

La première étape primordiale dans nos calculs consiste à déterminer les propriétés structurales à l'équilibre statique (0 GPa et 0 K) en effectuant une optimisation de la géométrie pour les trois composés, les résultats d'optimisation obtenus à l'aide du code CASTEP et de la méthode GGA (PBEsol), sont présentés dans le tableau 3.1.

Paramètres structurales	a_0 (Å)	Δa/a	ρ (g/cm^3)	d_{Ag-F}(Å)	d_{X-F}(Å)	d_{X-Ag}(Å)
$AgBeF_3$						
Nos calculs	3,6258	0.36273	6,05717	2.58745	1.8226	3.16897
Autres travaux	3.6390[10]					
	3.6599 [11]					
$AgCaF_3$						
Nos calculs	4.3342	0.05303	4,17953	3.06793	2.16935	3.75743
Autres travaux	4.3365 [10]					

	4.3378 [11]					
$AgSrF_3$						
Nos calculs	4.6256	0.03460	4,23606	3.2729	2.31429	4.00847
Autres travaux	4.6240 [10]					
	4.6287 [11]					
	4.652 [12]					

Tableau 3 1: Paramètres structuraux de l'état fondamental (à 0 GPa et 0 K) ; paramètre de maille a, la densité et distance interatomiques d calculés par la GGA et l'incertitude relative Δa/a(%), pour $AgBeF_3$, $AgCaF_3$, $AgSrF_3$.

Le calcul des incertitudes relatives des différentes grandeurs a permis d'une part de comparer les résultats obtenus par l'approximation GGA-PBEsol, et d'autre part la comparaison avec les résultats expérimentaux. L'incertitude relative est déterminée par :

$$\frac{\Delta X}{X}(\%) = \left|\frac{X_{exp} - X_{cal}}{X_{exp}}\right| \times 100.$$

Dans la comparaison avec les données expérimentales, nos résultats du paramètre de maille a_0 sont en parfait accord avec l'expérimentales, surtout que l'erreur relative est très exiguë. La valeur trouvée du paramètre de maille augmente avec l'augmentation du rayon atomique de l'élément *X*: *a* ($AgBeF_3$) <*a* ($AgCaF_3$) <*a* ($AgSrF_3$), de sort que :

R_{at} (Be) =0.112ηm (112pm)

R_{at} (Ca) =0.197ηm (197pm)

R_{at} (Sr)=0.2ηm (200pm)

3.4 Propriétés structurales étudiées à pression non nulle :

3.4.1 Équation d'état des matériaux $AgXF_3$:

Parmi les méthodes les plus utilisées pour tester la fiabilité des résultats théoriques obtenus, consiste à comparer les valeurs numériques d'une propriété obtenue par différentes procédures théoriques. Pour ce problème, le module de compressibilité B a été utilisé comme paramètre de test [14]. Les figures (3-2) et (3-3) illustrent les diagrammes des équations d'états énergie volume, E(V), de $AgSrF_3$,$AgCaF_3$ et $AgBeF_3$ respectivement, obtenues dans le

cadre d'approximation GGA. Afin de déterminer le module de compressibilité B et sa première dérivée par rapport à la pression B'$_0$des trois fluoro-pérovskites à l'équilibre (T = 0°K et P = 0GPa), on a ajusté les diagrammes E(V) par les deux équations d'état de troisième ordre de Birch[15] et de Birch-Murnaghan [16]respectivement donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16}\{[(V_0/V)^2 - 1]^3B' + [(V_0/V)^{2/3} - 1]^2[6 - 4(V_0/V)^{2/3}]\} \quad (3.1)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0V}{B'_0}\left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1\right] - \frac{B_0V_0}{B'_0 - 1} \quad (3.2)$$

Où E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles. Les valeurs de B_0, B'_0, V_0 et E_0, sont données dans le tableau 3.2. Il se trouve quelques résultats obtenus pour le module de compressibilité B par différentes procédures théoriques sont en bon accord, et on remarque qu'il décroit dans l'ordre suivant : $B_0(AgBeF_3) > B_0(AgCaF_3) > B_0(AgSrF_3)$.

	$AgBeF_3$			$AgCaF_3$			$AgSrF_3$		
B(GPa)	126.46[a]	127.33[b]	125.77[c]	58.357[a]	59.84[b]	60.29[c]	47.38[a]	47.25[b]	47.63[c]
	125.71[d]	122.77[e]	-	59.60[d]	56.99[e]	-	46.82[d]	46.49[e]	48.007[f]
B'(GPa)	3.29 [b]	4.56 [c]	4.51 [d]	4.639 [b]	4.73 [c]	4.72 [d]	4.77 [b]	4.69 [c]	4.71 [d]
							5.00 [f]		
E_0(eV/atom)	-6379.92			-6995.05			-6867.57		
V_0(Å³)	47.66			81.42			98.97		

Tableau 3 2: Volume d'équilibre (à 0GPa et 0K en Å3), l'énergie totale (Etot, en eV/atom), module de compressibilité B (en GPa) et sa première dérivée B' par rapport à la pression pour$AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$, obtenus par différentes procédures théoriques.

Avec :

- [a] calculé par GGA PBEsol,
- [b] calculé par Birch E-V EOS,
- [c] calculé par Birch-Murnaghan E-V EOS,
- [d] calculé par Vinet E-V EOS,
- [e] calcule théorique [11]
- [f] calcule théorique [12]

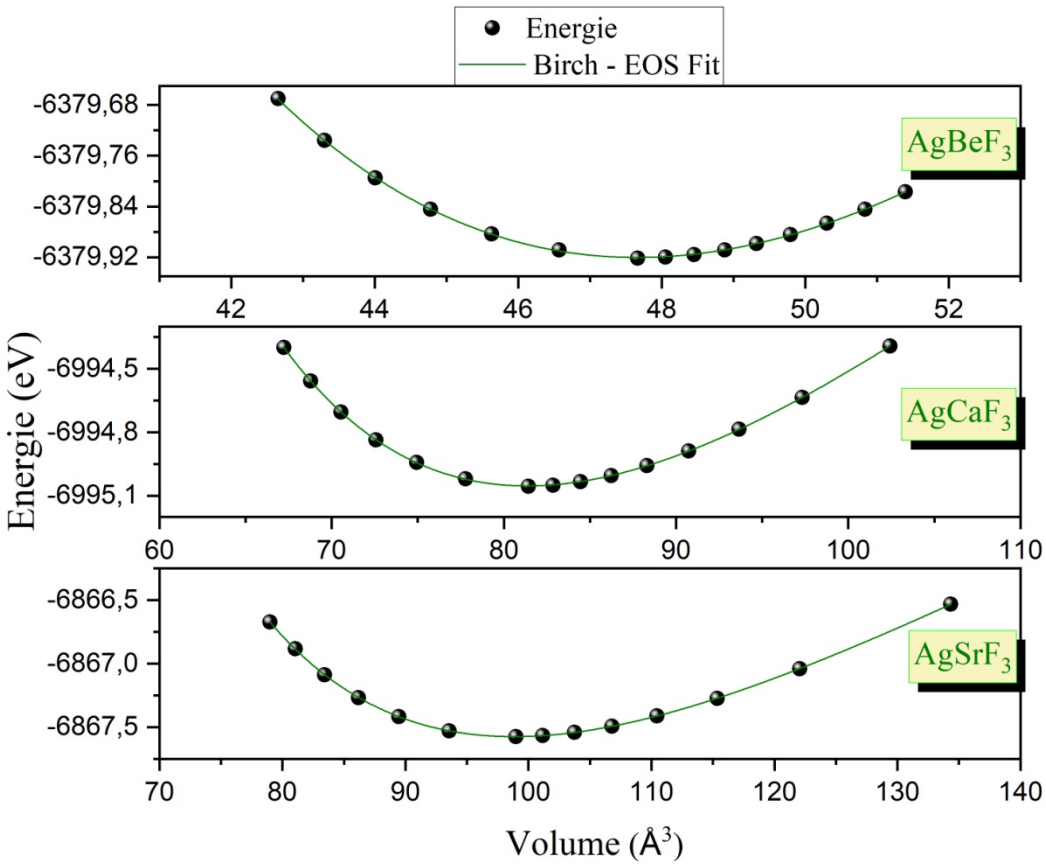


Figure 3-2: Énergie en fonction du volume Énergie en fonction du volume ajustée à l'équation d'état de Birch.

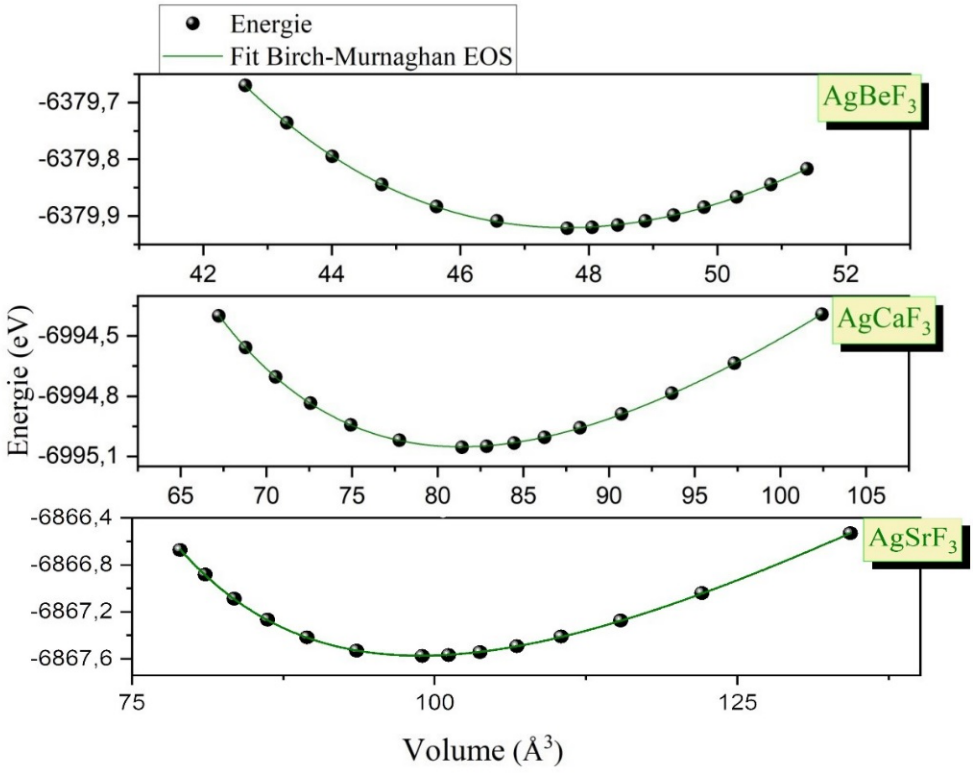


Figure 3-3: Énergie en fonction du volume ajustée à l'équation d'état de Birch-Murnaghan.

Pour nous assurer la vérification des valeurs concernant le module de compression B et sa dérivée par rapport à la pression B_0 d'une autre manière, nous avons déterminés ce module pour les trois composés $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$ à partir de courbes représentants la variation de la pression P en fonction du volume V que nous avons tracé sur la figure (3-4). La courbe P(V) est obtenu par l'ajustement (fiting) des données P-V à l'aide de l'équation d'état de troisième ordre de vinet exponentiel [17]de troisième degré (EOS) respectivement :

$$P(V) = 3B(V_0/V)^{-2/3}[1-(V_0/V)^{-2/3}]exp\left[-\frac{2}{3}(B'-1)[((V_0/V)^{1/3})-1]\right] \quad (3.3)$$

Où V et V_0, sont respectivement, le volume de la maille primitive à la pression hydrostatique P, et à la pression nulle, et B le module de compression et B_0 sa première dérivée.

Les résultats obtenus des paramètres structuraux (B_0et B') pour les composés $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$ sont aussi regroupées dans le tableau(3.2).Ce tableau révèle un accord parfait entre les valeurs de B_0et B' calculées par lissages des diagrammes E(V) via les équations d'état E(V) de Birch, Birch-Murnaghan et celle calculée à partir des ajustements d'équation d'état P(V) moyennant l'équation d'états P(V) de Vinet exponentiel. L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur le volume des trois composés$AgXF_3$, montre qu'entre 0 et 18GPa, le volume de la maille primitive décroit par 10.51%, 17.42% et 25.29%, pour $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$, respectivement. Ces valeurs justifient normalement la décroissance de B_0 de $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$.

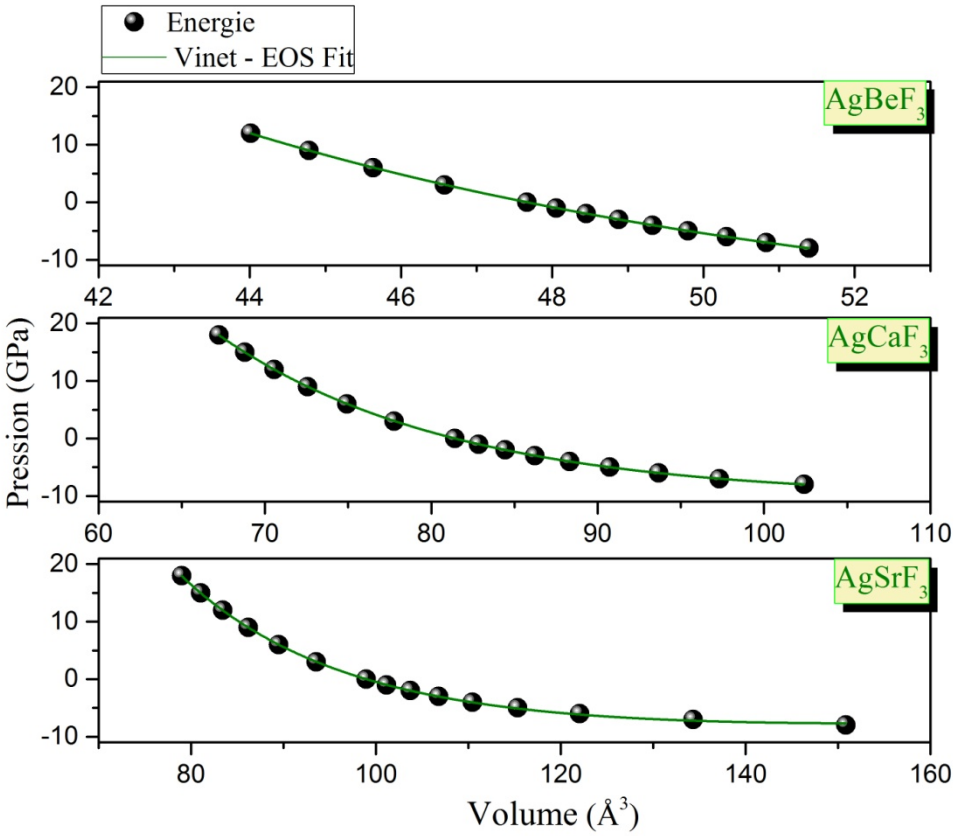


Figure 3-4: Pression en fonction du volume ajustée à l'équation d'état de Vinet.

Une des manifestations les plus évidentes de l'effet de l'application de la pression hydrostatique sur un matériau est la diminution de son volume et de ses constantes de réseau. La figure (3-5) montre la dépendance des constantes de réseau normalisées (a/a_0), du volume unitaire cellulaire normalisé (V/V_0). Nous avons ajusté ces quantités a/a_0 et V/V_0 (où a_0 est le paramètre de réseau et V_0 le volume de cellules à pression nulle) à l'aide d'une expression polynomiale sous la forme suivante :

$$\frac{X(P)}{X_0} = 1 + \beta_X P + \sum_{2}^{3} K_n P^n \tag{3.4}$$

Ou X = a, V.

Tandis que la compressibilité linéaire obtenue, β_a de paramètre de réseau a, et la compressibilité en volume β_V sont utilisées pour estimer le module de compression B comme suit :

$$B = \frac{1}{3\beta_a} \tag{3.5}$$

$$B = \frac{1}{\beta_V} \tag{3.6}$$

Les résultats obtenus du module de compression B pour les trois composées avec cette méthode sont regroupés dans le tableau (3.2),et ils sont en accord avec les valeurs de B calculées par lissages des diagrammes E (V) via l'équation d'état E(V) de Birch, et les équations d'état P(V) moyennant l'équation d'états P(V) de Vinet et cela pour la preuve de nos calculs.

La figure montre la dépendance de constante de réseau normalisée (a/a_0) et du volume unitaire cellulaire normalisé (V/V_0) en fonction de la pression.

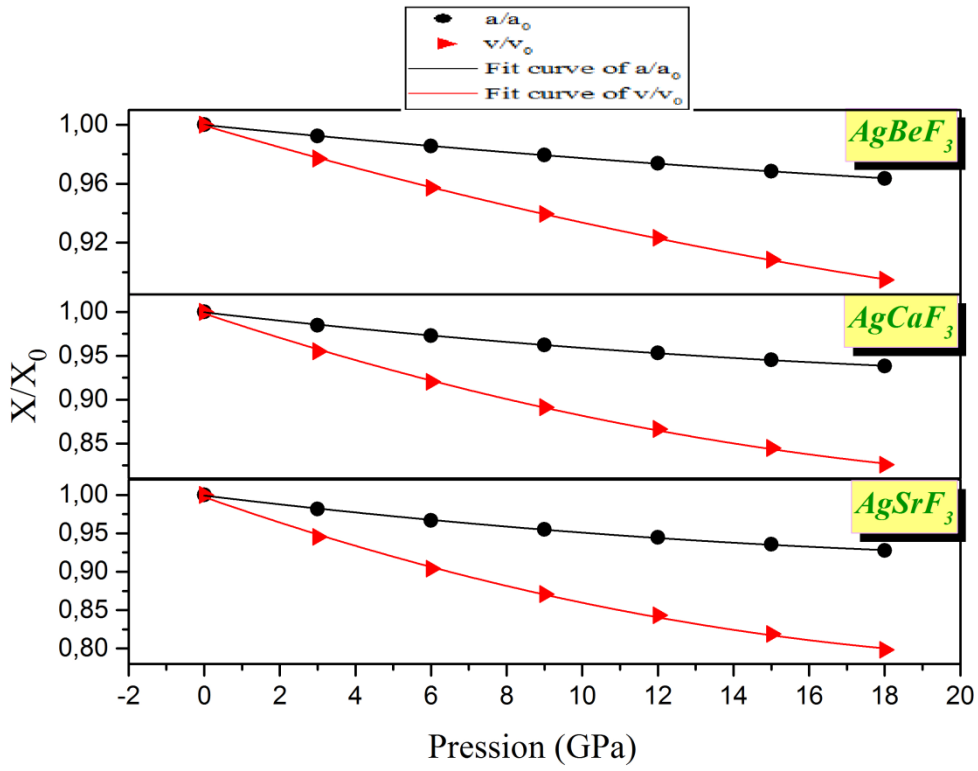


Figure 3-5: La variation de constante du réseau et volume unitaire en fonction de pression.

Nous observons une dépendance polynomiale du deuxième ordre dans toutes les courbes aux pressions de 0 GPa à 18 GPa. Le rapport de V/V_0 et le rapport a/a_0 diminuent avec l'augmentation de pression.

Alors les équations polynomiales obtenues de l'ajustement sont :

$$\text{AgBeF}_3 \begin{cases} \frac{a}{a_0} = 0.99985 - 0.00255P + 2.99769 \times 10^{-5}P^2 \\ \frac{V}{V_0} = 0.9995 - 0.00757P + 9.84881 \times 10^{-5}P^2 \end{cases}$$

$$\text{AgCaF}_3 \begin{cases} \frac{a}{a_0} = 0.99942 - 0.00488P + 8.36095 \times 10^{-5}P^2 \\ \frac{V}{V_0} = 0.99804 - 0.01433P + 2.68643 \times 10^{-4}P^2 \end{cases}$$

$$AgSrF_3 \begin{cases} \frac{a}{a_0} = 0.99918 - 0.00593P + 1.10169 \times 10^{-4}P^2 \\ \frac{V}{V_0} = 0.99725 - 0.01728P + 3.51671 \times 10^{-4}P^2 \end{cases}$$

3.5 Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques spécifient le comportement mécanique, physique et dynamique des matériaux et donnent des informations concernant la nature des forces liantes les atomes ou les ions constituant un solide.

L'élasticité est une propriété générale des matériaux solides qu'est fut énoncée par Hooke en 1660: la déformation est proportionnelle à l'effort appliqué, la proportionnalité qu'existe entre l'effet (la déformation) et la cause (la contrainte). Cette proportionnalité comporte que l'effet disparaît si la cause cesse : physiquement, si on décharge, le corps reprend exactement sa forme et ses dimensions d'origine. [8]

Si nous exerçons une force sur un corps solide et qu'il en résulte une modification de ses dimensions ou de sa forme, ses parties se déplacent les unes par rapport aux autres. Si la force effective est supprimée, le corps reprend complètement sa forme et sa taille d'origine. Le corps est dit entièrement élastique.

Les propriétés élastiques des solides sont parmi les caractéristiques les plus importantes de l'état de base des matériaux solides, car elles nous fournissent des informations sur l'équation d'état de base (EOS), la chaleur spécifique, la capacité calorifique, la pression externe, la température de Debye et ainsi de suite. À travers les constantes élastiques, on peut déterminer également des informations sur la nature des liaisons entre les plans atomiques adjacents, la dureté et la ductilité des matériaux, et sur le caractère anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

3.6 Propriétés élastiques étudiées à pression nulle :

Les constantes d'élasticité C_{ij} sont des grandeurs macroscopiques (caractéristiques des cristaux monocristal) reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations.

Le comportement élastique d'un monocristal cubique se caractérise complètement par trois constantes élastiques indépendantes C_{11}, C_{12} et C_{44}.

Les valeurs de C_{ij}, calculées à 0GPa, utilisant GGA sont rapportés dans le tableau3 3 :

	C_{11}(GPa)	C_{12}(GPa)	C_{44}(GPa)
$AgBeF_3$			
Nos calculs	135,71385	121,8476	79,40345
Autres travaux [11]	120.340	104.729	68.760
$AgCaF_3$			
Nos calculs	134,4094	20,331	7,3002
Autres travaux [11]	132.465	19.259	6.895
$AgSrF_3$			
Nos calculs	112.21125	14.97065	2.71580
Autres travaux [11]	111.516	13.977	2.303

Tableau 3 3: Les constantes élastiques C_{11},C_{12},C_{44}, pour $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$, calculées en utilisant la GGA à 0GPa.

À partir des résultats obtenus, nous pouvons constater que les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44}, signifiant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

3.7 Critère de stabilité:

Les conditions mécaniques traditionnelles de stabilité dans les cristaux cubiques sont exprimées en fonction des constantes élastiques comme suit [18]:

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

En comparant nos constants élastiques calculés au réseau d'équilibre aux critères de stabilité, montrent que ces critères sont satisfaits pour les trois structures $AgBeF_3$, $AgCaF_3$et $AgSrF_3$. Ceci est révélateur de la métastabilité de ces composés qui indique une stabilité élastique.

3.8 Les modules d'élasticité:

Les constantes élastiques indépendantes, C_{11}, C_{12} et C_{44}nous permettent de calculer divers paramètres mécaniques tels que le module de compressibilité B, le facteur d'anisotropie A, le module de cisaillement G, Le module de Young E et le coefficient de Poisson ν [19].

a- <u>Module de compression</u>:

L'expression du module de compression B pour un cristal cubique reste aussi valable pour un corps isotrope [20], où :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} - 2C_{12}) \tag{3.7}$$

b- <u>Facteur d'anisotropiesA</u> :

Pour un corps isotrope:

$$C_{44} = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} \tag{3.8}$$

Et pour le corps anisotrope :

$$C_{44} \neq \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} \tag{3.9}$$

Dans notre cas, les matériaux étudiés sont classés comme un corps anisotrope. Pour quantifier l'anisotropie élastique des composés $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$, aussi nous avons calculé le facteur d'anisotropie de Zener A_Z à partir des valeurs calculées des constantes élastiques, ce paramètre est défini comme suit [20] :

$$A_Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{3.10}$$

Pour un matériau isotrope, A est égal à 1, alors que n'importe quelle valeur plus petite ou plus grande que 1 indique l'anisotropie. Si A < 1 le cristal est plus dur dans la direction [100], et quant à A > 1 il est plus dur dans la direction diagonale [111].[21]

c- <u>Le module de cisaillement isotrope</u> :

Le module de cisaillement isotrope G pour un matériau statiquement isotrope est calculé par l'approche de Voigt [22], Reuss[23] et Hill [24] (VRH).

Pour les cristaux cubiques, le module de cisaillement de Voigt G_V est donné par :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \tag{3.11}$$

et le module de cisaillement de Reuss G_R est donné par :

$$G_R = \frac{(5C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (3.12)$$

La valeur réelle de G peut être approximée par la moyenne d'Hill :

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (3.13)$$

d- <u>Le module de Young E</u> :

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \quad (3.14)$$

e- <u>Le coefficient de poisson</u> :

Le coefficient de Poisson ν est généralement lié au changement de volume d'un solide lors d'une déformation uniaxiale [25]. De plus, ν peut fournir plus d'informations sur les caractéristiques des forces de liaison [26], qui varient généralement de 0,25 à 0,5. Les valeurs calculées de ν dans la plage de pression considérée (0 à18GPa) sont comprises entre 0,35 et 0,45, ce qui implique que les forces interatomiques sont des forces centrales et qu'un changement de volume considérable peut être associé à une déformation élastique.

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (3.15)$$

	B	A_z	G_V	G_R	G	E	σ	B/G
$AgBeF_3$	126,4696	11,4527	50,415	15,3255	32,8704	90,7492	0,3804	3,8475
$AgCaF_3$	58,3571	0,1279	27,195	11,2104	19,2031	51,9149	0,3517	3,0389
$AgSrF_3$	47,3841	0,0558	21,0776	4,3638	12,7207	35,0276	0,3767	3,7249

Tableau 3 4: Modules d'élasticité B, AZ, GR,GV,G, E, σ en (GPa), et le rapport B/G à P=0 GPa.

On remarque que les valeurs obtenues pour le module de compression B diminuent avec l'augmentation du nombre atomique Z de l'atome X dans les composés $AgXF_3$(Z_{Be} = 4,

Z_{Ca} = 20, Z_{Sr}= 38). Cela signifie que le composé $AgSrF_3$ est plus compressible que les deux autres composés.

Pour le facteur d'anisotropie A si la valeur de A est inférieure ou supérieure à l'unité, il indique le degré d'anisotropie élastique. L'anisotropie Zener calculé pour notre composé $AgBeF_3$ est supérieure à 1 qui indique que ce composé est un matériau anisotrope de même pour les autre matériaux $AgCaF_3$, $AgSrF_3$ la valeur de A est inférieure à l'unité donc ils sont anisotropes.

Nos résultats montrent que le module de Young de $AgBeF_3$ (90,7492GPa) est plus grand que celui de $AgCaF_3$ (51,9149GPa) et ce dernier est plus grand que celui de $AgSrF_3$ (35,0276GPa) et donc $AgBeF_3$ est plus dur que $AgCaF_3$, et ce dernier est plus dur que $AgSrF_3$.

En utilisant les valeurs de B et G en trouve le rapport B/G, on sait que la valeur de rapport est utilisée comme critère qui permet la séparation entre la ductilité et la fragilité des matériaux (fragile <1.75 < ductile). Lorsque B/G ≥ 1.75 on peut considérer le matériau comme ductile.

Dans notre travail le rapport B/G est supérieur à 1,75 dans les trois matériaux, ce qui indique la ductilité de ces composés.

3.9 Vitesses de propagation des ondes élastiques et température de Debye :

Les vitesses de propagation des ondes élastiques de ces matériaux sont fortement dépendantes des directions de propagation des ondes élastiques [19].La vitesse moyenne de propagation du son est donnée comme suit [27] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\right]^{-\frac{1}{3}} \tag{3.16}$$

Où : $v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$ et $v_l = \frac{\left(B+\frac{4G}{3}\right)^{\frac{1}{2}}}{\rho}$

v_t : la vitesse transversale et v_l : la vitesse longitudinale.

La température de Debye θ_D est le paramètre le plus important qui détermine les caractéristiques thermiques des matériaux, lié à beaucoup des propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion, sa température peut être estimée à partir de la vitesse moyenne ν_m comme suite [28][29] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B}\left[\frac{3n}{4\pi}\left(\frac{N_A\rho}{M}\right)\right]^{-\frac{1}{3}} v_m \quad (3.17)$$

Où : h : la constante de la Planck

K_B : la constante de Boltzmann

n : le nombre d'atomes dans la molécule

N_A : le nombre d'Avogadro

ρ : la masse volumique

M : la masse moléculaire

ν_m : la vitesse moyenne

Les résultats de nos calculs pour les vitesses longitudinales V_L, vitesse transversale V_t, vitesse moyenne ν_m, et la température de Debye θ_D sont récapitulés dans le tableau 3.5 :

	V_t	V_L	V_m	θ_D	$\rho(g/cm^3)$
$AgBeF_3$	2329,52803	5302,35197	2629,98656	369,164501	6,05717
$AgCaF_3$	2143,49462	4482,04182	2410,52245	283,05058	4,17953
$AgSrF_3$	1732,90489	3897,41648	1955,44308	215,151401	4,23606

Tableau 3 5: Densité ρ(g/cm^3), vitesse du son transversale, longitudinale et moyenne($V_\tau V_\Lambda$ et V_μ en m/s)et la température de Debye θ_D(K)pour $AgXF_3$(X=Be, Ca, Sr), calculés à 0 GPa.

À partir de ce tableau, nous pouvons remarquer que la température de Debye des composés $AgXF_3$ augmente avec la diminution du nombre atomique Z des éléments X, i.e. de Sr à Be. Dans cette formulation, la température de Debye est directement liée aux modules élastiques par l'intermédiaire de la vitesse moyenne du son, ainsi, nous pouvons observer la décroissance des vitesses de propagation des ondes acoustiques de $AgBeF_3$à $AgCaF_3$ à $AgSrF_3$. On peut dire que la conductivité acoustique du $AgBeF_3$ est meilleure que celle des autres composés. La température de Debye θ_D décroit aussi dans l'ordre croissant du paramètre de maille i.e. la température de Debye des composés$AgXF_3$ augmente avec la diminution du nombre atomique Z des éléments X : θ_D ($AgBeF_3$) >θ_D ($AgCaF_3$) >θ_D ($AgSrF_3$).

3.10 Propriétés élastiques étudiées à pression non nulle :

Dans le but d'étudier l'effet de la pression sur les propriétés élastiques des composés $AgXF_3$, nous avons étudié, en fonction de la pression, l'évolution des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44}, le module de compression B, le module de cisaillement G, le module d'Young E. Les calculs ont été réalisés pour des pressions allant jusqu' à 18GPa.

3.11 Effet de la pression sur les C_{ij}:

La figure (3-6), présente la variation des trois constantes élastiques indépendantes C_{11}, C_{12} et C_{44} en fonction de la pression pour $AgXF_3$. Les valeurs obtenues des différents constants élastiques affichent généralement un comportement quasi linéaire.

De façon générale nous remarquerons que C_{11} augmente plus rapidement avec la pression comparée à C_{12}, C_{44}.

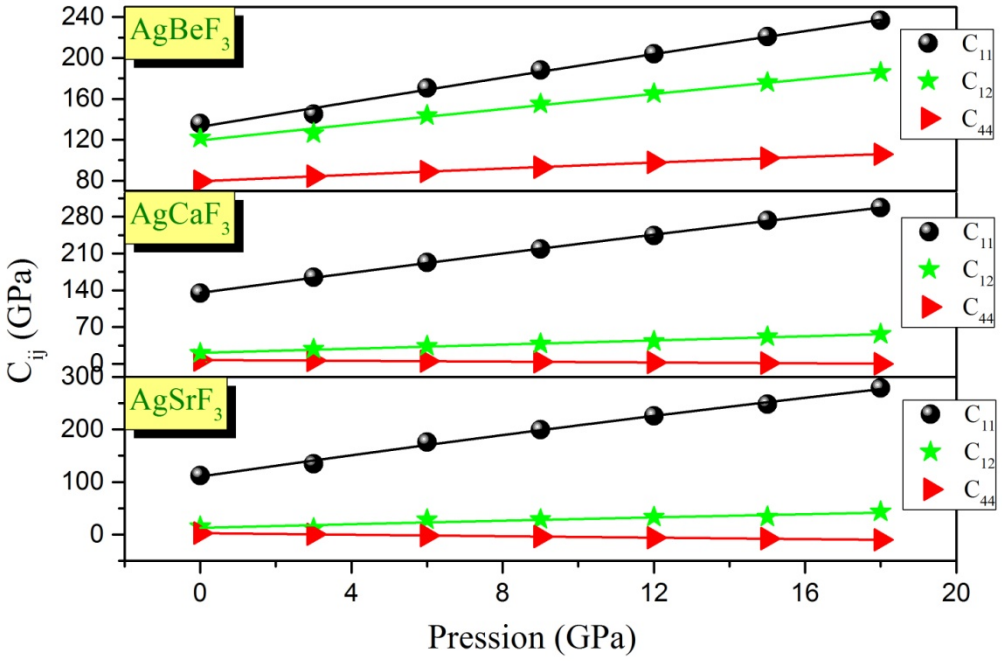


Figure 3-6: Variation des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} en fonction de pression.

$$AgBeF_3\begin{cases} C_{11} = 132.65999 + 6.16069P - 0.0192P^2 \\ C_{12} = 79.40521 + 1.62053P - 0.00809P^2 \\ C_{44} = 119.39117 + 3.92307P - 0.0112P^2 \end{cases}$$

$$AgCaF_3\begin{cases} C_{11} = 135.22575 + 9.67659P - 0.0371P^2 \\ C_{12} = 7.37972 - 0.34743P - 0.00239P^2 \\ C_{44} = 21.1401 + 1.95709P + 7.70569 \times 10^{-4}P^2 \end{cases}$$

$$AgSrF_3\begin{cases} C_{11} = 110.40367 + 10.36939P - 0.0627P^2 \\ C_{12} = 12.80412 + 1.78193P - 0.00987P^2 \\ C_{44} = 2.69808 - 0.73959P + 0.00229P^2 \end{cases}$$

Dans le but d'étudier la dépendance en pression des modules d'élasticité isotropes B, G et E pour caractériser le comportement élastique des matériaux $AgXF_3$(X = Be, Ca, Sr), on a calculé les variations des B, G et E en fonction de la pression, ces variations B(P), G(P) et E(P) obtenues dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA(PBEsol) pour les trois composés sont illustrées dans les figures (3-7), (3-8) et (3-9).

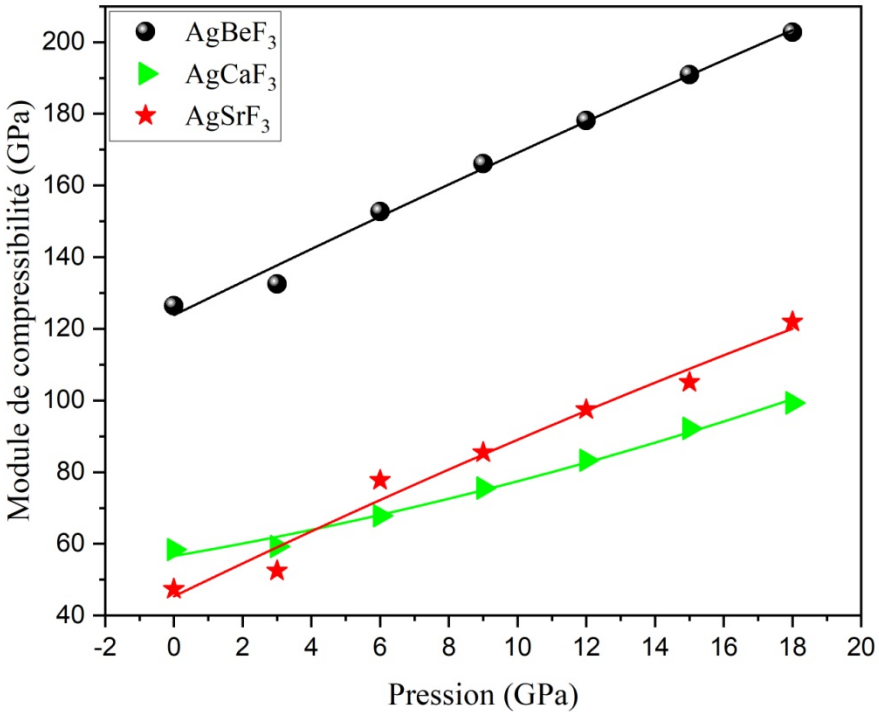


Figure 3-7: Variation de module de compressibilité B en fonction de pression.

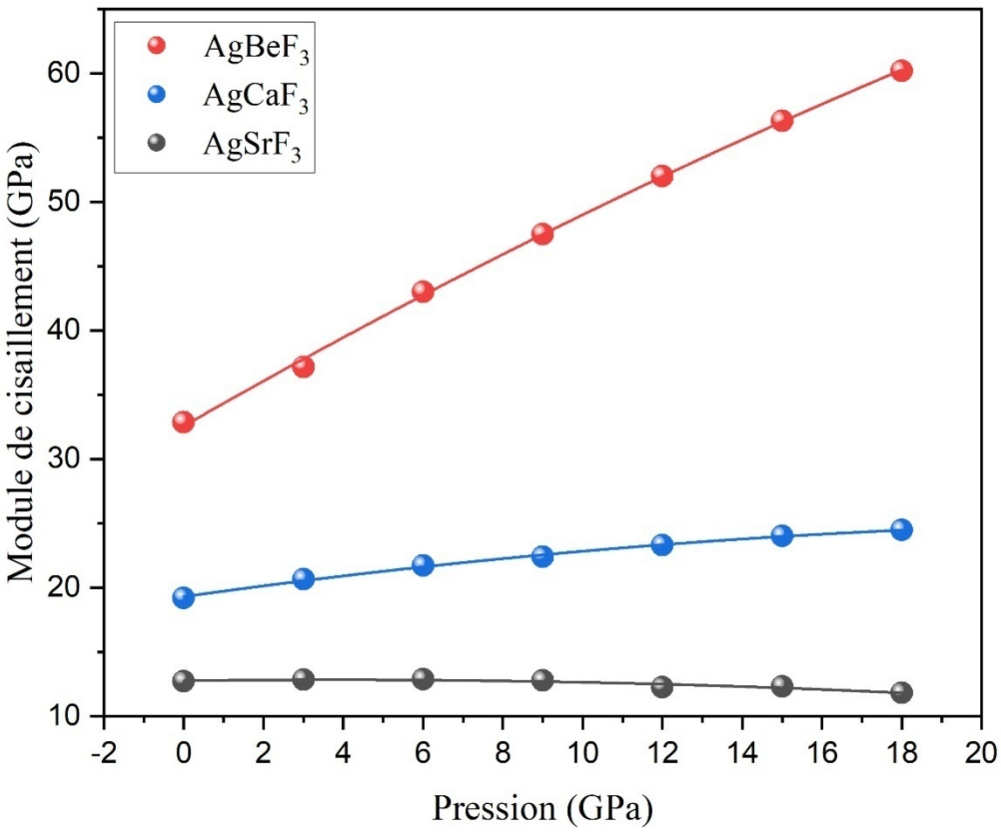


Figure 3-8: Variation de module de cisaillement G en fonction de pression.

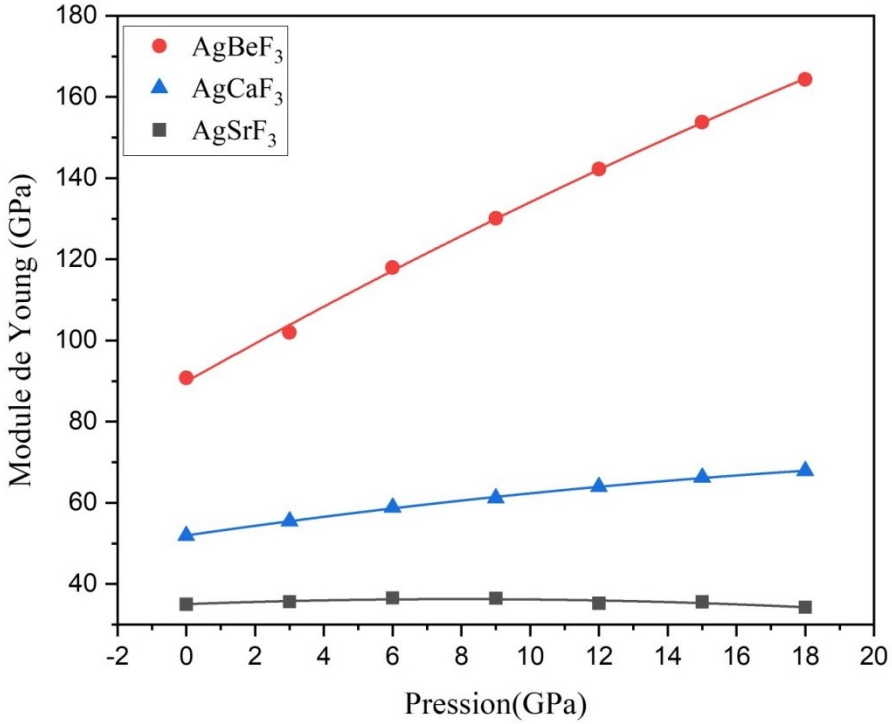


Figure 3-9: Variation de module de Young E en fonction de pression.

À partir des figures (3-7), (3-8), (3-9) on peut remarquer que les modules d'élasticité isotropes B, G et E des matériaux $AgXF_3$croissent avec l'augmentation de la pression. Les valeurs de B/G sont supérieures à la valeur limite de Pugh (B/G = 1.75) qui distingue entre les matériaux fragiles et les matériaux malléables, donc les trois matériaux sont des matériaux ductiles.

Les résultats du fit quadratique des courbes des B, G et E, peuvent être écrite pour chaque composé par les équations montrées ci-dessous.

$$AgBeF_3\begin{cases} B = 123.81411 + 4.66894P - 0.01387P^2 \\ G = 32.57498 + 1.77273P + 0.01301P^2 \\ E = 89.8432 + 4.76203P - 0.03401P^2 \end{cases}$$

$$AgCaF_3\begin{cases} B = 56.61388 + 1.64947P + 0.0435P^2 \\ G = 19.29747 + 0.43596P - 0.00826P^2 \\ E = 51.97509 + 1.22379P - 0.01874P^2 \end{cases}$$

$$AgSrF_3\begin{cases} B = 45.3373 + 4.64441P - 0.02748P^2 \\ G = 12.75802 + 0.0384P - 0.00506P^2 \\ E = 35.05439 + 0.3122P - 0.01973P^2 \end{cases}$$

$AgBeF_3$		$AgCaF_3$		$AgSrF_3$	
P	B/G	P	B/G	P	B/G
0	3,8475	0	3,0389	0	3,7249
3	3,5647	3	2,8682	3	4,0819
6	3,5502	6	3,1225	6	6,0415
9	3,4955	9	3,3729	9	6,6904
12	3,4233	12	3,5748	12	7,9560
15	3,3918	15	3,8394	15	8,5239
18	3,3687	18	4,0577	18	10,3320

Tableau 3 6: Pression (GPa) et le rapport B/G pour $AgXF_3$ (X=Be, Ca, Sr), calculés de 0 GPa à 18GPa.

3.12 Effet de la pression sur température de Debye et les vitesses moyennes longitudinales et transversales :

D'après les courbes qui illustrent à la figure(3-10) on constate que la composante longitudinale ν_l augmente plus que la composante transversale ν_t dans la gamme de pression

allant de 0 GPa à 18GPa. Autrement que la vitesse moyenne v_m est augmenté avec la pression, mais moins que v_L et supérieure à v_t.

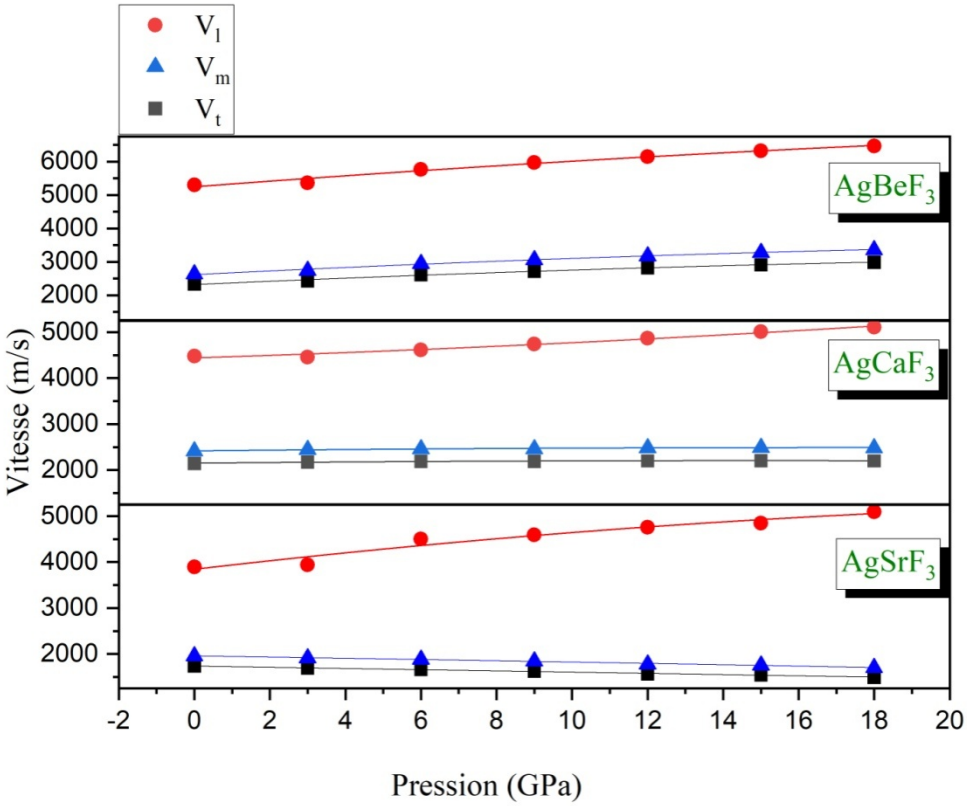


Figure 3-10: Variation v_l, v_t et v_m en fonction de la pression pour $AgXF_3$.

La figure (3-11) montre l'accroissement de la température de Debye avec la pression et s'explique par la décroissance du volume des composés étudiés sous l'application de la pression.

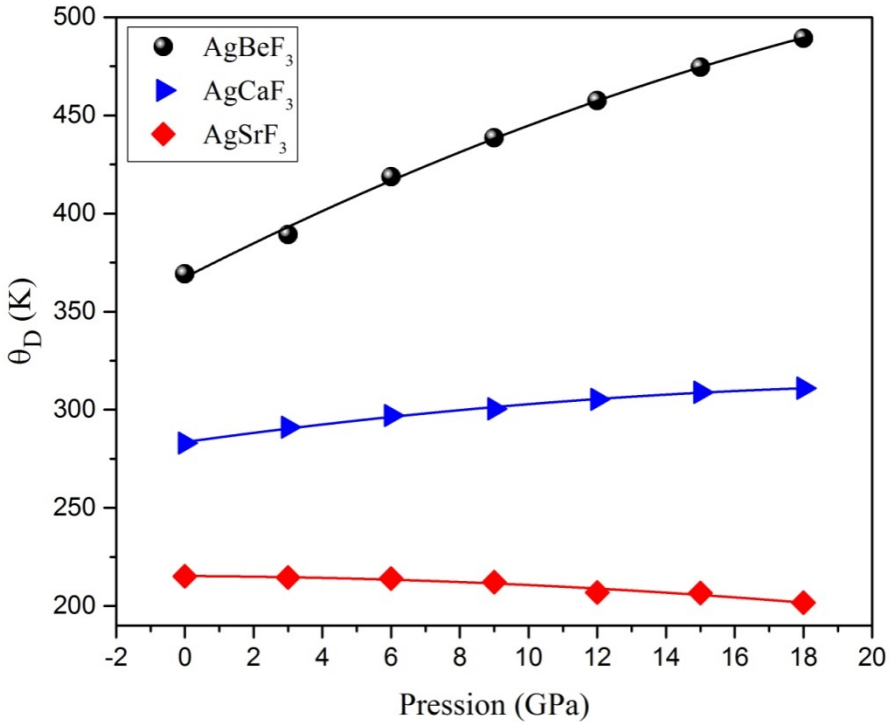


Figure 3-11: Variation θ_D en fonction de la pression pour $AgXF_3$.

Les résultats du fit quadratique des θ_D, ν_l, ν_t et ν_m, peuvent être écrits pour chaque composé par les équations montrées :

$$AgBeF_3\begin{cases} V_l = 5240.00702 + 86.10745P - 0.96305P^2 \\ V_t = 2313.21364 + 50.85172P - 0.75464P^2 \\ V_m = 2611.04296 + 56.77668P - 0.8367P^2 \\ \theta_D = 367.42046 + 8.92956P - 0.1192P^2 \end{cases}$$

$$AgCaF_3\begin{cases} V_l = 4438.04465 + 26.22323P + 0.68611P^2 \\ V_t = 2147.64715 + 7.21105P - 0.24254P^2 \\ V_m = 2413.64731 + 8.49621P - 0.25127P^2 \\ \theta_D = 283.54748 + 2.43827P - 0.05083P^2 \end{cases}$$

$$AgSrF_3\begin{cases} V_l = 3841.39029 + 95.55062P - 1.56689P^2 \\ V_t = 1733.31895 - 12.94224P - 0.02201P^2 \\ V_m = 1955.20208 - 12.55197P - 0.08497P^2 \\ \theta_D = 215.29332 - 0.08998P - 0.03688P^2 \end{cases}$$

3.13 Propriétés électroniques :

Les études des caractéristiques de base des matériaux solides sont connues sous le nom de physique des matières solides. Nous pouvons évaluer et comprendre la densité totale

et partielle de l'état d'électrons (TDOS et PDOS), l'énergie d'écart et la distribution de la charge à travers l'étude des électrons ainsi que l'analyse de population de Mulliken.

3.13.1 La structure de bande :

La structure de bande électronique du solide définit le rôle des états d'énergie disponibles en différents points symétriques. En utilisant l'approximation GGA-PBE_{Sol} et les paramètres de maille établis dans la phase précédente, nous avons étudié les structures de bande des composés $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$ à 0 GPa et 18 GPa le long des lignes de haute symétrie, "X-R-M-Γ-R" dans la première région de Brillouin. Les figures représentent les structures de bandes électroniques comme suivant :

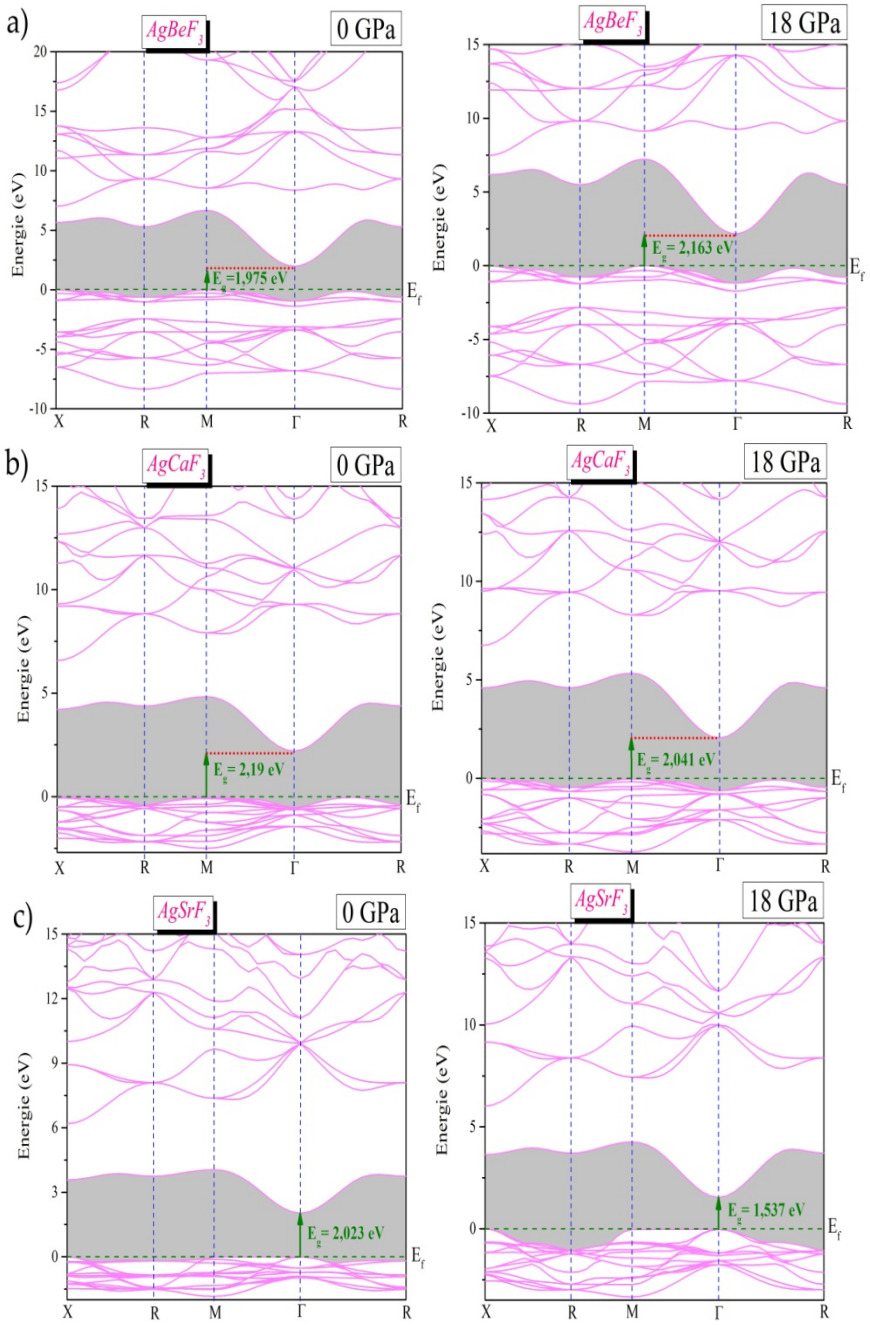


Figure 3-12: Diagrammes des structures des bandes pour les matériaux $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$.

L'énergie de gap qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est présentée, un gap indirect dont il est situé au point du maximum de la bande de valence (VBM : valence band maximum) et au point du minimum de la bande de conduction (CBM : conduction band minimum), le gap direct est le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, ils sont situés au même point de haute symétrie. Le niveau de Fermi E_F, indiqué par la ligne horizontale vert pour E = 0 eV, d'après les résultats obtenus par nos calculs, on a :

$AgBeF_3$ et $AgCaF_3$:

À 0GPa pour $AgBeF_3$ et $AgCaF_3$ les valeurs d'énergie de gap Eg = 1,975 eV (Eg = 2,194ev), sont en bon accord avec autre calcul théorique disponible (Eg = 1,8 eV) (Eg= 2,11 eV)[10], ou on obtient un écart de 9.7% (3.98%), et à 18 GPa les valeurs d'énergie de gap Eg =2,163 eV (Eg=2,041eV). On remarque qu'il existe une différence d'énergie d'écart entre 0GPa et 18GPa lorsque l'énergie augmente dans nos composés il reste dans l'intervalle d'un semi-conducteur. D'après les énergies de gap on dit que nos matériaux sont des semi-conducteurs. Présentent le VBM est situé au point M et le CBM se trouvent au point Γ, donc ces composés sont caractérisés par un gap indirect.

$AgSrF_3$:

À 0GPa la valeur d'énergie de gap Eg = 2,023eV, est en bon accord avec autre calcul théorique disponible (Eg = 1,95eV)[10], ou on obtient un écart de 3.74% et à 18 GPa la valeur d'énergie de gap Eg=1,537eV, il existe une différence d'énergie de gap entre 0GPa et 18GPa. D'après l'énergie de gap on dit que le matériau est un semi-conducteur. Le VBM et le CBM sont situés au même point de haute symétrie Γ, donc ce composé est caractérisé par un gap direct.

3.13.2 La densité d'états électroniques :

La densité d'états électroniques (Density of States ou DOS), est une grandeur physique importante est définie par l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin on calcule la densité des états électroniques totaux ainsi comme la densité partielle d'états (PDOS) en utilisant l'approximation GGA-PBE_{Sol}. La densité totale d'états TDOS et la densité partielle PDOS sont présentées à la figure 2 à pression nul (0 GPa), les densités d'états TDOS et PDOD dans la gamme -60 eV à 15 eV, variés comme suit :

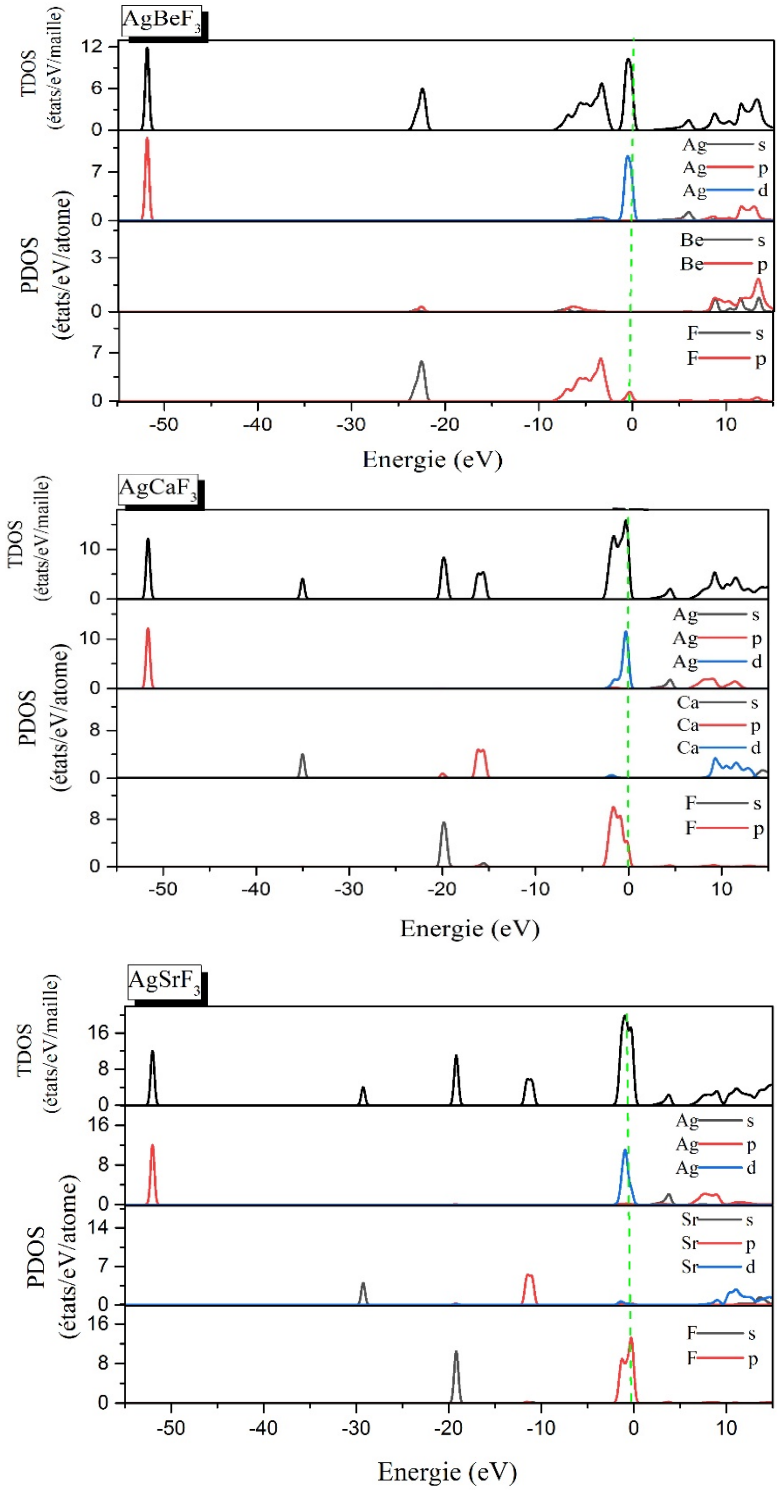


Figure 3-13: Diagrammes des densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour les matériaux $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$.

$AgBeF_3$:

- La région de la bande de valence incluse est à -53 eV et provient de l'une de participation d'orbitales fortement d'Ag(p).

- Le pic produit dans la région [-24 et -22eV], provient de la participation de l'orbitale F(s) et une petite participation de l'orbitale Be(p).

- Il y a 5 pics produit dans la région [-10 et 0 eV], qui proviennent d'une forte participation d'orbitale F(p) et une petite participation de Be(p) entre [-8 et -4 eV] et des fortes contributions Ag(d) produit entre [-8 à 2eV].

- Dans la bande de conduction, il y a 5 pics dans la région [-24 et -22eV] qui viennent d'une trop petite participation des orbitales Ag(s)entre [4 à 6 eV] et forte participation d'Ag(p) entre [6 à 14 eV] et trop petit Be(s) entre [8 à 13eV] et de Be(p)entre [8 à 15eV] il y a une somme entre les deux qui donne un pic plus fort que les deux avec une trop petite contribution de F(p)produit entre [5 à 15eV].

$AgCaF_3$:

- Le pic produit dans la région [-53 et -51eV], provient de la participation de l'orbitale Ag(p).

- Le pic produit dans la région [-36 et -34eV], provient de la participation de l'orbitale Ca(s).

- Le pic produit dans la région [-20 et -19eV], provient de la participation de l'orbitale F(s) et de l'orbitale Ca(P).

- Il ya deux pics produit dans la région [-17 et -15eV], provient de la participation de l'orbitale Ca(p) et de l'orbitale F(s).

- Il y a deux pics produit dans la région [-3 et 0eV], provient de fort participation de l'orbitale F(p) et de l'orbitale Ag(d).

- Dans la bande de conduction, il y a 5 pics produit dans la région [3 et 15eV] résultant de la participation des orbitales Ag(s) entre [3 à 5eV] et Ag(p) entre [5 à 12eV] et Ca(d) entre [8 à13eV] et Ca(s) incluse est à 15 eV.

$AgSrF_3$:

- Le pic produit dans la région [-53 à 51eV], provient de la participation de l'orbitale Ag(p).

- Le pic produit dans la région [-30 et -29eV], provient de la participation de l'orbitale Sr(s).

- Le pic produit dans la région [-20 et -18eV], provient de la participation de l'orbitale F(s).
- Le pic produit dans la région [-13 et -10eV], provient de la participation de l'orbitale Sr(p).
- Les deux pics produit dans la région [-3 et 0eV], provient de la participation de l'orbitale Ag(d) et une participation de l'orbitale F(p).
- Dans la bande de conduction dans la région [2 et 15eV], il y a 4 pics résultant de la participation des orbitales Ag(s) [2 à 4 eV] et avec un sommation Ag(p) [5 à 13eV] et Sr(s) [10 à 15eV] et Sr(d) [8 à 15eV] donne une forte contribution.

3.13.3 Analyse de la population de Mulliken :

L'analyse de Mulliken est l'analyse de la distribution de charge est une propriété importante des solides dans le fait qu'elle fournit une bonne description des propriétés chimiques.

Les caractères ioniques des matériaux dépendent des transferts de charge entre les cations et les anions qui le constituent, nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions des composées en se basant sur l'analyse de population de Mulliken, comme on le voit sur les tableaux suivants :

$AgXF_3$		*s(e)*	*p(e)*	*d(e)*	Total *(e)*	charge*(e)*
$AgBeF_3$	Be	0.33	0.83	-	1.17	0.83
	F	1.93	5.56	-	7.50	-0.50
	Ag	0.23	0.23	9.98	10.34	0.66
$AgCaF_3$	Ca	0.20	6.00	0.62	8.77	1.23
	F	1.96	5.64	-	7.60	-0.60
	Ag	2.15	0.24	10.00	10.44	0.56
$AgSrF_3$	Sr	2.14	6.00	0.69	8.83	1.17
	F	1.96	5.65	-	7.61	-0.61
	Ag	0.17	0.18	10.00	10.35	0.65

Tableau 3 7: Charge partielle et totale et charge transférée pour $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$, issues de l'analyse de population de Mulliken.

Ce tableau montre les charges transférée de Ag et (Be/Ca/Sr) vers F, les calculs effectués ont montré que, pour $AgBeF_3$ chaque atome de béryllium (Be) transfère une charge égale 0,83*e*, et L'argent (Ag) transfère une charge égale 0.66*e*, où les trois atomes de fluor (F) reçoit 0.5*e* de la charge totale transférée par les atomes, la charge totale est -0,1. Pour $AgCaF_3$ chaque atome de calcium (Ca) transfère une charge égale 1.23*e*, et L'argent (Ag) transfère une charge égale 0.56*e*, où les trois atomes de fluor (F) reçoit 0.6*e* de la charge totale transférée par les atomes, la charge totale est -0,01 .Pour $AgSrF_3$ chaque atome de strontium (Sr) transfère une charge égale 1.17*e*, et L'argent (Ag) transfère une charge égale 0.65*e*, où les trois atomes de fluor (F) reçoit 0.61*e* de la charge totale transférée par les atomes , la charge totale est -0,01. Les résultats des calculs suggèrent les états de valence effectifs ($Ag^{0,66+}$ $Be^{0,83+}$ $(F^{0,5-})_3$) , ($Ag^{0,56+}$ $Ca^{1.23+}$ $(F^{0,6-})_3$) et ($Ag^{0,65+}$ $Sr^{1.17+}$ $(F^{0.61-})_3$). La valence ionique effective (effective ionic valence) est définie par la différence entre la charge ionique formelle et la charge de Mulliken, qui permettent de déterminer le caractère ionique d'un matériau solide, une valeur de zéro indique une liaison purement ionique, tandis que les valeurs supérieures à zéro indiquent des niveaux croissants de covalence [30].

Par conséquent, à partir de ces résultats, on déduit que les liaisons de $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$ ne sont pas purement ioniques. On aura une liaison purement ionique si les électrons des couches externes sont entièrement transférés d'un atome à l'autre, produisant ainsi une attraction électrostatique. La liaison ionique est créée entre deux atomes dont la différence d'électronégativité est importante.

3.13.4 La densité de charge :

Pour distinguer les liaisons, nous avons calculé la densité des charges des matériaux, Les figures présentent les distributions de charges le long de plan principe (100). Nous pouvons remarquer de grandes densités électroniques entre les atomes Ag-Ca, ce qui indique qu'il y a une liaison covalente entre fluor et le calcium. Tandis que la liaison entre l'atome Ag-Ca et Ca-F est principalement mixte (ionique-covalente), ce qui indique qu'il y a une liaison covalente entre Sr-F et ionique entre Ag-Sr donc la liaison entre les atomes est principalement mixte (ionique-covalente). Nous pouvons remarquer de grandes densités électroniques entre les atomes Ag-Be-F est principalement ionique.

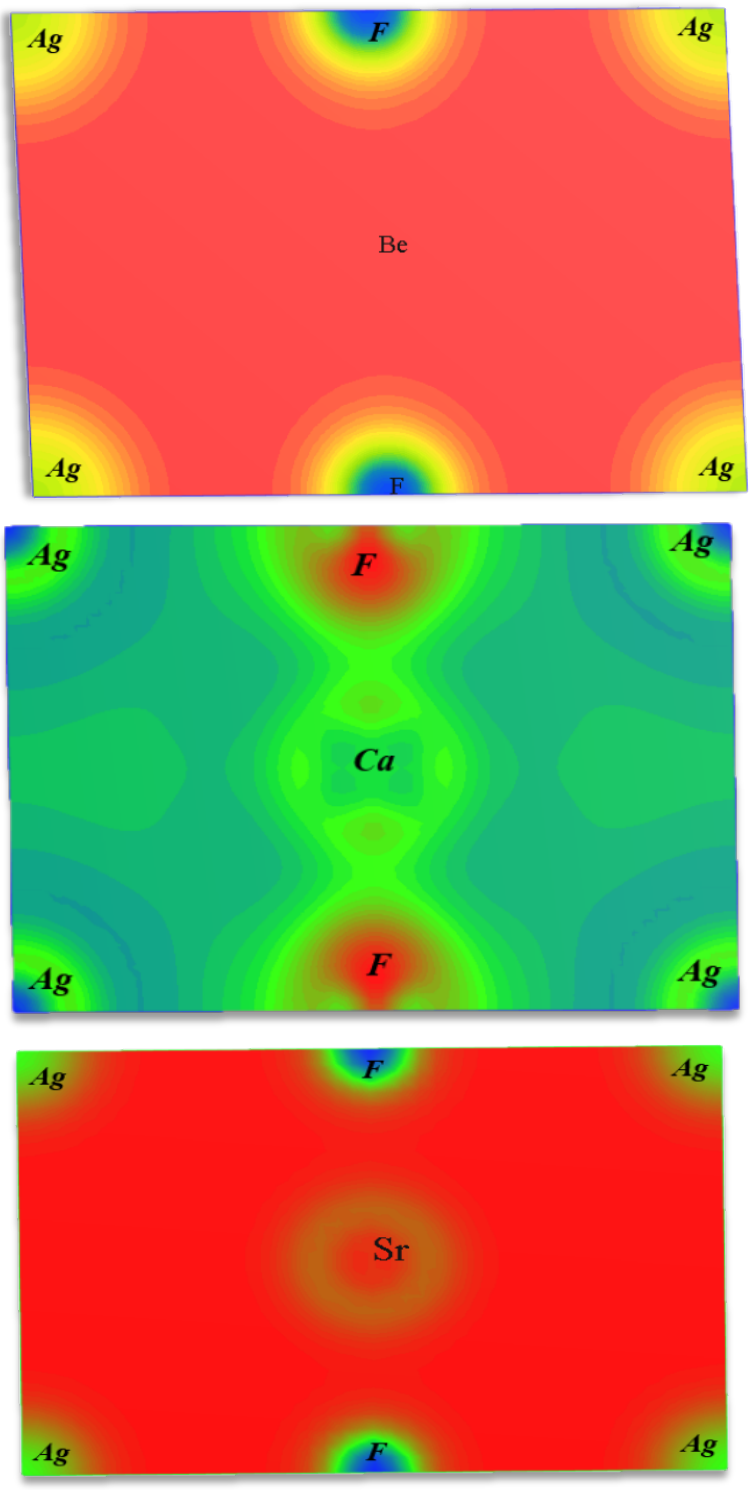


Figure 3-14: Densité de charge pour $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et $AgSrF_3$.

Bibliographie

[1] M. a. L. P. J. a. P. M. a. a. P. C. J. a. H. P. J. a. C. S. a. P. M. Segall, *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code,* IOP Publishing éd., vol. 14, 2002, p. 2717.

[2] J. P. a. C. J. A. a. V. S. H. a. J. K. A. a. P. M. R. a. S. D. J. a. F. C. Perdew, «Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,» *Physical review B,* vol. 46, p. 6671, 1992.

[3] P. a. K. W. Hohenberg, «Inhomogeneous electron gas,» *Physical review,* vol. 136, p. B864, 1964.

[4] W. a. S. L. J. Kohn, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects,» *Physical review,* vol. 140, p. A1133, 1965.

[5] D. Bentaifour, « Étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire: NiCoMnGexSn1-x,» 2017.

[6] D. Singh, «Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW,» 1994.

[7] J. P. a. B. K. a. E. M. Perdew, «Generalized gradient approximation made simple,» *Physical review letters,* vol. 77, p. 3865, 1996.

[8] K. Haddadi, «Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa3,» 2013.

[9] M. A. CHOUIAH, « Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites,» 2019.

[10] J. a. B. X. Gómez-Peralta, «Ternary halide perovskites for possible optoelectronic applications revealed by Artificial Intelligence and DFT calculations,» *Materials Chemistry and Physics,* vol. 267, p. 124710, 2021.

[11] J. a. C. S. a. C. Y. a. H. J. a. L. S. a. S. Z. Yu, «First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of cubic perovskite AgXF3 (X= Be, Mg, Ca and Sr) compounds,» *Materials Today Communications,* vol. 34, p. 105258, 2023.

[12] A. H. a. K. S. a. L. A. a. M. G. a. B. J. a. o. Reshak, «Pressure induced physical variations in the lead free fluoropervoskites XYF3 (X= K, Rb, Ag; Y= Zn, Sr, Mg): Optical materials,» *Optical Materials,* vol. 109, p. 110325, 2020.

[13] R. Ubic, «Revised method for the prediction of lattice constants in cubic and pseudocubic perovskites,» *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 90, pp. 3326--3330, 2007.

[14] M. Radjai, «Etude Ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés de Zintl Ba2P7X (X= Cl; Br; I) (,» 2020.

[15] F. Birch, «Finite elastic strain of cubic crystals,» *Physical review,* vol. 71, p. 809, 1947.

[16] F. D. Murnaghan, «The compressibility of media under extreme pressures,» *Proceedings of the National Academy of Sciences,* vol. 30, pp. 244--247, 1944.

[17] C.-L. a. H. K.-M. Fu, «First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals: Applications to Nb and Mo,» *Physical Review B,* vol. 28, p. 5480, 1983.

[18] J. a. Y. S. a. P. S. a. W. D. Wang, «Crystal instabilities at finite strain,» *Physical review letters,* vol. 71, p. 4182, 1993.

[19] L. a. B. S. a. R. M. AFFROUN, «Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques de composé SnTe,» 2020.

[20] A. BEDJAOUI, «Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés AlX (X= N, P et As,» 2011.

[21] R. E. Newnham, «Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure,» 2005.

[22] W. Voight, «Lehrbuch der kristallphysik,» *Teubner, Leipzig,* 1928.

[23] 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.

[24] R. Hill, «The elastic behaviour of a crystalline aggregate,» *Proceedings of the Physical Society. Section A,* vol. 65, p. 349, 1952.

[25] P. a. F. L. a. K. P. A. a. J. B. a. W. J. a. E. O. Ravindran, «Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi 2,» *Journal of Applied Physics,* vol. 84, pp. 4891--4904, 1998.

[26] J. F. a. o. Nye, «Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices,» 1985.

[27] Z. a. L. S. a. A. R. a. S. J. M. Sun, «Calculated elastic properties of M2AlC (M= Ti, V, Cr, Nb and Ta),» *Solid state communications,* vol. 129, pp. 589--592, 2004.

[28] Y.-J. a. C. X.-R. a. C. H.-L. a. B. Y.-L. Hao, «First-principles calculations of elastic

constants of c-BN,» *Physica B: Condensed Matter,* vol. 382, pp. 118--122, 2006.

[29] P. a. F. M. a. R. J. Wachter, «Electronic and elastic properties of the light actinide tellurides,» *Physica B: Condensed Matter,* vol. 293, pp. 199--223, 2001.

Conclusion

Dans la présente mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés ternaires de la famille des fluoro-pérovskites à savoir : le $AgBeF_3$, $AgCaF_3$ et le $AgSrF_3$, en utilisant la méthode du pseudo-potentiel des ondes planes (PP-PW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code CASTEP. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre d'approximations de gradient généralisé (GGA).

Au travers toute notre étude, nous mentionnons les points les plus importants :

1. *Les propriétés structurales :*
   - Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales à l'équilibre en déterminant le paramètre du réseau et le module de compressibilité et sa dérivée. Ainsi que, nos résultats obtenus pour les trois composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement.
   - D'après les résultats de calcul des incertitudes relatives, nous avons conclu que l'approximation GGA donne des paramètres structurels proches des données théoriques.
2. *Les propriétés élastiques :*
   - Le module de compression calculé à partir des constants élastiques est en accord avec celui estimé par l'ajustement EOS et d'autre calcul théorique. Ce résultat montre la fiabilité de nos calculs.
   - Les valeurs élevées de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44}, montrent que les composés $AgXF_3$ sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.
   - Les valeurs calculées de B/G et en se basant sur la proposition de Pugh, on a montré que les composées $AgXF_3$ doivent être classés comme matériaux ductiles.
3. *Les propriétés électroniques :*
   - Le calcul de la structure de bandes présentes un caractère semi-conducteur pour nos composés $AgXF_3$ avec un gap indirect pour $AgBeF_3$ et $AgCaF_3$ et un gap direct pour $AgSrF_3$.

- L’analyse de population de Mulliken et la densité de charge, montrent que les liaisons chimiques de nos composés sont pour :

  $AgBeF_3$: Ionique.

  $AgCaF_3$: Covalente-ionique.

  $AgSrF_3$: Covalente-ionique.

Enfin, il convient de noter que le code CASTEP est un outil très puissant qui permet le calcul facile et direct des différentes propriétés de la matière malgré notre modeste et une courte expérience de son utilisation.