

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ AKLI MOHAND OULHADJ – BOUIRA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUÉES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Réf :/UAMOB/FSNVST/DSA/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine : SM Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Présenté par :

BADJI Kenza & TAMSSAOUT Cylia

Thème :

**Etude ab-initio des propriétés structurales, Optoélectroniques
et magnétique des pérovskites $XZnF_3$ ($X=Li, K, Rb$) pour
application photovoltaïque par SIESTA.**

Soutenu le: / /2022

Devant le jury composé de :

DJ. ZERIGUI	MCB	Univ. Bouira	Promoteur
S. BENAMARA	MCB	Univ. Bouira	Co-Promoteur
H. ZITOUNE	MAA	Univ. Bouira	Examineur
M. CHIBANI	MAA	Univ. Bouira	Examineur

Année Universitaire : 2021/2022



Remerciement

En préambule à ce mémoire nous remerciant DIEU le tout puissant et miséricordieux qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Les premières personnes que nous tenons à remercier sont nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

*Nos vifs remerciements s'étendent également à notre promoteur **Monsieur ZERRIGUI Djamal** d'avoir accepté de nous encadrer, pour ses orientations et ses conseils avisés et qui nous a énormément servi et sa grande disponibilité à toute épreuve. En particulier à notre Copromoteur **Monsieur BENAMARA Salem**, qui était toujours à l'écoute, à côté de nous à tous moments, ainsi pour l'inspiration, l'aide, ses conseils.*

*De grands remerciements aux **Monsieur ZITOUNE Hachemi** et **Monsieur CHIBANI Moussa** d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

*On tient à remercier sincèrement **Boualem BERKANI** pour son aide et son soutien pour tous ses efforts, s'est toujours montrés à l'écoute et très disponible tout au long de ces années universitaires.*

Nos sincères et vifs remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Enfin, on exprime nos chaleureux remerciements à nos familles qui ont toujours été à nos côtés et qui ont toujours encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

♥ *Je dédie ce travail à ...*

A mon très cher père....

Tu as été la personne, la première qui m'a soutenu et encouragé à embrasser ces longues études. Ta simplicité, ton humilité, ton sens de l'écoute et du partage, sont de grandes valeurs humaines qui ont fait de toi un homme de référence dans ta communauté. Que le Tout Puissant t'accorde longue vie afin que tu puisses bénéficier pleinement des fruits de ce travail.

A ma très chère mère...

Mère exemplaire pour mes frères et moi-même ; tu as su donner l'éducation qu'il nous faut pour affronter les épreuves de la vie. Tu nous as comblés de ton amour maternel et tu répondais présente à chacune de nos sollicitations. Puisse le Tout Puissant t'accorder longue vie afin de profiter des fruits de ce labeur.

A mes chères sœurs : Lynda et Marieme.

A mes chères frères : Yanis et Moussa.

A Mes grandes mères et Mon grand père.

Ma chère binôme et ma copine d'enfance CYLIA et sa famille.

A mon meilleur ami dans le monde qui m'a vraiment soutenu et qui m'as allumé une bougie pendant les moments obscures de ma vie.

Mes chères amies :

(Ferial, Daadi, Sonia, Sonia) avec qui j'ai passé des moments agréables durant ces années.

A tous mes professeurs qui m'ont transmis le meilleur de leur savoir.

À toutes mes amies, et collègues de la promotion (Physique des matériaux 2022).

KENZA

Dédicaces

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'Amour, le respect la reconnaissance, c'est tout simplement que : Je dédie ce travail à :

Mon très cher papa:

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jours et nuits pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation tout au long de ces années.

Ma tendre mère :

Ma source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Du moment que tu es avec moi je n'ai besoin de rien. Ta présence seule me suffit, et ton sourire seul me comble.

A mes chères frères : Mabrouk et Antar

A ma grand-mère.

A Mon cousin : Ferhat et sa Femme : Zina

A ma cousine : Farida.

A Mon cher ami : Berkani Boualem

Ma chère binôme KENZA et sa famille.

Mes chères amies :

(Farida, Feriel, Sonia) avec qui j'ai passé des moments agréables durant ces années.

A tous mes professeurs qui m'ont transmis le meilleur de leur savoir.

À toutes mes amies, et collègues de la promotion (Physique des matériaux 2022).

CYLIA

LISTE DES ABBREVIATIONS

t : Facteur de tolérance « *En anglais : Tolérance factor* ».

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

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

LSDA: Approximation de la Densité de Spin Locale « *En anglais: Local Spin Density Approximation* ».

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

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

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

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

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

E_{XC} : Energie d'échange-corrélation « *En anglais : Exchange-Correlation energy* ».

LAPW+LO : Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales « *En anglais : Linearized Augmented Plane Wave +Local Orbitals* ».

LO: Local Orbital.

MT: Muffin-Tin.

HK : Hartree-Fock.

HFS: Hartree Fock Slater.

LCAO : Linear combination of Atomic Orbitals.

SIESTA : Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms.

Table des matières

Remerciements	i
Dédicace	ii
Table des matières	iii
Liste des abréviations	iv
Introduction générales	01
Chapitre I : Généralité sur les pérovskites	
I.1. Historique.....	05
I.2. La structure pérovskites	05
I.3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite	07
I.3.1. Facteur de tolérance (Goldschmidt)	08
I.3.2. Ionicité des liaisons	09
I.4. Distorsion de la structure pérovskite.....	09
I.5. Aspect stœchiométrique de la structure pérovskite	10
I.6. Mécanismes de conductivité électrique dans les pérovskites	11
I.6.1. Transport dans les pérovskites oxygénées.....	11
I.6.1.1. La conductivité électrique.....	11
I.6.1.2. La diffusion.....	12
I.6.2. Transport dans les pérovskites halogénées.....	12
I.7. Applications des matériaux pérovskites	13
I.7.1. Ferroélectricité	14
I.7.2. Diode électroluminescente (LED)	14
I.7.3. Laser	15
I.7.4. Cellules solaires	15
I.7.4.a. Pérovskites en cellules solaires	15
I.7.4.b. Architectures des cellules à base des pérovskites	17
I.7.4.c. Principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite	18
I.7.4.d. Performances des cellules solaires en pérovskites.....	19
I.8. Procédé de dépôt des pérovskites	21
I.8.1. Techniques en solution.....	22
I.8.2. Techniques en phase gazeuse.....	22
I.8.3. Évaporation sous vide.....	22
I.8.4. Techniques hybrides d'évaporation.....	22
I.8.5. Autres techniques.....	23
Bibliographie	24

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II.1 Introduction	27
II.2 Équation de Schrödinger	27
II.3 Densité électronique	28
II.4 Densité de paires	29
II.5 Modèle de Thomas-Fermi	29
II.6 Approximation adiabatique (Born-Oppenheimer)	31
II.7 Approximation de Hartree-Fock	33
II.8 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	34
II.8.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	35
II.8.1.a Premier théorème de Hohenberg et Kohn	35
II.8.1.b Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	35
II.8.2 Les équations de Kohn- Sham.....	36
II.8.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation	38
II.8.3.a Approximation de la densité locale (LDA)	38
II.8.3.b L'approximation du gradient généralisé (GGA)	39
II.8.3.c Potentiel de Beke et Jonhson modifié mBJ.	40
II.9. Méthodes de calcul.....	41
II.9.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	41
II.9.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	44
II.9.3 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW +LO)	45
II.9.4 La méthode APW avec les orbitales locales (APW +LO).....	46
Bibliographie	47
Chapitre III : Résultats & discussions	
III.1 Introduction	50
III.2 Méthodologie	51
III.3 Le code SEISTA.....	51
III.4 Propriétés structurales.....	53
III.5 Propriétés électroniques.....	58
III.5.1 Structure de bandes électroniques	60
III.5.2 Densité d'états totaux et partiels.....	61
III.6 Conclusion.....	67
Bibliographie	68
Conclusion Générale.....	70

Résumé

Introduction Générale

Introduction Générale

La physique des matériaux, en particulier celle des matériaux semi-conducteurs, est un domaine inventif qui fournit au monde de nouvelles méthodes et moyens de recherche en développant des matériaux nouveaux, pertinents et prometteurs [1]. Ce domaine ne fera que progresser de plus en plus dans les applications techniques, les concepts fondamentaux de la physique du solide, et les principales propriétés des matériaux (métaux et alliages, céramiques, verres, polymères, etc.). La compréhension et la maîtrise des phénomènes microscopiques permettent aux scientifiques et aux industriels de développer de nouveaux matériaux aux propriétés requises pour différentes applications.

La classification des matériaux dépend de l'application souhaitée. En particulier, pour les applications optoélectroniques ou photovoltaïques, les semi-conducteurs offrent une nouvelle alternative à l'électronique moderne de fait de la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence de la plupart de ces matériaux qui leur donne une position privilégiée dans le domaine de l'optoélectronique. De plus, la possibilité de réaliser des alliages binaires, ternaires ou encore quaternaires a permis l'essor d'une multitude de choix pour réaliser de nouveaux dispositifs optoélectroniques pouvant couvrir une gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet avec des paramètres de maille assez variés [2-3].

En réponse à la demande croissante de cellules solaires comme source d'énergie renouvelable, les panneaux solaires photovoltaïques basés sur des semi-conducteurs pérovskites ont gagné une large attention [4–6].

La compréhension des composés type pérovskite ABX_3 est un domaine de recherche très vaste et actif en raison de leurs propriétés telles que la supraconductivité à hautes températures, magnétorésistance colossale, ferroélectricité, la conductivité ionique et une multitude de propriétés diélectriques qui sont d'une grande importance dans la microélectronique et la télécommunication [7]

Parmi ceux-ci, les pérovskites halogénées de type ABX_3 (X =halogène) présentent un intérêt pour leur possible application en optoélectronique au cours de ces dernières années [8]. Ces composés organiques-inorganiques se sont taillées une place de choix dans ce domaine depuis quelques années. Leurs performances de haut niveau et leur avancée étonnante sur une courte durée de temps dans les dispositifs photovoltaïques ont créé un enthousiasme mondial autour du potentiel porté par ces molécules hybrides. Actuellement, les cellules solaires ayant

Introduction Générale

une pérovskite halogénée comme absorbeur connaissent des rendements très importants qui concurrencent en laboratoire la filière silicium [9].

Nous nous intéressons particulièrement à la famille de type ABF_3 , où A est un métal alcalin et B est un métal alcalino-terreux ou de transition. Ce matériau a été utilisé dans de nombreuses applications technologiques, et ils présentent tous la même structure cubique simple à haute température, et l'intérêt de ces composés est principalement dû à leurs distorsions structurales à basse température. Pour les applications dans les semi-conducteurs pour les cellules solaires, les pérovskites nécessitent des propriétés électroniques fortes qui peuvent être comprises à partir de leurs structures de bande et de leurs valeurs de bande interdite.

Les matériaux peuvent prendre de nombreuses formes et avoir des propriétés extrêmement diverses, mais ils sont tous constitués d'atomes. L'étude de ses propriétés revient à décrire le comportement de tous les électrons et noyaux dans les interactions et à tenter de comprendre comment les atomes interagissent entre eux et modifient leur structure sous l'influence de paramètres extérieurs tels que la température ou la pression en faisant apparaître d'autres propriétés spécifiques.

Les méthodes de simulation jouent un rôle très important dans la détermination de différentes propriétés, car elles apportent une nouvelle dimension à l'étude scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques, en particulier les méthodes *ab initio* [10]. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction des nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [11-12] est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ainsi, la précision de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. La méthode FP-LAPW est effectués avec le code de calcul *ab initio* SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, et permet une optimisation des structures par dynamique moléculaire. Il utilise des bases de fonctions localisées de type LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) et des pseudo-potentiels non locaux. Les problèmes d'échange et de corrélation entre les électrons sont traités dans l'approximation du gradient généralisé GGA.

Introduction Générale

L'objectif principal de notre travail est l'étude des propriétés structurales, optoélectroniques et magnétiques des pérovskites $XZnF_3$ ($X=Li, K, Rb$) basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code SEISTA, avec les approximations du gradient généralisé (GGA-PBE) plus le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ) comme potentiel d'échange-corrélation.

Notre manuscrite est subdivisé en trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre présentera un aperçu historique sur le développement de pérovskite des généralités sur ce matériaux, leurs propriétés ainsi que leur domaine d'application et les Conditions de stabilité de la structure pérovskite, Distorsion de la structure pérovskite et l'Aspect stœchiométrique de sa structure
- ✚ Dans la première partie du deuxième chapitre nous allons présenter le cadre théorique qui est à la base des méthodes modernes de calcul de structures électroniques. Les différentes approximations associées à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) seront exposées. Ainsi les approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous allons donner un aperçu sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).et le formalisme de la méthode LCAO combinée à des pseudo-potentiels ab initio.
- ✚ Le troisième chapitre sera consacré à l'interprétation des résultats des différentes propriétés structurales, optoélectroniques, magnétiques des pérovskites $XZnF_3$ ($X=Li, K, Rb$). L'interprétation des résultats font l'objet de ce chapitre.

Notre manuscrit se termine par une conclusion générale englobant les principaux résultats obtenus et les perspectives envisagées pour clôturer ce travail.

Bibliographie :

- [1] P. Arnaud, "chimie physique" édition Dunod (2001).
- [2] I.A. Buyanova, W.M. Chen, et B. Monemar, MRS Internet J. Nitride Semicond REs.6, 1 (2001).
- [3] D. Cherrad, D. Maouche, M. Reffas , A. Benamrani . Solid State Communications .150, 350-355 (2010).
- [4] McKenzie, H.;Wallace, H. Aust. J. Chem. 1954, 7, 55–70.
- [5] Molina, A.; Shaddix, C.R. Proc. Combust. Inst. 2007, 31, 1905–1912.
- [6] Grätzel, M, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 2003, 4, 145–153.
- [7] <http://research.chemistry.ohio-state.edu/woodward/>.
- [8] P. Pitriana, T. D. K. Wungu, H. Herman, and R. Hidayat, Method, Journal of Physics: Conference Series 1204 ; 012107 (2019).
- [9] NREL. Photovoltaic Research | NREL,[http ://www.nrel.gov/ncpv/images/e_ciency chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/e_ciency_chart.jpg).
- [10] D. Singh, Plane Waves, pseudo potentiels and the LAPW method, 67 (1994).
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane, Waveþ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2001.
- [12] W. kohn, L.J. Sham: Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites



I.1. Historique :

La première pérovskite a été découverte par A. Kemmerer, lors d'une expédition dans les montagnes russes de l'Oural en 1839, plus précisément à la mine d'Achmatovsh. Ensuite, le minéralogiste allemand Gustave Rose y avait travaillé et a dédié la découverte de ce minérale à l'homme politique et minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski (1792-1856), d'où est finalement venu le nom de « pérovskite » [1].

La pérovskite est un minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 , possédant une morphologie cubique, c'est un minéral noire ou brun-rouge, d'aspect métallique, il est très rare et lié au métamorphisme de contact.

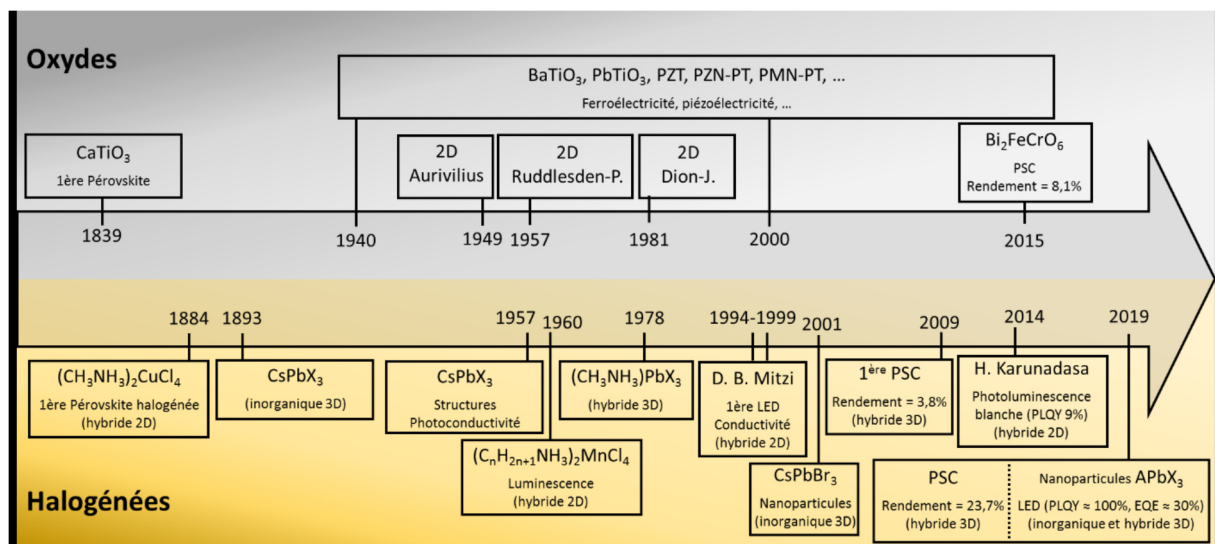


Figure I.1: Chronologie du développement de certaines Pérovskites oxydes et halogénées [2].

En 2012, les scientifiques ont constaté que certaines pérovskites avaient de bonnes capacités de séparation et de migration de charge, ainsi qu'une bonne absorption de la lumière solaire, ce qui pourrait augmenter le rendement des cellules photovoltaïques.

I.2. La structure pérovskites :

La formule chimique générale pour des composés de structure pérovskite est ABX_3 , où A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (les atomes A sont plus grands que les atomes B) et X un anion (généralement O^{2-} , S^{2-} ou un halogène : F^- , Cl^- , I^-).

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis plus de quatre décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. De ce fait cette modifications des éléments entraîne un changement des propriétés du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (demi-métallicité, semi-conductivité, conductivité ioniques, métallicité et supraconductivité) en fonction de la nature chimique et électronique des deux atomes (A et B) [3].

La pérovskite idéale ABO_3 est décrite dans le groupe d'espace $Pm-3m$. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation B se trouve dans un environnement Octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées [4].

En fait, en fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première (**Figure I.2.1 (a)**) A se trouve à l'origine, dans la position **1a** $(0, 0, 0)$, B se trouve au centre du cube, dans la position **1b** $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position **3d** $(0, 0, \frac{1}{2})$. Dans la deuxième façon (**Figure I.2.1(b)**), l'origine est déplacée d'un vecteur $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, ce qui amène A à occuper la position **1b** $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, B la position **1a** $(0, 0, 0)$ les oxygénés se trouvant au milieu de chaque face, dans la position **3c** $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [4].

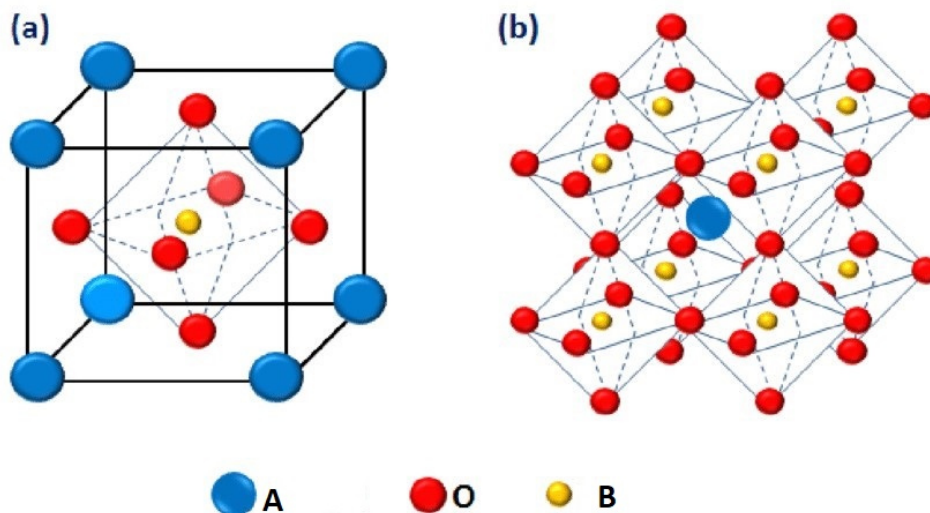


Figure I.2 : Les deux représentations de la structure pérovskite ABO_3 cubique.

Le réseau cristallin de la structure pérovskite idéale est cubique simple centrosymétrique, c'est une structure tridimensionnelle qui se présente sous la forme d'un empilement relativement compact qui interdit quasiment la formation de compositions interstitielles. C'est pour cela qu'il est facile de la décrire comme un réseau d'octaèdres BO_6 , reliés entre eux par les sommets, comme le montre dans la (**figure I.3**) [5].

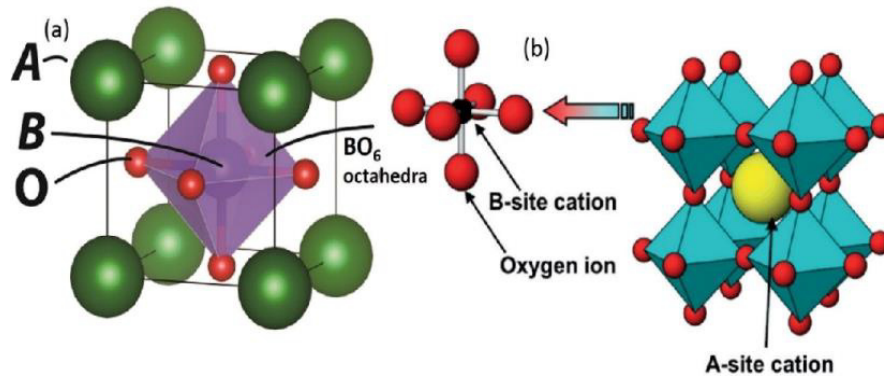


Figure I.3 : Arrangement tridimensionnelle des octaèdres BO_6 de la structure pérovskite.

Il existe deux catégories de pérovskite en fonction de types d'atomes qui occupent les sites A et B :

➤ **Les structures pérovskites simples :**

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome comme : $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$...

➤ **Les structures pérovskites complexes :**

Ce sont les structures ABO_3 dont l'un des deux sites A et B est occupé par deux types d'atomes comme : $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$... [6].

I.3. Conditions de stabilité de la structure pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs : le facteur de tolérance t et l'ionicté des liaisons anions-cations.

I.3.1 Facteur de tolérance t (Goldschmidt) :

Le facteur de tolérance t ou de **Goldschmidt** est un facteur très important pour la plupart des pérovskites, car il est bien connu que la taille du cation A et B sont stables pour le réseau pérovskite et pour l'existence des distorsions.

Une pérovskite idéale (cubique) est constituée de 8 cations B (aux sommets), 12 ions X (aux bords), et un cation A centré dans la cellule et confiné entre 4 ions X dans le plan $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ (**Figure. I.4**). Le paramètre de réseau cubique a peut-être lié au rayon ionique par la relation suivante :

$$a = \sqrt{2} (R_A + R_X) = (R_B + R_X) \quad (\text{I.1})$$

Où les rayons R_A , R_B et R_X sont les rayons ioniques des A^{m+} , B^{n+} , X^- respectivement.

Les deux relations sont expliquées sur la Figure (I.4). Le rapport des deux expressions est le facteur de tolérance t (ou facteur de Goldschmidt, le fondateur de la science de la chimie des cristaux) pour les pérovskites, devrait évidemment être 1 dans le cas idéal [7]:

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

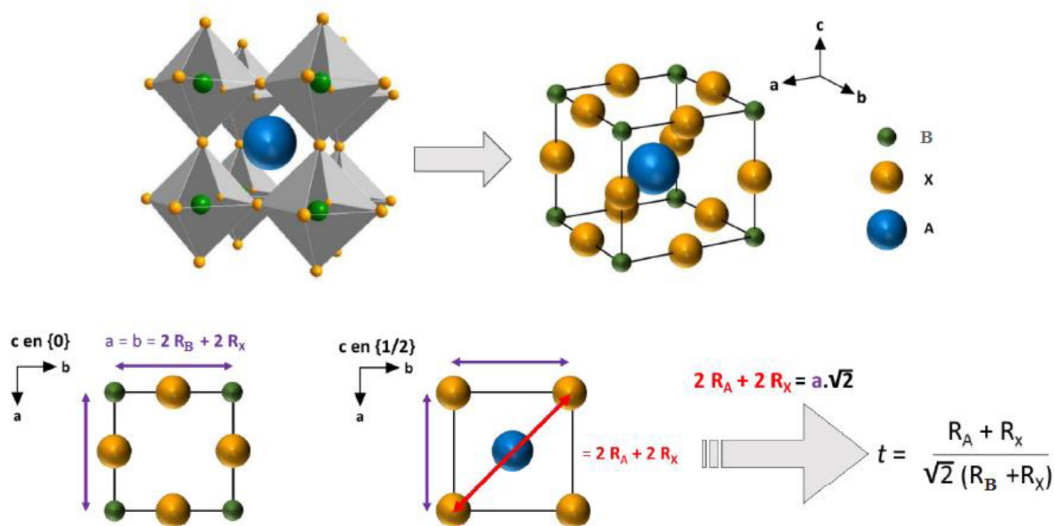


Figure I.4: Représentations de l'unité cubique ABX_3 expliquant la relation trigonométrique des rayons ioniques de A (R_A), B (R_B) et X (R_X) et aboutissant au facteur de tolérance de Goldschmidt.

Selon la valeur de t , des modifications structurales peuvent être observées par rapport aux structures prototypes cubiques. La structure cubique des pérovskites respecte la valeur " t " autour de 1. Lorsque la valeur de ce facteur s'éloigne de 1, la structure se déforme. Le matériau sera stable dans la structure pérovskite tant que la valeur est incluse dans l'intervalle: $0,75 < t < 1,06$ [8].

Le tableau I.1 : illustre les différentes structures possibles du cristal, selon la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt.

$t < 0.75$ ilménite	0.75 < t < 1.06 Pérovskite			$t > 1.06$ hexagonal
	0.75 < t < 0.90 Distorsion orthorhombique	0.90 < t < 0.95 Distorsion rhomboédrique	0.95 < t < 1,06 cubique	

Tableau I.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance t .

I.3.2. Ionicité des liaisons anions-cations :

Un deuxième critère de stabilité de la structure pérovskite ABX_3 concerne le degré d'ionisation de la liaison anion-cation. La différence d'électronégativité entre les ions de la structure pérovskite ABX_3 donne un aperçu de la stabilité structurale. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera élevé. Les propriétés ioniques de cette structure peuvent être déterminées à partir de la différence d'électronégativité moyenne selon l'échelle de Pauling [9]:

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

χ_{A-X} : La différence d'électronégativité entre A et X .

χ_{B-X} : Le différence d'électronégativité entre B et X .

Des valeurs de ΔE élevées favorisent la stabilité thermique de la structure pérovskite.

I.4. Distorsion de la structure pérovskite :

La structure idéale est rarement rencontrée. La plupart du temps, nous trouvons des formes distordues où la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BX_6 . Les phases de

type pérovskite idéale de symétrie $Pm - 3m$ sont non polaires. Les phases polaires, elles appartiennent à des systèmes à plus faible symétrie. En fait, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique.

Ces déformations correspondent à celles de l'octaèdre de l'anion X avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin [10].

Ces directions sont les suivantes, présentées sur la figure I.5

- ✓ Les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- ✓ Les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- ✓ Les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

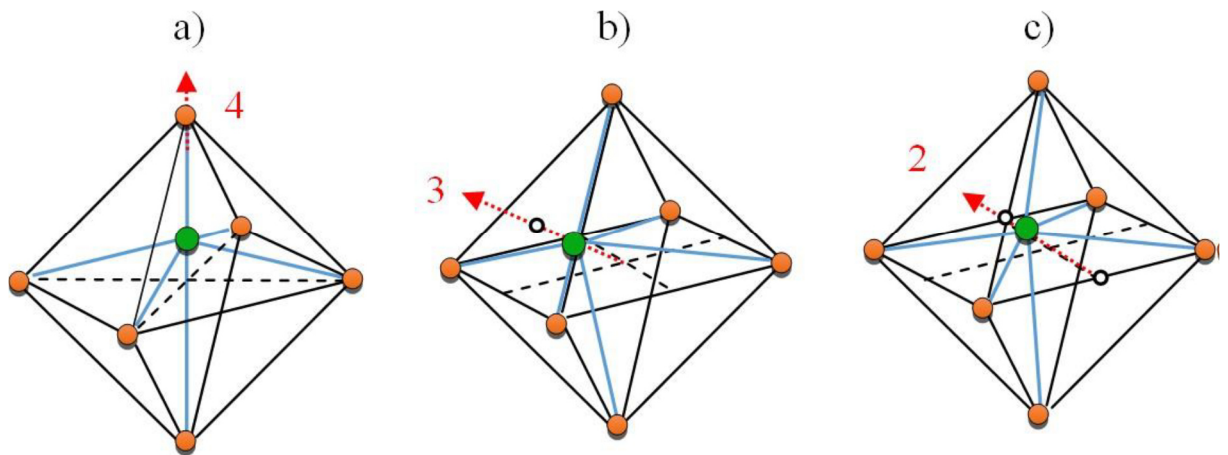


Figure I.5 : Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2\pi/3$, c) un axe dyade π [10].

En fait, le déplacement des cations métalliques affecte fortement la longueur des liaisons cation-anion (B-X) ainsi les propriétés diélectriques des phases pérovskite [11]. Aussi l'inclinaison des octaèdres BX_6 rigides reliés par les sommets lorsque le rayon de cationique A est petite.

I.5. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite :

Pour former un oxyde de structure pérovskite, les cations (A^{m+}, B^{n+}) doivent être attribués à certaine considération, la somme des $(m + n)$ des cations égale à +6 pour que la charge de système devient nulle, pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite sur la base des valences cationiques [12].

$$[5 + 1] = A^I B^V O_3 \quad (I.4)$$

$$[2 + 4] = A^{II} B^{IV} O_3 \quad (I.5)$$

$$[3 + 3] = A^{III} B^{III} O_3 \quad (I.6)$$

Seuls ces trois types couvrent une large gamme de composés. Cependant, de nombreuses autres possibilités se présentent lorsque l'on considère la structure cationique hybride $A_{1-x}A'_xBO_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$, $A_2BB'O_9$...etc.

En revanche, de nombreuses stœchiométries possibles autres qu' ABO_3 peuvent être imaginées, dès qu'un défaut survient.

I.6. Les mécanismes de conductivité électrique dans les pérovskites :

Les pérovskites de formule générale ABX_3 sont les minéraux les plus abondants de la terre. En ce qui concerne les mécanismes de conductivité électrique, on rencontre dans les pérovskites tous les cas de figure possibles : comportement ionique classique, ionique rapide, semi-conducteur et même métallique pour les oxydes supraconducteurs à haute température nouvellement découverts.

Les pérovskites se répartissent, en fonction de leur composition chimique, en deux grands groupes :

- Les pérovskites oxygénées ($X = O$) comme : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $MgSiO_3$, $YAlO_3$, $EuAlO_3$, $KNbO_3$ etc ...
- Les pérovskites halogénées ($X = F, Cl, Br$ ou I) parmi lesquelles les pérovskites fluorées sont les plus étudiées ; ($KMgF_3$, $KMnF_3$, $KZnF_3$, $RbMnF_3$ etc ..).

Nous allons brièvement passer en revue les propriétés de transport (électrique et atomique) de ces deux classes de composés.

I.6.1 Transport dans les pérovskites oxygénées

I.6.1.1. La conductivité électrique

Les deux types de conduction, ionique et électronique, coexistent le plus souvent. Il est assez bien admis que le transport ionique est essentiellement anionique, et que le défaut responsable est la lacune d'oxygène y vraisemblablement deux fois ionisée. Cette lacune peut se former :

- Thermiquement, associée dans ce cas avec une lacune cationique (paire de Schottky) ou avec un interstitiel d'oxygène (paire de Frenkel). Certains prétendent que l'interstitiel est peu probable dans une structure comme la pérovskite.

- A partir des échanges d'oxygène entre la phase gazeuse et le composé. Dans ce cas, la lacune est associée à un écart à la stœchiométrie (déficit en oxygène) et à deux défauts électroniques.

- A partir des impuretés (dopage). En substituant par exemple une partie du TiO_2 par MgO dans $SrTiO_3$, on crée des lacunes d'oxygène ($SrTi_{1-x}Mg_xO_{3-x}$). Il peut aussi arriver que des lacunes créées par dopage soient "comblées" par l'oxygène de la phase gazeuse si la pression partielle pO_2 est assez élevée.

On comprend facilement à partir de ces quelques remarques, que suivant les conditions expérimentales (pO_2 , T et taux de dopage), la conductivité soit plutôt ionique ou plutôt électronique avec un caractère e ou h.

Outre les conditions expérimentales (pO_2 , T , taux de dopage), il semble que certaines compositions favorisent la formation de paires de Schottky, donc de lacunes anioniques. C'est le cas par exemple pour la pérovskite $Sr(Sr_{1/3}Nb_{1/3})O_3$. Le strontium occupe non seulement les sites du type A, qui sont les positions naturelles pour cet ion, mais aussi 1/3 des sites du type B (centre des octaèdres) suivant une structure ordonnée 1-1 [13]. Cet arrangement semble favoriser le désordre de Schottky, de sorte que la contribution ionique à la conductivité peut devenir prépondérante. Convenablement dopées, les pérovskites oxygénées peuvent présenter des conductivités très élevées, comparables à celles des électrolytes solides comme la zircone stabilisée ;

I.6.1.2. La diffusion

Comme nous l'avons vu à propos de la conductivité ionique, l'oxygène est l'ion le plus mobile [14]. L'augmentation du coefficient de diffusion avec le taux de dopage en strontium s'interprète très bien avec un modèle de diffusion lacunaire : en effet, à chaque fois qu'un La_2O_3 est remplacé par $2SrO$, il y a formation d'une lacune d'oxygène d'où l'accroissement de D . Comme pour la conductivité ionique on peut, par dopage, atteindre des valeurs assez élevées de D .

I.6.2. Transport dans les pérovskites halogénées

Les pérovskites halogénées se différencient des pérovskites oxydes par :

- Leur caractère ionique plus marqué.
- Leur très grande réactivité chimique qui rend difficile les mesures à haute température.
- Leur point de fusion nettement plus faible.

La plupart des auteurs reconnaissent le caractère essentiellement ionique de la conductivité électrique dans les pérovskites halogénées ; à titre d'exemple, des nombres de transport ioniques de 0,99 ont été mesurés dans KMnCl_3 et $> 0,9$ dans CsPbCl_3 [15].

Il est aussi bien admis que, comme pour les pérovskites oxydes, c'est l'anion qui est mobile (ici l'halogène) par le mécanisme lacunaire. Il n'est pas clairement établi si la lacune d'halogène est associée à une lacune cationique (paire de Schottky) ou à un interstitiel d'halogène (Frenkel anionique). Beaucoup d'auteurs pensent que l'interstitiel d'halogène est peu probable dans une structure compacte comme la pérovskite. Si l'interstitiel d'halogène est rejeté sur la base d'arguments stériques, il faut remarquer que les choses peuvent être différentes entre un fluorure (rayon ionique 1,33 Å) et un bromure (rayon ionique 1,96 Å).

Des résultats contradictoires ont été obtenus pour les valeurs atteintes par la conductivité dans certaines pérovskites halogénées. A partir d'analogies structurales entre les pérovskites et les fluorures YF_3 et LaF_3 qui sont des super-conducteurs ioniques (du type anionique), l'hypothèse a été émise que les pérovskites pourraient, elles aussi, présenter des comportements d'électrolyte solide [16]. Une conductivité très élevée à haute température, comparable à celle des conducteurs ioniques rapides, a effectivement été mise en évidence dans KZnF_3 par Poirier [17]. Ils observent une brusque augmentation de σ vers 710°C associée à une forte diminution de la viscosité mise en évidence par des expériences de fluage.

En conclusion, la question de savoir si la structure pérovskite est une structure où les anions peuvent se déplacer facilement reste ouverte. Pour les pérovskites oxygénées, les conductivités élevées qui ont été observées, sont généralement associées à de forts écarts à la stœchiométrie et peuvent donc s'expliquer par une concentration élevée de lacunes d'oxygène. Pour les pérovskites halogénées (principalement fluorées), les artefacts qu'il est possible de rencontrer dans l'étude de la conductivité sont tels, qu'il faut considérer de façon très critique les résultats anormalement élevés.

I.7. Application des matériaux pérovskites :

Les pérovskites à un rôle important dans la technologie de l'industrie. Elles sont utilisées dans les cellules solaires et sur la base de leurs seules propriétés ferroélectriques, magnétique, optoélectroniques, thermodynamique, les composés pérovskites sont intégrés dans de nombreuses applications.

I.7.1. Ferroélectricité :

Les pérovskites à base d'oxyde ont toujours été les plus activement étudiées dans la famille des pérovskites en raison de leurs propriétés ferroélectriques, magnétiques et supraconductrices supérieures. En 1958, Moller a observé la première structure pérovskite à base d'halogénure dans l'halogénure de plomb au césium ($CsPbX_3$)[18].

L'étude et l'exploitation des propriétés ferroïques des oxydes de pérovskite ont fasciné les chimistes et les physiciens et restent aujourd'hui un sujet important dans la science des matériaux. Il y a des raisons à cela non seulement pour la recherche fondamentale, mais aussi pour les applications technologiques actuelles et potentielles dans la conception de capteurs, de convertisseurs d'énergie et de systèmes de stockage de données [19].

La bonne correspondance compositionnelle de ces pérovskites révèle une variété de propriétés électroniques, notamment capacitives, ferroélectriques, piézoélectriques, supraconductrices, métalliques, catalytiques et magnétiques [1]. Bien que les propriétés ferroélectriques aient montré de nombreux effets bénéfiques dans le photovoltaïque, les grandes bandes interdites des oxydes-pérovskites limitent leur utilisation dans les applications d'énergie solaire, car elles n'utilisent que 8% à 20% du spectre solaire [20].

Les pérovskites ferroélectriques présentent des effets bénéfiques pour les applications photovoltaïques, car leur forte rupture de symétrie due à la polarisation spontanée peut améliorer la séparation des porteurs de charge pendant la photo excitation, augmentant ainsi la durée de vie des porteurs et la tension de sur-gap [21-22]. Les pérovskites hybrides, à leur tour, présentent une polarisation électrique spontanée à travers des domaines ferroélectriques, qui induisent un champ électrique interne qui facilite la séparation des porteurs de charge photo-excités, ce qui réduit efficacement la recombinaison et facilite l'extraction de charge. La polarisation électrique spontanée provient de la migration des cations B de leurs positions centrales dans l'octaèdre BX_6 , ce qui conduit à une symétrie perturbée [21].

I.7.2. Diode électroluminescente (LED) :

Les premières LED à base d'halogénure de pérovskite sont apparues dans les années 1990, et le matériau actif était une structure en couches [23-24]. Plus récemment, les matériaux à base de pérovskite halogénée dans des structures colloïdales (nanocristaux, points

quantiques...Etc.) ont montré un plus grand potentiel. Les écarts pour ces matériaux sont réglables. Ceci permet la réalisation de LED multicolores [25-26-27]. Parmi ces matériaux, les composés $CH_3NH_3PbBr_3$ et les composés bromés présentent généralement des propriétés optiques particulièrement favorables. Les composants basés sur des technologies proches de l'OLED (diode organique) sont prometteurs en raison de la simplicité de l'architecture et du processus de fabrication [28-29].

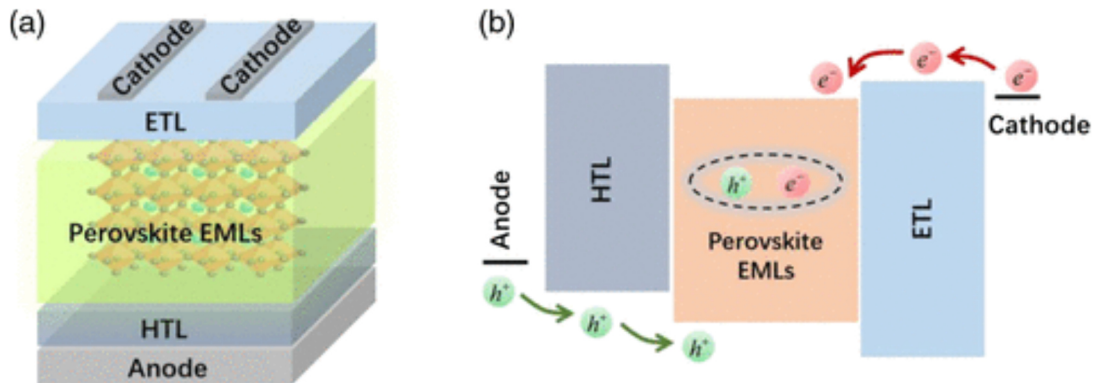


Figure (L.8). (a) Structure de dispositif commune des LED de pérovskite p – i – n. (b) Injection et transport de porteurs dans les LED de pérovskite p – i – n. HTL, couche de transport de trous ; EML, couche émettrice ; ETL, couche de transport d'électrons.

I.7.3 Laser :

Kondo et ses collaborateurs ont observé pour la première fois l'effet laser dans les matériaux pérovskites en 1998. Ils ont observé un effet laser à double exciton sur le composé pérovskite stratifié $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$ à une température de 16°K et un pompage optique [30]. Vingt ans plus tard, Zhu et ses collaborateurs ont produit des nanotubes tridimensionnels à base de pérovskite [31]. Ces nanotubes ont des longueurs d'onde d'émission accordables à température ambiante.

I.7.4. Cellules solaires

I.7.4.a. Pérovskites en cellule solaire :

L'énergie solaire, ainsi que l'éolien, la biomasse, l'énergie marémotrice et géothermique, émergent comme des sources d'énergie alternatives pour notre planète en manque d'énergie. Parmi ces sources, l'énergie solaire est une source d'énergie renouvelable et propre qui pourrait répondre aux préoccupations croissantes concernant le réchauffement climatique et

les gaz à effet de serre provenant des combustibles fossiles. Au cours des dernières décennies, les cellules solaires au silicium ont fait de grands progrès en termes de coût de production et d'efficacité [32]. Dans certaines parties du monde, cette énergie est fournie au réseau à un coût compétitif par rapport aux combustibles fossiles [33]. Les mélanges plus récents sont des vapeurs déposées par les technologies des semi-conducteurs et des couches minces, telles que le séléniure de cuivre-indium-gallium (CIGS), le CdTe [34], les cellules solaires organiques/inorganiques, les semi-conducteurs inorganiques ou les composites hybrides [35].

Grâce à cela, ils impliquent des cellules solaires de deuxième et troisième génération, et grâce aux efforts de recherche continus au cours de la dernière décennie, ils ont repoussé encore plus loin les limites en termes de facilité de traitement, d'efficacité, de coût et de stabilité. Cela a permis de proposer des produits commerciaux de cette série de cellules solaires à des consommateurs spécifiques pour des applications à faible consommation d'énergie dans l'électronique de puissance et les bâtiments.

Pour les grands marchés, le coût par watt doit être nettement inférieur pour correspondre à l'électricité produite à partir de combustibles fossiles. Une augmentation substantielle l'efficacité et la réduction des coûts des technologies énergétiques sont logiques. Progrès récents dans l'assemblage de cellules solaires en silicium la norme assure l'intégration du photovoltaïque dans le mix énergétique principal, selon une récente prévision, un tiers de la demande mondiale d'électricité la demande de production d'électricité photovoltaïque sera satisfaite d'ici 2030 [36]. Les technologies des cellules solaires à base de silicium ont des propriétés telles que la facilité d'utilisation la passivation de surface, le faible coût, la dureté et la stabilité à haute température en font le premier choix pour les applications photovoltaïques.

La nouvelle technologie à un rôle important dans les applications photovoltaïques. La réduction de tout et la facilité de la fabrication avec récupération d'énergie et créer d'autres alternatives au matériau ainsi que le silicium. Les halogénures organométalliques offrent plusieurs conjectures d'activation [37]. La capacité de traitement en solution, l'absorption solaire, les faibles pertes de recombinaison non radioactives. Ainsi que le potentiel de capitalisation de la recherche et du développement dans le domaine des cellules solaires organiques et en plus elle sensibilisées aux colorants fournissent tous les ingrédients nécessaires au développement de cette technologie comme alternative à la domination d u silicium .La pérovskite a démontré une performance élevée et une croissance rapide au cours des 5 dernières années [38]. Donc ces matériaux ont entraîné une augmentation de l'efficacité

de conversion de l'énergie (PCE) pour les appareils photovoltaïque (PV) à allant au-delà de 20% [39].

I.7.4.b. Architectures des cellules à base des pérovskites :

Il existe quatre architectures principales utilisées dans la conception et la fabrication de cellules solaires à base de pérovskite à haute performance différent. Ces architectures sont appelées mésopores, couches de couverture, plans n-i-p et plans p-i-n, comme le montre la Figure I.8. Pour la modélisation et la simulation numérique, utilisant de préférence la configuration des cellules solaire à couche mince à hétérojonction planaire p-i-n ou n-i-p. Ces dernières caractérisent les cellules solaires à base de pérovskite, d'une manière similaire à la structure de cellules solaires à semi-conducteurs composites à couche mince, telles que CIGS [40-41]

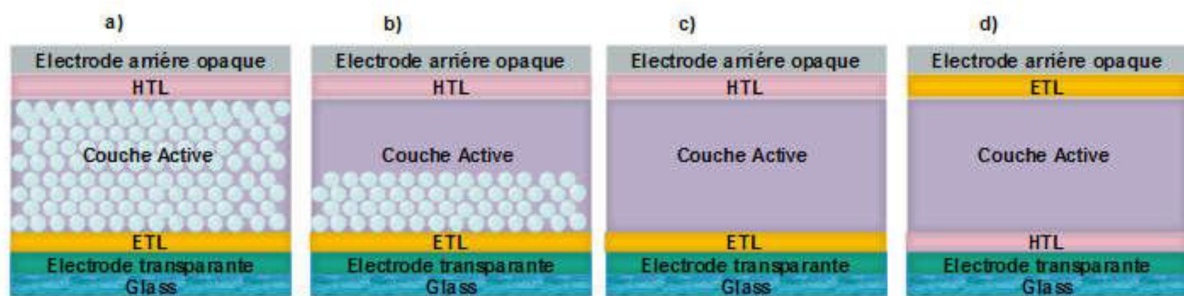


Figure I. 9: Les architectures les plus utilisés dans les cellules solaires à base de pérovskite, (a) mésoporeux, (b) couche de recouvrement (Capping-layer), (c) n-i-p planaire et (d) p-i-n planaire.

La configuration ci-dessus est généralement utilisée avec les cellules solaires en pérovskite. La figure I.9 (a) montre une structure mésoporeuse, un substrat en verre et une électrode transparente sur laquelle une couche ETL (transport d'électrons dense) est déposée, généralement TiO_2 . Après l'ETL, des mésopores (TiO_2 ou Al_2O_3) sont créés en frittant ensemble de petites particules haute température ($> 400^\circ\text{C}$), cette mésostructure poreuse, une couche active remplie de pérovskite avec couche de transport de trou (HTL) solide sur le dessus, généralement dopé avec du (Spiro-OMeTAD) avec un contact arrière opaque (généralement d'Or (Au)). A partir de cette configuration mésoscopique, la structure de superposition a évolué.

Les excitons photogénésés sont convertis en charges libres et les matériaux à base de pérovskite sont capable de supporter efficacement des charges bipolaires. L'épaisseur de la mésostructure est considérablement réduite, formant une couche qui recouvre la pérovskite pure situé au-dessus (Fig. I.9 (b)) [40-42]. En excluant complètement les structures mésoporeuse, une structure n-i-p de forme plate sans étape de frittage à haute température (Figure I.9 (c)). L'architecture p-i-n planaire est obtenue en déposant HTL (généralement poly (3,4-éthylènedioxythiophène) : sulfonate de polystyrène (PEDOT : PSS)) sur un substrat en verre transparent recouvert d'électrodes. Ensuite, la couche de pérovskite est suivi d'ETL (généralement ester méthylique d'acide [6,6]-phényl-C61-butyrique (PCBM)) et d'un contact arrière opaque (aluminium (Al) ou Argent (Ag)), (Figure I.9 (d)).

I.7.4.c. Principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite :

Un principe de fonctionnement simplifié des cellules solaires à base de pérovskite implique l'absorption de photons par la couche absorbante de pérovskite. Les absorbeurs de pérovskite ont de faibles énergies de liaison des excitons, ce qui suggère que des porteurs de charge libres sont générés après l'absorption des photons, qui se produit en quelques picosecondes. Ces porteurs de charge générés sont ensuite acheminés vers les contacts de l'interface. Au cours du processus de transfert (Figure I.9), le processus requis (flèches rouges) se déroule en trois étapes :

- ✓ Photo excitation dans l'absorbeur pérovskite (1).
- ✓ Transfert d'électrons dans ETL (2).
- ✓ Transfert de trous dans le HTL (ou transfert équivalent d'électrons du HTL vers la pérovskite) (3).

Un grand nombre de processus indésirables (flèches vertes) peuvent apparaître. Ils comprennent:

- ✓ Recombinaison de la photo biomasse (4).
- ✓ Transfert de charge inverse à l'interface de HTL et TiO_2 avec pérovskite (5, 6).
- ✓ Contact direct entre HTL et TiO_2 (7).

En fin de compte, après avoir surmonté la barrière d'extraction à l'interface, les porteurs de charge restants peuvent être transférés à travers l'interface de contact sélective et peuvent être extraits par les électrodes correspondantes [40-43].

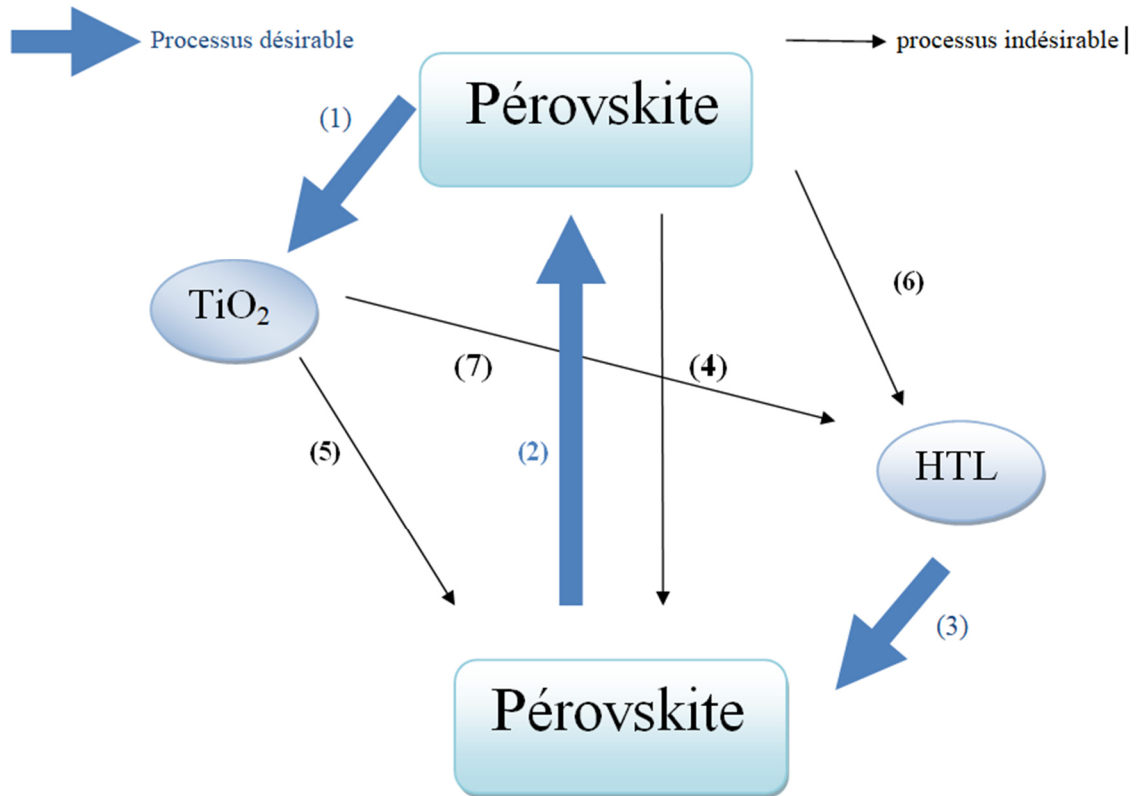


Figure I.10. Diagramme de transfert des électrons et les processus de recombinaison dans les cellules solaires à base de pérovskite.

I.7.4.d. Performances des cellules solaires en pérovskites :

Les pérovskites sont connues depuis plusieurs années. Cependant, Miyasaka et al (2009) mentionnent leur application précoce dans les cellules solaires [44]. De fines couches de pérovskite sur la structure des cellules solaires à colorant et sur l'oxyde de titane mésoporeux en tant que collecteurs d'électrons ont créé des moules pour ces matériaux et ont donné un PCE de 3,8%. De plus, les cellules n'atteignent la stabilité que pendant quelques minutes lors de l'utilisation d'électrolytes liquides corrosifs. Plus tard, Park et al. un PCE de 6,5 % a été obtenu en 2011 en utilisant le même design sensibilisé au colorant [45].

Afin d'éviter les électrolytes liquides corrosifs dans la DSSC pérovskite [25], l'électrolyte à l'état solide spiroMeOTAD (2,2', 7,7' -tetrakis (N, Nd-pméthoxyphénylamine)

– 9,9'-spirobifluorène) a été mis au point d'agir comme un matériau de transport de trous (HTM). Ils ont mis au point des cellules solaires pérovskites pouvant être traitées en solution en une étape utilisant un électrolyte à l'état solide et ont atteint successivement un PCE de 9,7% avec une stabilité admirable [46].

Les chercheurs ont démontré une efficacité élevée due à la séparation des charges par transfert de trous des nanoparticules excitées $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ au film mésoscopique de TiO_2 et à spiroOMeTAD, ce qui a été confirmé par des études au laser femtoseconde. De plus, ils ont souligné que le conducteur de trou solide en tant que HTM dans les PSC réussissait à améliorer considérablement le PCE et la stabilité par rapport aux PSC à base d'électrolyte liquide. Une avancée majeure a été réalisée en 2012 lorsque Snaith et Lee ont réalisé que les pérovskites sont stables si elles entrent en contact avec un transporteur de trous à l'état solide qui n'a pas besoin de la couche de TiO_2 mésoporeuse pour transporter des électrons [47].

Ils ont observé des rendements élevés (environ 10 %) par rapport aux précédentes cellules solaires à colorant (DSSC) utilisant des électrolytes liquides. Pendant ce temps, Heo et al. un PCE de 12 % a été obtenu en utilisant deux couches flexibles constituées d'une couche de pérovskite recouvrant un échafaudage de TiO_2 infiltré de pérovskite [48]. Ils ont étudié plusieurs CSP à base de HTM, y compris le spiroOMeTAD et la polytriarylamine, et ont découvert que les CSP à base de polytriarylamine (PTA) avaient la plus grande efficacité par rapport aux autres CSP. Plus tard, Seok et ses collègues ont utilisé des pérovskites aux halogénures mixtes $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ pour améliorer encore le PCE de 12,3 % [49]. L'ajout ultérieur de Br à faible rayon ionique (10 à 20%) au mélange d'halogénures a entraîné une augmentation significative de l'efficacité et de la stabilité en raison de la transition structurale tétragonale à quasi-cubique de la pérovskite [50].

Un autre chercheur, Zhang (2015), a développé des films de pérovskite sans sténopé qui ont atteint un PCE de 15,2% en utilisant un non-halogénure (PbAc_2) sous une seule lumière solaire. Il a utilisé un processus de revêtement en une étape pour préparer les films, qui ont ensuite été recuits. De même, des dispositifs ont également été fabriqués à l'aide de PbCl_2 et PbI_2 et une augmentation significative de l'efficacité a été observée. Burschka et al. ont démontré que la technique de dépôt de structures sensibilisées est efficace à plus de 15 % avec une solution en deux étapes [51], tandis que Liu et al. Il a été observé que les cellules solaires planaires peuvent être fabriquées par évaporation thermique avec des rendements

supérieurs à 15 % [52]. Ces résultats démontrent que la méthode de dépôt affecte de manière significative le PCE des PSC et atteint le rendement le plus élevé par rapport aux cellules solaires traitées en solution. Plus tard, Jeon et al. un PCE de 16,2 % a été obtenu en modifiant le niveau d'énergie de l'halogénure mixte $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ avec du PTAA (HTM) [53]. .

Le rendement a été encore amélioré à 17,9 % en ajustant le rapport d'épaisseur de l'échafaudage de TiO infiltré de pérovskite combiné à une couche de pérovskite constante. Récemment, Zhou et al. [54] ont développé un dispositif de pérovskite qui a atteint le PCE le plus élevé de 19,3 % en ajustant la disposition des bandes HTM/ETM sur la couche de pérovskite. En 2015, des chercheurs de l'institut coréen KRICT ont atteint une efficacité de substitution d'environ 20,1 % [55]. Shen et al ont étudié la voie de la solution colloïdale de super-oxyde pour préparer une électrode LBSO dans des conditions très douces (inférieures à 300 ° C). L'efficacité de conversion de puissance à l'état d'équilibre du PSC fabriqué avec du LBSO et de l'iodure de plomb de méthyl ammonium (MAPbI₃) était de 21,2 %, tandis que celle du dispositif mp-TiO₂ était de 19,7 %. La pérovskite SC à base de LBSO peut conserver 93% des performances initiales après 1000 heures de plein soleil.

Les méthodes de formation des cellules pérovskites sont plus douces que celles du silicium cristallin. En fait, le silicium doit être chauffé à près de 3 000 °C pour le cristalliser en masse, tandis que les pérovskites utilisent des méthodes plus douces telles que la centrifugation ou le revêtement par immersion à température ambiante. L'avantage des pérovskites réside dans les rendements extrêmement élevés des premiers prototypes de laboratoire, qui ont atteint des rendements comparables au c-Si industriel. Cependant, les cellules pérovskites sont encore au stade de développement et présentent des inconvénients qui empêchent leur entrée au stade industriel. Les principaux inconvénients de ces cellules sont leur manque de stabilité dans le temps et leur grande sensibilité à l'eau et à l'oxygène. Il est également important de noter que les matériaux pérovskites les plus populaires pour le photovoltaïque contiennent des substances nocives pour l'environnement telles que le plomb (Pb).

I.8. Procédés de dépôt des pérovskites

Il y a souvent corrélation entre la qualité de la couche absorbante et les performances des cellules photovoltaïques. Il y a donc intérêt à obtenir une couche de pérovskite de haute qualité, en contrôlant sa morphologie et sa cristallinité. Ces éléments dépendent, entre autres,

de la méthode de dépôt, de la composition du précurseur ou de l'atmosphère de dépôt. Différentes techniques sont utilisées pour le dépôt des pérovskites.

I.8.1. Techniques en solution

Cette famille de techniques, qui présente l'avantage d'être facile d'utilisation et peu coûteuse, ce qui en fait la plus répandue, peut nécessiter une ou plusieurs étapes. Notons par ailleurs que les techniques en solution sont privilégiées pour l'architecture mésoporeuse de cellules photovoltaïques, car la pérovskite pénètre plus facilement dans les espaces entre les pores [56]. Trois méthodes se distinguent : le spin coating, le dip coating et le hot casting.

I.8.2. Techniques en phase gazeuse

Les techniques de dépôt mis en œuvre ici consistent à exposer le substrat à un ou plusieurs composés volatiles dans une enceinte, le plus souvent sous vide. Ce ou ces composés vont venir se déposer sur l'échantillon, et peuvent réagir entre eux ou avec le précurseur déjà présent sur le substrat. Il s'agit donc de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou de dépôt physique en phase vapeur (PVD) s'il n'y a pas de réactions entre les précurseurs

I.8.3. Évaporation sous vide

Le dépôt de pérovskite s'effectue dans une enceinte sous vide d'environ 10^{-5} - 10^{-6} mbar. Deux sources sont présentes pour co-évaporer, en chauffant, les précurseurs organiques $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ et inorganique PbI_2 , permettant de former une couche plane uniforme sur le substrat. Cette technique lente, présente l'avantage d'obtenir un recouvrement total de la surface, des grains mieux définis, un contrôle de l'épaisseur et une faible rugosité [57]. Cependant, elle s'effectue à haute température (350°C) et il est compliqué de l'utiliser pour une autre composition que le MAPI.

I.8.4. Techniques hybrides d'évaporation

Développée par Chen et al, cette technique consiste en un mélange de dépôt à la tournette et d'évaporation sous vide [58]. Une couche de PbI_2 est déposée par spin coating en premier, puis dans un second temps, le PbI_2 est mis à réagir avec de la vapeur de MAI. Les grains obtenus sont de l'ordre du micron et avec une faible rugosité. Le procédé est moins coûteux qu'une technique d'évaporation sous vide. Un procédé hautement stable et évolutif a aussi été proposé à partir de la technique hybride en remplaçant le PbI_2 avec du PbCl_2 , et en

utilisant ensuite la méthode de dépôt chimique en phase vapeur pour obtenir le film de pérovskite [59]. Cependant, les méthodes d'évaporation restent coûteuses. De nombreuses autres techniques hybrides ou en phase gazeuse ont été développées mais elles requièrent des équipements complexes.

I.8.5. Autres techniques

Sutherland et al. ont utilisé la technique de l'Atomic Layer Deposition (ALD) [60]. Ils déposent une première couche de PbS par ALD, qu'ils exposent ensuite au gaz diode I2 pour transformer la couche en PbI2. Pour obtenir le MAPbI3, ils plongent leur substrat dans du MAI. Ils obtiennent des grains de 150 nm pour une épaisseur de 75 nm. Cette technique leur permet d'observer un impressionnant coefficient d'absorption (3200 cm^{-1}) à 785 nm. Pour finir, le MIP (Microwave Irradiation Process) [61] a été employé par Cao et al. en 2016 pour la pérovskite [62]. La technique de dépôt est connue, puisqu'il s'agit de spin coating en une étape, cependant la méthode de recuit est différente. Effectivement, le substrat est placé dans un bac en Teflon et mis au four à micro-ondes (160 W) pendant quelques minutes. La couche de pérovskite se forme très rapidement puisque le solvant est évaporé directement. On peut alors contrôler la cristallisation du MAPI en modifiant la puissance et le temps des irradiations aux micro-ondes. Ce procédé est beaucoup moins gourmand en énergie et en temps qu'un procédé de recuit normal. Il existe de nombreuses méthodes de dépôt de pérovskite. Le dépôt à la tournette permet la formation de couche mince, et une amélioration de la couche est possible en réalisant le dépôt en deux étapes. Les techniques d'évaporation permettent un contrôle de l'épaisseur, une faible rugosité, et des grains mieux définis qui ont une taille supérieure au micron. Pourtant la technique de dépôt en solution de spin coating reste la plus répandue, car la plus simple d'utilisation.

Bibliographie chapitre 01

- [1] HOUARI Mohammed, «Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes » Thèse de doctorat, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM, 2019.
- [2] Johann Boucle, Christophe Tenailleau, « pérovskites halogénées pour l'électronique », thèse de doctorat, université d'Angers, (2019).
- [3] Dj. Chenine, « Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites », thèse de doctorat, université ABEDLHAMIDIBENBADIS de MOSTAGHANEM, (2019).
- [4] Cristian Perca, « Structure cristalline et magnétique de pérovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (où $\delta = 0$ et $0,5$) », thèse doctorat, UNIVERSITÉ PARIS XI UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY, (2007).
- [5] R. Roukos, « Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite cas du système $(1-x)\text{Na}_0,5\text{Bi}_0,5\text{TiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ », Thèse de doctorat, Université de Bourgogne/Franche-Comté, France. (2015).
- [6] S. Kennour, « Synthèse par Technique Sol-Gel et Caractérisation de compositions diélectriques de formulation $(1-x)\text{Na}_0,5\text{Bi}_0,5\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de TiziOuzou, (2011).
- [7] V. M. Goldschmidt, "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente". Skrifter Norske Videnskaps, Akad, Oslo, (1926).
- [8] J. Goodenough and J. Longo, "Landolt-Bornstein, Group III," in Magnetic and other properties of oxides and related compounds. vol. 4, ed: Springer-Verlag New York, 1970.
- [9] H.Abdennouche, K.Hassani, « détermination de la limite de substitution dans le système $\text{SrTiO}_3\text{-NaF-MgF}_2$ », Mémoire de Master, Université A. MIRA - Bejaïa, Bejaïa. (2014).
- [10] B. Bouremal, Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0,1,0,2,0,3$), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra. (2019)
- [11] F. Bouchareb, Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérostructure $\text{SrMnO}_3/\text{SrVO}_3$, Mémoire de Master, Université Abou Beker Belkaid Tlemcen. Tlemcen -(2017)
- [12] Tria Bouthaina ,« effet de pression sur la structure de la bande de la pérovskite PbTiO_3 calcul DFT ». Mémoire master. Université de Mohamed Khider de Biskra .2020
- [13] Lecomte J., Loup J.P., Bosser G., Hervieu M., Raveau B., Solid State Ionics 12, 113 (1984)
- [14] Ishigaki T., Yamauchi S., Miwsaki J., Fueki K., J. of Sol. State Chem.73, 179. (1988).

- [15] Miwaski J., Arai K., Fueki K., Sol. State Ionics 11,203 (1983)
- [16] O'Keeffe M., Hyde B.G., Acta Cryst. B 33, 3802 (1977)
- [17] Poirier J.P., Peyronneau J., Gesland J.Y., Brebec G., Physics of the earth and planetary interiors 32, 273 (1983)
- [18] Filip Marina R. &GiustinoFeliciano “The geometric blueprint of perovskites” PNAS 15(21) 5397-5402. (2018).
- [19] Frost J. M. et al. NanoLetters14 2584-2560. (2014).
- [20] Xiangye Liu et al. Inorganic Chemistry Frontiers 2 315-335. (2015).
- [21] Grinberg I. et al. Nature 503 509-512. (2013).
- [22] Era, M.Morimoto, S. Tsutsui, T. Saito. Appl. Phys. Lett., 65 (6), 676–678. (1994).
- [23] Mitzi, D. B.Chondroudou, K. Kagan, C. R. IBM J. RES. DEV., 45 (1), 29–45. (2001).
- [24] Tan, Z.-K. Moghaddam, R. S. Lai, M. L.Docampo, P.; Higler, R.; Deschler, F.; Price, M. Sadhanala, A. Pazos, L. M.Credginton, D.Nat. Nanotechnol., 9 (9), 687–692, (2014).
- [25] Kumawat, N. K.; Dey, A.; Narasimhan, K. L.; Kabra, D. ACS Photonics, 2 (3), 349–354. (2015).
- [26] Li, G.; Tan, Z. K.; Di, D.; Lai, M. L.; Jiang, L.; Lim, J. H. W.; Friend, R. H.; Greenham, N. C. Nano Lett., 15 (4), 2640–2644. (2015).
- [27] Gao, J. Curr. Opin.Electrochem.,7 (d), 87–94.(2018).
- [28] Meier, S. B.; Tordera, D.; Pertegás, A.; Roldán-Carmona, C.; Ortí, E.; Bolink, H. J. Mater. Today, 17 (5), 217–223. (2014).
- [29] Kondo, T.; Azuma, T.; Yuasa, T.; Ito, R. Solid State Commun.105 (4), 253-255. (1998).
- [30] Zhu, H.; Fu, Y.; Meng, F.; Wu, X.; Gong, Z.; Ding, Q.; Gustafsson, M. V.; Trinh, M. T.; Jin, S.; Zhu, X. Y. Nat. Mater.14 (6), 636–642.(2015).
- [31] Yang S. Y. et al. Nature5 143-147. (2010).
- [32] Cunningham Nick —Energy costs: Renewables close in on fossil fuels, challenging on price, OIL PRICE.COM <https://eu.usatoday.com/story/money/energy/2018/04/04/energy-costs-renewables-close-fossil-fuels-challenging-price/485210002/>.
- [33] Song Xiangbo et al. International Journal of Photoenergy. (2014).
- [34] Xu W. et al. NanoscaleResarch Letters 12, 11. (2017).
- [35]<https://www.cleanenergywire.org/factsheets/solar-power-germany-output-business-perspective>
- [36] Ahmed M. I., Habib A.&Javaid S. S. International Journal of Photoenergy. (2015).
- [37] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/tc/c6tc05640g>
- [38] Rocks C. et al. Journal of Materials Chemistry C 5 902-916. (2017).

- [39] Kanoun Ahmed-Ali «Etude théorique et prédictive des nouveaux matériaux pour conception des cellules solaires et applications photovoltaïques» Thèse de doctorat, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM, (2019).
- [40] T. Minemoto and M. Murata. *Journal of applied physics*, vol. 116, no. 5, p. 054505, (2014).
- [41] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, and H. J. Snaith, *Science*, vol. 338, no. 6107, pp. 643–647, (2012).
- [42] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, *Nature photonics*, vol. 8, no. 7, p. 506, (2014).
- [43] Wang Q. et al. *Energy & Environmental Science* 12, 865-886. (2019).
- [44] Seok Sang Il ,Grätzel Michael & Park Nam Gyu *Nano-Micro Small* 14 (20) (2017).
- [45] Roghabadi F. A. et al. *Journal of Materials Chemistry A* 7 (11) 5898-5933. (2019).
- [46] Teuscher J. et al. *Structural Dynamics* 4 (6) 061503. (2017)
- [47] Wang Ye, Jin Xiang, Feng Huang & Dingyong Zhong *Material Research Express* (2018).
- [48] Hamed M. S. G. & Mola G. T. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* 45 (2) 85-112. (2020).
- [49] Beal R. E. et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7 (5) 746–751. (2016).
- [50] Burschka J. et al. *Nature* 499 (7458) 316-319. (2013).
- [51] Liu Z.Y. et al. *Journal of Materials Chemistry A* 5 6597–6605. (2017).
- [52] Jeon, N. J. et al. *Nature Materials* 13 897–903. (2014).
- [53] Zhou H. et al. *Science* 345 (6196) 542-546. (2014).
- [54] Shi Z. & Jayatissa A. H. *Materials (Basel)* 11 (5) 729. (2018).
- [55] Shin S. S. et al. *Science* 356 (6334) 167-171. (2017).
- [56] Q. Chen et al., *Nano Today*, vol. 10, no. 3, pp. 355–396, Jun. 2015.
- [57] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, *Nature*, vol. 501, Sep. 2013.
- [58] : Q. Chen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 2, pp. 622–625, Jan. 2014.
- [59] C.-W. Chen, H.-W. Kang, S.-Y. Hsiao, P.-F. Yang, K.-M. Chiang, and H.-W. Lin, *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 38, pp. 6647–6652, Oct. 2014.
- [60] B. R. Sutherland et al., *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 53–58, Jan. 2015
- [61] C.-J. Ko, Y.-K. Lin, and F.-C. Chen, *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 21, pp. 3520–3523, Nov. 2007.
- [62] Q. Cao et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 12, pp. 7854–7861, Mar. 2016.

Chapitre II :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II.1. Introduction

La physique de la matière condensée vise à décrire et expliquer les propriétés électriques des systèmes électroniques en interaction basés sur la mécanique quantique. Pour calculer différentes propriétés physico-chimiques des matériaux, il existe plusieurs méthodes basées sur des calculs approchés développés par de grands physiciens. L'une des méthodes les plus utilisées c'est la DFT, la Théorie Fonctionnelle de la Densité développée par Hohenberg, Kohn et Sham en 1964 et 1965 [1-2].

Sous la forme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'énergie est exprimée comme fonction de la densité électronique. Les premiers qui ont exprimés l'énergie comme densité sont Furen. H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et PA. Dirac (1930), le modèle de gaz d'électrons sans interaction. Le but de la DFT est de déterminer la fonction qui permet de donner la relation entre la densité électronique et l'énergie [3]. Hohenberg et Kohn établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

Dans ce chapitre, nous présentons les bases de la DFT en discutant des différents niveaux d'approximation nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger. Les approximations utilisées pour calculer les potentiels de corrélation d'énergie et d'échange sont décrites ci-dessous. Enfin, la base de l'approximation est décrite. Tous les concepts abordés dans ce chapitre sont inspirés de plusieurs travaux sur la chimie quantique [4-5].

II.2. Equation de Schrödinger :

La connaissance d'un ensemble de propriétés d'un système atomique, moléculaire ou cristallin peut être obtenue à partir de la fonction d'onde déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent le matériau forment un système à plusieurs corps en interaction forte, ce qui rend les solutions directes à l'équation de Schrödinger presque irréalisables dans la plupart des cas.

En mécanique quantique, un système est constitué d'un ensemble de particules (électrons et noyau), son état est décrit par une fonction d'onde ψ qui satisfait l'équation de Schrödinger indépendant du temps : [6]

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

Où :

H : L'Hamiltonien de ce système.

ψ : La fonction d'onde.

E : La valeur numérique de l'énergie totale du système.

$$H_{Total} = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

T_n : L'énergie cinétique des noyaux.

V_{n-n} : Interaction répulsive noyaux- noyaux.

V_{n-e} : Interaction attractive noyaux-électrons.

V_{e-e} : Interaction répulsive électrons-électrons.

Pour un système constitué de N_e électrons en interaction, et de coordonnées d'espace $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}$ de masse m_e , plus N_n noyaux de charge Z de masse M_n et de coordonnées d'espace $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}$. Le développement de l'Hamiltonien d'un système s'écrit

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2}_{T_e} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{a=1}^{N_n} \nabla_a^2}_{T_n} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_n} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{V_{ne}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|}}_{V_{ee}} + \underbrace{\sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}}_{V_{nn}} \quad (\text{II.3})$$

En raison des interactions électroniques [7], les valeurs propres de l'équation (II.3) ne peuvent être calculées exactement que dans le cas de systèmes de type hydrogène. Il est impossible de répondre cette question sans faire une série d'approximations. La résolution de l'équation (II.3) a conduit à la première approximation de Born et Oppenheimer, séparant les études nucléaires des études électroniques [8].

II.3. Densité électronique :

Les électrons sont définis comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [9], mais leur probabilité d'être présents dans des éléments massifs peut être estimée et correspondant à la

densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés en fonction de leur collectif (nuages d'électrons) et sont essentiellement situés près du noyau.

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive et ne dépend que des 3 coordonnées de l'espace (x, y, z). Cette quantité s'annule à l'infini et est égal à N lorsqu'il est intégré dans l'espace complet, il suffit de déterminer complètement les propriétés d'un système atomique.

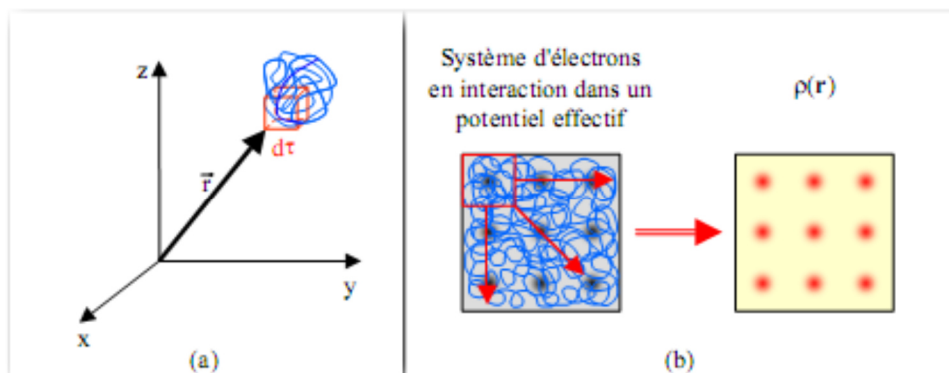


Figure II.1 : Représentation schématique de la densité électronique.

II.4. Densité de paire :

La densité des paires est la probabilité de trouver deux électrons du système en même temps dans les éléments de volume $d\vec{r}$ et $d(\vec{r} \vec{r}')$, elle est notée $P_2(\vec{r} \vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'$:

$$P_2(\vec{r} \vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}' = N(N - 1) \int |\psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \vec{r}_3 s_3, \dots, \vec{r}_N s_N)| ds_1 d\vec{r}_1 ds_2 d\vec{r}_2 \dots ds_N d\vec{r}_N \quad (\text{II.4})$$

II.5. Modèle de Thomas Fermi :

La Théorie de la Fonctionnelle de la densité trouve ses origines dans le modèle Thomas-Fermi, qui a été développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1927. La méthode de Thomas Fermi s'appuie sur le modèle statistique d'approximation de la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée suppose que les électrons sont uniformément répartis dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque h^3 volume. Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique d^3r , une sphère d'espace de mouvement peut être remplie au mouvement de Fermi p_f :

$$\left(\frac{3}{4}\right) \pi P_f^3(r) \quad (\text{II.5})$$

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8\pi}{3\hbar^2} P_f^3(r) \quad (\text{II.6})$$

Résoudre cette équation pour p_f et sa substitution dans la formule classique de l'énergie cinétique conduit directement à obtenir une énergie cinétique représenté comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3 r \quad (\text{II.7})$$

Dans cette façon, il été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique en conjonction avec les expressions classique des interactions électrons-électrons et noyau-électron, qui peuvent également être exprimée en termes de fonction de la densité électronique $n(r)$:

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3 r + \int V_{ext}(r) n(r) dr + \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.8})$$

Bien qu'il s'agisse d'une première étape importante, la précision de l'équation de Thomas-Fermi est encore limitée, car la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximative, et parce que la méthode ne tient pas compte des énergies d'échange des atomes, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Paul Dirac a ajouté la fonctionnelle d'échange énergétique (1902-1984) en 1930 [10]. Cependant, pour la plupart des applications, la méthode Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise et la plus grande source d'erreur provient de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en ajoutant une correction proposée en 1935 par Carl Von Weizsäcker (1912-2007) et qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique [11] :

$$T_W[n] = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m} \int \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)} dr \quad (\text{II.9})$$

La méthode de Thomas Fermi a été utilisée spécifiquement pour les équations d'état des éléments chimiques [9], mais sa portée ne peut être plus étendue. Edward Teller (1908-2003) a prouvé en 1962 que la théorie de Thomas Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire [12].

II.6. Approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) :

L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer [13] se base sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

Pour aborder la résolution de l'équation de Schrödinger en considère que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement du noyau et du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois), le mouvement des noyaux est négligeable par rapport à celui des électrons et l'on ne prend compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique qui est nulle et l'énergie potentiel d'interaction entre les noyaux devient constante qu'on peut choisir comme origine des énergies et l'équation (II.2) devient :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{II.10})$$

Alors l'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire comme suit:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.11})$$

Où :

H_e : l'Hamiltonien électronique

ψ_e : La fonction d'onde électronique qui dépend simultanément des positions des électrons r et des positions des noyaux R .

E_e : L'énergie des électrons qui dépendent des coordonnées des noyaux R .

La fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n})$ du système peut s'écrire comme le produit de deux fonctions d'onde :

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) = \psi_R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) \quad (\text{II.12})$$

Où :

$\psi_R(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e})$: La fonction d'onde électronique correspondante à une configuration des noyaux figés dans la position $R \equiv (R_1, R_2, \dots, R_{N_n})$.

$\Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n})$: La fonction d'onde nucléaire.

L'Hamiltonien du système peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$H = H_e + H_n \quad (\text{II.13})$$

Où H_e : L'Hamiltonien électronique.

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \quad (\text{II.14})$$

H_n : L'Hamiltonien nucléaire.

$$H_n = -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{a=1}^{N_n} \vec{\nabla}_a^2 + \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{b>a}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (\text{II.15})$$

Le mouvement des électrons est découplé de celui des noyaux et l'équation de Schrödinger du système se sépare en deux équations :

1- Équation de Schrödinger électronique :

$$H_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.16})$$

2-Équation de Schrödinger nucléaire :

$$H_n \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) = E_n \Theta(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N_n}) \quad (\text{II.17})$$

A présent, le problème consiste à résoudre l de Schrödinger électronique :

$$\left\{ \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \psi(\vec{r}_1, \dots, r_{N_e}) = E_e \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (\text{II.18})$$

Cette approximation réduit la complexité du problème. Mais la présence du terme biélectronique associé à l'interaction électron-électron rend la résolution analytique de cette équation impossible [14]. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II.7. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree [15] en 1928, ramène le problème à N corps au problème à un seul électron, c'est-à-dire, chaque électron se déplace indépendamment dans un champ créé par les autres électrons et les noyaux. La fonction d'onde électronique du système à plusieurs électrons est le produit direct des fonctions d'onde mono-électronique $\psi_i(r_i)$ (ce qu'on appelle le produit de Hartree)

Le système électronique dans la approximation de Hartree n'est pas décrite complètement car elle ne prend en compte ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli [16]. En 1930 Fock [17] a corrigé le modèle de Hartree, dont il a montré qu'il a négligé le terme d'échange dû à la forme antisymétrie de la fonction d'onde et a proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons sous la forme d'un déterminant de Slater [18]. Il a combiné linéairement les fonctions d'onde des électrons libres afin d'arriver au concept de Pauli [16]:

$$\psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_N(n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.19})$$

Où :

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: Facteur de normalisation

$\psi_i(\vec{r}_i)$: Représente la fonction d'onde d'un système de n électrons dans la représentation spin orbite.

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

Où :

$V_x(\vec{r})$: le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock, il est défini par son action sur une fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$:

$$V_x(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.21})$$

Le système d'équations (II.20) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel $V_x(\vec{r})$ dépend de la fonction d'onde. En principe les équations de Hartree- Fock se composent d'un système d'équations intégral-différentielles couplées. Dans ces équations cette méthode consiste à débiter avec un jeu de spin-orbitales d'essai $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N_e}$.

Ce qui nous donne un nouveau jeu de spin-orbitales, avec lesquelles nous répétons le même processus jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus, à une précision près, fixée par l'opérateur. Cette approximation pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles. Les équations de Hartree-Fock sont très difficiles à résoudre notamment pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons.

II.8. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

Au début des années 2000 la théorie de la fonctionnelle de la densité devenu l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantique de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) en physique de la matière condensée et en chimie quantique. Les états des N électrons du système sont déterminés en appliquant le principe variationnel à une fonctionnelle, c.-à-d. une fonction d'une autre fonction, la première étant l'énergie totale et la deuxième la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

La DFT trouve ses origines dans les travaux de Thomas [19] et Fermi [20] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculer sur la base de la densité électronique homogène. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle a été

développée en deux temps en 1964 par Hohenberg et Kohn [21], puis en 1965 par Kohn et Sham [22].

II.8.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur deux théorèmes mathématique rigoureux [1], le première dit d'existence et le deuxième dit variationnel.

II.8.1.a Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

« L'énergie totale d'un système de particule s'exprime comme une fonctionnelle unique de la densité totale $\rho(\mathbf{r})$ ».

Dans tout le système électronique non dégénéré en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, l'énergie totale de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

A l'état fondamental, il y a une seule densité électronique $\rho_0(\vec{r})$, d'où l'unicité de l'énergie totale E. En d'autres termes, deux potentiels extérieurs différents ne peuvent conduire à la même densité pour l'état fondamentale.

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})d^3r \quad (\text{II.22})$$

Avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.23})$$

Où

$F[\rho(\vec{r})]$: La fonctionnelle universelle donné par la somme de l'énergie cinétique $T_s[\rho(\vec{r})]$ du système d'électrons en interaction et du terme d'interaction électron-électron $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$.

II.8.1.b Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

« La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamentale et à la densité de particules de l'état fondamental [1] ».

Le deuxième théorème c'est le principe variationnel énonce que pour tout système poly-électronique avec un nombre N d'électrons et un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$; la

fonctionnelle $E(\rho(\vec{r}))$ atteint sa valeur minimal lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ devient la densité exact de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \leftrightarrow \frac{\delta E}{\delta \rho} = \mu \quad (\text{II.24})$$

Où :

μ : est une constante qui impose la conservation du nombre de particule

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ doit satisfaire la condition de normalisation suivante :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \quad (\text{II.25})$$

On obtient l'équation fondamentale de la DFT suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = V_{ext}(\rho(\vec{r})) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (\text{II.26})$$

La résolution de cette équation nécessite de connaître la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$, c'est ce que ne donnent pas les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

II.8.2. Les équations de Kohn –Sham :

Kohn et Sham [2] en 1965 ont proposé de remplacer le système réel interactif par un système fictif non interactif qui constitue des électrons sans interaction mutuelles on appelle ces électrons « les électrons de Kohn-Sham » qui baignent dans un potentiel extérieur V_{ext} .

Pour déterminer la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ on remplace l'énergie cinétique du système réel $T[\rho(\vec{r})]$ par celle d'un système fictif $T_0[\rho(\vec{r})]$ d'électrons de Kohn-Sham de densité $\rho(\vec{r})$.

L'énergie totale de système réel sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.27})$$

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: La fonctionnelle d'échange et corrélation qui tient en compte l'erreur due au remplacement de $T[\rho(\vec{r})]$ par $T_0[\rho(\vec{r})]$ et l'effet d'échange et de corrélation.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{II.28})$$

En remplaçant la fonctionnelle universelle dans l'équation (II.28) on obtient :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (\text{II.29})$$

Nous poserons :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} \quad (\text{II.30})$$

Le système poly-électronique en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} est remplacé par un système fictif sans interaction dans un champ effectif V_{eff} . L'équation (II.26) est remplacée par l'équation suivant :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

La fonction d'onde électronique peut s'écrire comme le produit antisymétrique des fonctions à un seul électron qui est obtenus par la résolution de système d'équation auto-cohérent et de Kohn et Sham suivant :

$$[-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

Avec :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.33})$$

Les équations de Kohn et Sham se généralisent aux systèmes magnétiques non relativistes de spin polarisé (\uparrow et \downarrow) :

$$\begin{cases} [-\vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})]\phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\uparrow\downarrow} \phi_i^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Où :

$\rho^{\uparrow}(\vec{r})$: La densité des électrons de spin \uparrow

$\rho^{\downarrow}(\vec{r})$: La densité des électrons de spin \downarrow

La méthode de Kohn et Sham donne des solutions exactes du problème à N_e électrons en interaction si la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ou la fonctionnelle

universelle $F[\rho(\vec{r})]$ sont connues. Il est donc nécessaire de trouver une expression claire pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

II.8.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité au stade des équations Kohn et Sham est une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction.

Cependant, la DFT n'est toujours pas applicable car le potentiel d'échange-corrélation reste inconnu. Il est nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange et de corrélation qui repose sur une certaine approximation [23,24].

II.8.3.a Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle était proposée par Kohn et Sham dès 1965 [2].

La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$, c'est-à-dire, il considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité.

L'énergie d'échange – corrélation s'exprime pour la LDA comme suit [26] :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.35})$$

Où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange et de corrélation. Elle peut être considérée comme la somme de la contribution d'échange et de corrélation.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.36})$$

$E_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange résultant de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques.

Le potentiel d'échange-corrélation est donné par l'équation suivante :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\delta(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.37})$$

En cas de la polarisation de spin, La LDA conduit à la LSDA (Local Spin Density Approximation) où S est le Spin. La LSDA est importante pour les systèmes magnétiques de spins polarisée (up, down).

La fonctionnelle d'échange et corrélation est donnée par l'équation suivante :

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\uparrow\downarrow}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.38})$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (\text{II.39})$$

$$V_{xc}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.40})$$

La LDA ne donne de bons résultats que pour les systèmes ayant une densité varie lentement, elle donne des résultats plus précis que celle de l'approximation de Hartree-Fock et une approximation ab initio très pratique dans les calculs numériques comparée à celle de Hartree Fock. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir de l'année 1970, plusieurs para- métrisations différentes ont été proposées : Van Barth et Hedin (1972) [27], Janack [28], Vosko et *al* (1980) [29], Hedin et Lundqvist [30] et Perdew et Zunger (1981) [31]. Les résultats les plus précis sont basés sur les simulations de Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [32]. La LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités.

L'expression des énergies d'échange-corrélation doit prendre en compte les variations locales de la densité $\rho(\vec{r})$, d'où le développement de nouvelles méthodes telles que la GGA [33].

II.8.3.b l'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient approximation [34-35-36] est une manière d'améliorer la LSDA en introduisant une combinaison entre les termes locaux et en gradient [37].

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (\text{II.41})$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ représente l'énergie d'échange –corrélation par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme.

En revanche, les paras métrisations utilisés pour la GGA sont différentes, parmi elles celles de Perdew et al (1991-1996) [38] et les version les plus utilisées sont celles de Perdew [39] et Perdew et Wang [40] et Langret et Mehl [41], Huand et Langret [42], Langret et Perdew [43].

L'approximation GGA est connue par ses meilleurs résultats que la LDA. Elle a fait ses preuves, notamment pour les systèmes magnétiques où les fortes variations de densité électronique sont décrites plus correctement [44].

II.8.3.c. Potentiel de Beke et Jonhson modifié mBJ :

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [45] publiée le 3 Juin 2009 par Tran et Blaha dans Physical Review Letters, il s'agit de potentille mBJ (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha [46] a été implémentée dans le code ab initio Wien2k).

Tran et Blaha ont testé le potentiel d'échange et corrélation proposé par Becke et Johnson (BJ), ils ont constaté que le potentiel de corrélation LDA combiné au potentiel (BJ) donne des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel (BJ) et ont obtenu un bon accord avec d'autre approche plus couteuse telles que les fonctionnelle hybrides [47-48].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha s'exprime par

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.42})$$

Avec :

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

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

L'indice σ est la notation de Spin.

Le potentiel de Becke-Roussel (BR) $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange.

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{II.43})$$

Le terme x_{σ} est calculé par : $\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla^2\rho_{\sigma}(r)$ et $t_{\sigma}(r)$, tandis que le terme b_{σ} est déterminé par la relation suivante :

$$b_{\sigma} = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.44})$$

Le paramètre c sera calculé de façon dépendant linéairement de la racine moyenne de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(r)}{\rho(r)}$ [49].

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{v_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.45})$$

Où :

α, β : sont deux paramètres indépendantes obtenue selon un ajustement aux résultats expérimentaux, donc les valeurs sont : $\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$.

V_{cell} : Est le volume de la maille élémentaire.

II.9. Les méthodes de calculs :

II.9.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode des ondes planes augmentées (APW) a été développée par Salter en 1937 dans son article [50]. Cette méthode est défini comme une base pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron et correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

Suivant l'approximation APW la cellule unitaire est divisée en deux régions (Région de cœur et région interstitielle) [50] :

- ✓ La première région est la région de cœur appelé aussi la région de « Muffin Tin » (MT), c'est la forme de décrire le potentiel cristallin et les fonctions d'onde. Cette région a une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α
- ✓ La deuxième région est la région interstitielle située entre les atomes. Le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses et les fonctions de bases sont des ondes planes.

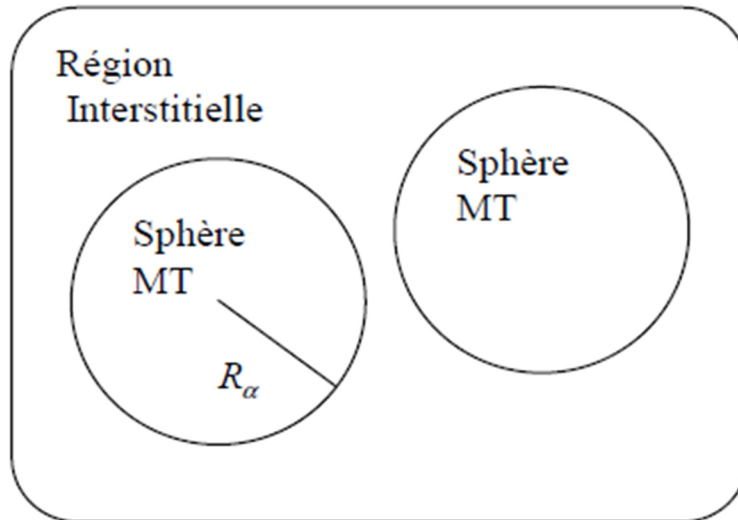


Figure III.1 : Potentiel «Muffin-Tin».

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_l(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

Où :

- R_α : Le rayon de la sphère MT.
- r : Les positions à l'intérieur des sphères α et β .
- Ω : Est le volume de la maille unitaire.
- C_G et A_{lm} : Sont des coefficients du développement.
- $Y_{lm} \cdot G$: Est le vecteur de l'espace réciproque.
- K : Est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ)

La fonction $U_l(r)$ est la solution numérique de l'équation de Schrödinger radial qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} U_l(r) = 0 \quad (\text{II.47})$$

$V(r)$: Le potentiel Muffin-tin et E_l est l'énergie de linéarisation [51].

Les fonctions radiales définies par l'équation (II.47) sont orthogonales à tous les états propres de cœur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère [51] montré par l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.48})$$

Où :

U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Salter [52-53] a justifié l'utilisation de ces fonctions en montrant qu'une onde plane est une solution de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. En revanche, les fonctions radiales sont la solution dans le cas d'un potentiel sphérique avec les valeurs propres. Cette approximation fonctionne très bien pour les matériaux à structures cubiques à faces centrées et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Afin de garantir la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients G_C des ondes planes existantes dans la région interstitielle. On trouvera alors :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_1(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II.49})$$

$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} j_{\frac{1}{2}}(x)$ est la fonction Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère R_{MT} ainsi les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir des coefficients des ondes planes G_C . Les paramètres d'énergie E_l appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

L'équation (II.49) contient le terme $U_1(R_\alpha)$ au dénominateur, par conséquent, il est possible de trouver les valeurs de l'énergie $U_1(R_\alpha)$ qui s'annule à la limite de la sphère, d'où les coefficients A_{lm} divergent. Cela conduira à des difficultés numériques, appelées problème asymptotique. Les calculs deviennent plus fastidieux si les bandes se produisent près de

l'asymptote. Pour résoudre ce problème, certaines modifications ont été apportées à la méthode APW, en particulier les modifications proposées par Koelling [54] et Andersen [55].

II.9.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave) a été développée par Anderson et élaborée par Salter. Constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des propriétés des solides cristallins [56]. Dans cette méthode les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leur dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$.

La fonction U_l est déterminée comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} \dot{U}_l(r) = U_l(r) \quad (\text{II.50})$$

Avec ce développement, la fonction d'onde s'écrit sous la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

Où :

B_{lm} : Est les coefficients qui correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

A_{lm} : Est les coefficients qui correspondent à la fonction $U_l(r)$.

Dans cette méthode les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles (comme dans la méthode APW), mais à l'intérieur de la région des sphères « Muffin-tin » on utilise les ondes planes augmentées linéarisées qui sont mieux adaptées que les fonctions APW.

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [57] par :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.52})$$

Où :

$0((E - E_l)^2)$: est l'erreur quadratique énergétique.

En utilisant cette procédure, la précision n'est pas aussi bonne que la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2, (\varepsilon - E_l)^4$ respectivement. Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie [58]. Dans le cas où ceci est impossible, généralement l'intervalle d'énergie peut être divisé en deux parties, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En générale si $U_l = 0$ à la surface de la sphère, sa dérivé $\dot{U}_l \neq 0$. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera plus.

Takeda et Kubler [59] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW où N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale a son propre paramètre E_{li} pour éviter les erreurs associées à la linéarisation. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , cependant pour $N > 2$ les erreurs peuvent être réduite. Malheureusement, l'utilisation des dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite beaucoup plus de temps de calcul que les méthodes FP-LAPW standard. Singh [60] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

II.9.3 La méthode LAPW avec les orbitales locales (LAPW +LO)

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locale (**L**ocal **O**rbital : elle est dite Local parce que elle est nulle partout sauf dans la sphère MT à laquelle elle est associé) Consiste de modifier les orbitales de sa base en utilisant une troisième classe de fonctions de base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. Le principe est de traiter toutes les bandes d'énergie à partir d'une seule fenêtre d'énergie en définissant l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre les états de cœur confiné dans la sphère « Muffin Tin » et les états de valence hors de la sphère MT, traité par la base LAPW .

Singh [60] a exprimé ces orbitales locales notées "LO" comme une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes, et la dérivée de l'énergie par rapport à l'énergie est l'une de ces fonction :

$$\phi_{LO}(r) = \begin{cases} 0 & , r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{l,1}) + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})]Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha \end{cases} \quad (II.53)$$

Où :

C_{lm} : sont des coefficients possédant la même nature des coefficients A_{lm} et B_{lm} .

Par ailleurs cette modification réduit les erreurs dans les calculs de bande de conduction et de bande de valence.

II.9.4 La méthode APW avec les orbitales locales (APW +LO) :

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Ce problème a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, qui a coûté l'augmentation de la taille de base dû à l'addition des orbitales locales.

En 2000, une approche alternative s'appelle la méthode APW+lo est proposée par Sjösted, Nordström et Singh [61]. Ils ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW. Elle correspond à une base indépendante de l'énergie E_l et a toujours la même taille que celui de la méthode APW.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde.

1. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.54})$$

2. Le deuxième type : des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.55})$$

Pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée. En générale, il est noté d'utiliser la méthode APW+lo pour les états (d, f) les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [62].

Bibliographie de chapitre II

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev .B 136, 864 (1964).
- [2] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. 140, A1113 (1965).
- [3] R. G. Parr .and W. Yang. "Density Functional Theory ", Oxford University Press, (1989).
- [4] David J. Singh and Lars Nordstrom 'plane –Waves, Pseudo Potentials and the LAPW Method (Springer Science), New York, USA (2006).
- [5] Attila Szabo and Neil S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic structure Theory (Mcgraw –Hill, New York, USA (1989).
- [6] E. Schrödinger, *Annalen Der Physik.* 79 (1926) 361.
- [7] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457-484 (1927).
- [8] Maamari Aicha. « La structure électronique des pérovskites défectives en atome d'oxygéné de type MnO_3-X (M=Ba, Sr) : Calcul des premiers-principes » Université d'Oran, 2010/2011.
- [9] R.P.Feynman, N. Metropolis and E.Teller, Phys. Rev .75 ,1561(1949).
- [10] P.A.M.Dirac, Proc .Cambrige Phil. Roy.Soc .26, 376(1930).
- [11] C.F.Von Weizsacker, Z.Phys.96, 431(1935).
- [12] E.Teller, Rev .Mod . Phys.34, 627(1962).
- [13] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87, 457(1927).
- [14] A. Bahnes , « étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers », Mémoire de magister , université d'Oran USTO-MB ,Oran (2014) .
- [15] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89(1928).
- [16] W. Pauli, Phys. Rev. 58, 719 (1940).
- [17] V.Fock , Z.Phys . 61,126,(1930) ;62,795(1930) .
- [18] J. C. Slater. J. C. Phys. Rev. B, 36 : 57, (1930).
- [19] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23,542 (1927).
- [20] E. Fermi. Rend. Accad. Naz. Lincei. 6-602 (1927).
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [22] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical reviews* vol. 140, p. A1133, 1965.
- [23] S. Benotmane , « Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de $SrTiO_3$ », Mémoire de master, Université Tahar Moulay, Saida, (2013).
- [24] A. Aeid, « Etude ab-initio et dynamique moléculaire des propriétés structurales et Thermodynamiques de la calcite et witherite sous hauts pressions », Thèse de doctorat, Université de Lille1, France, (2010).

- [25] Z. Mouissat « Etude des propriétés électroniques des semi-conducteurs ternaires (III-V) », Mémoire Master, Université Mohamed Boudiaf -M'SILA, M'SILA, (2018).
- [26] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by step introduction,(2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7, 2002-2013.
- [27] U. Van Barth and L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [28] J. F. Janak. Phys. Rev. B16, 255 (1977).
- [29] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [30] L. Hedin, B.I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1971).
- [31] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23-5048. (1981)
- [32] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45-566. (1980)
- [33] E. Bruyer, Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et d'hétéro structures $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$, Thèse Doctorat, Université d'Artois, France, (2012).
- [34]: J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [35] : G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B 46, 9829 (1992).
- [36]: A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B 58, 11266 (1998).
- [37]: Rémi Arras, « Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$ », thèse doctorat, université de Toulouse (2010).
- [38] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C.Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671(1992).
- [39] J. P. Perdew in „Electronic Structure of Solids“, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [40]: J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800(1986).
- [41]: D. C. Langreth and M. J. Mehl, Phys. Rev. Lett. 47, 446 (1981).
- [42]: C. D. Huand , D. C. Langreth. Phys. Scr. 32, 391 (1985).
- [43]: D. C. Langreth and J. P. Perdew. Phys. Rev. B21, 5469 (1980).
- [44]: H. Yahi, « Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des Semi-conducteurs magnétiques dilués $d_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$ », Thèse Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, Guelma, (2016).
- [45] Zunger A. & Freeman A. J. *Physical Review B* 16 (6) 2901” (1977).
- [46] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. (2009).
- [47] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria and R. L. Martin, J. Chem. Phys. (2005).
- [48] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G Angyan, J. Chem. Phys. (2006).
- [49] A. Reuss, Z. Angew , Mater .Phys. 9-49 (1929).

- [50] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [51] K. Benguerine, « Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques du ZnMnS et ZnMnSe », thèse de doctorat, Université Djillali-Liabes de Sidi-Belabbes (2008).
- [52] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B7, 1295 (1974).
- [53] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [54] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [55] O.K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060-3083 (1975).
- [56] S. Asme, « Propriétés électroniques, structurales et optiques des pérovskites ternaires (phases de CsGeBr₃) par les méthodes de premiers principes », Mémoire Master, Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent, Ain-Temouchent (2017).
- [57] M. B. Kanoun, "First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems", thèse de doctorat, université de Tlemcen, (2004).
- [58] F. EL HAJ HASSAN, « Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre », Thèse de doctorat, Université de Metz (2000).
- [59] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F5, 661 (1979).
- [60] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [61] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [62] Madsen G. H. K. et al. *Physical Review B* 64 (19). 2001.

Chapitre III :

Résultats & discussions

III.1 Introduction

Les méthodes *ab initio*, qui n'utilisent que les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour résoudre l'équation de Schrödinger, sont devenues les sondes les plus puissantes pour enquêter sur un nombre important de propriétés physiques et chimiques des atomes, des molécules et des solides. Sans oublier de mentionner qu'ils sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

Les fluorures métalliques complexes ont beaucoup impliqué d'intérêt en raison de leurs propriétés magnétiques inhabituelles [1], comportement de l'isolant non magnétiques [2], caractéristiques piézoélectriques [3] et propriétés de photoluminescence [4, 5].

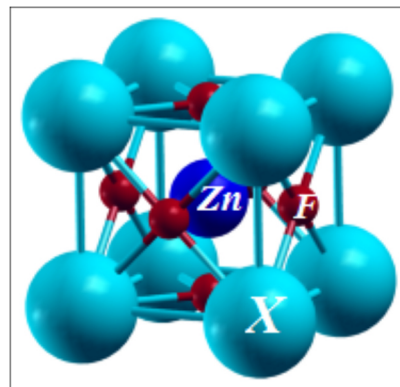


Figure III.1: La structure pérovskite cubique de type $XZnF_3$

Dans ce chapitre, les propriétés structurales, électriques et magnétiques de la pérovskite cubique $AZnF_3$ ($A = Li, K, Rb$) sont examinées en utilisant la méthode de l'onde plane linéairement augmentée (FP-LAPW) intégrale dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les constantes de réseau, le module de compressibilité, les structures de bande électroniques et la densité totale et partielle des états des composés mentionnés ci-dessus sont évalués à l'aide des approximations GGA.

Nous avons effectué des calculs de premier principe, dans le cadre de la DFT implémenté dans le code SIESTA [6], qui permet le calcul auto-cohérent. Les atomes sont représentés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA développée par (Perdew, burk, Ernzerhof) [7].

III.2 Méthodologie

Nos calculs sont basés sur les premiers principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En raison du nombre important d'atomes utilisés dans la cellule primitive, nous avons jugé que le programme de calcul adéquat où un bon compromis entre la précision et la vitesse est mis en œuvre dans le code SIESTA [8,9]. Le code auto-cohérent résout les équations standards de Kohn-Sham (KS). Pour le terme d'échange-corrélation, nous utilisons l'approximation de la densité locale de spin [local spin density approximation (LSDA)], comme paramétrée par Perdew et Zunger [10]. Les électrons de valence ont été décrits par le pseudo-potential à norme conservée de Troullier-Martins [11] sous la forme factorisée de Kleinman-Bylander [12,13].

Les orbitales pseudo-atomiques à portée finie de Sankey et Niklewsky (OAP) [14] sont utilisées comme un ensemble de bases à valence séparé de double zeta avec polarisation (DZP) pour les électrons de valence. Les densités de charge sont représentées sur une maille avec une résolution correspondant à une coupure d'énergie d'onde plane de 250 Ry. L'intégration sur la zone de Brillouin a été échantillonnée par une maille de $20 \times 20 \times 20$ le long de l'axe du tube selon la méthode de Monkhorst-pack [15], qui correspond à 11k points ont été utilisés dans l'énergie totale.

III.3. Le code Siesta :

Le terme SIESTA (acronyme de Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms) [16-19] est basé sur la DFT (la théorie de la fonctionnelle de la densité) combinée avec l'approximation des Pseudo potentiels. Elle été développé par un groupe des chercheurs espagnols au début de l'année 1995 (E.Artacho, P.Ordejou, D.Sanchez Portal et J.M.Soler) [16-19].

Le Code SIESTA désigne à la fois une méthode, et son implémentation numérique pour calculer la structure électronique et de dynamique moléculaire ab-initio. Pour traiter l'échange de corrélation entre les électrons, il utilise deux approximations, une approximation de densité locale (LDA- LSDA) et une approximation de gradient généralisée (GGA) ; tout en prenant en compte la polarisation du spin. Pour la base de projection, ce code utilise une combinaison linéaire des Orbitales atomique (LCAO). Afin de calculer le potentiel de Hartree et les potentiels d'échange corrélation, il projette les fonctions d'ondes électroniques et la densité sur une grille de l'espace réel.

Les fonctions de bases ainsi obtenues appelées orbitales atomiques numériques NAO (*Numerical Atomic Orbitals*). Celles-ci sont formées par le produit d'une fonction radiale numérique et d'une harmonique sphérique.

La résolution des équations de Kohn-Sham est rendue possible, soit par la méthode de diagonalisation standard N^3 de l'Hamiltonien, soit par une approche plus locale dite méthode d'ordre N.

III.3.1. Description du code SIESTA

C'est un code basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée celle des pseudo-potentiels très facile à utiliser et très efficace ce code est caractérisé par :

- Il emploie la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec un potentiel d'échange et de corrélation modélisé soit dans l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA).
- Il utilise des pseudo-potentiels sous la forme (Kleinman-Bylander) entièrement non local.
- L'ensemble de base est une combinaison linéaire très générale et flexible des orbitales atomiques.
- SIESTA est écrit en Fortran 90 en particulier, la mémoire est assignée dynamiquement, tellement il n'est pas nécessaire de recompiler le programme quand la taille de problème change [6]. Ce code permet de calculer généralement :

- les propriétés structurales.
- les propriétés électroniques et magnétiques.
- les propriétés optiques.
- l'énergie totale est partielle.
- les forces atomiques.
- les tenseurs des contraintes.
- le moment dipolaire électrique.
- la densité électronique.
- constante de la température de dynamique moléculaire.
- les populations atomiques, orbitales et l'énergie de Mulliken.

III.3.2. Exécution Du Programme

Le code SIESTA est un programme écrit dans un système de fichiers compatible avec le système d'exploitation LINUX. Après avoir compilé le programme SIESTA afin de le rendre lisible et exécutable, ce programme sera prêt pour exécuter des calculs. L'utilisateur est invité, donc, à introduire des données nécessaires sur deux fichiers différents :

- Le fichier d'entrée FDF.
- Le fichier de pseudo potentiel de chaque espèce atomique présent dans le calcul [6].

Après une exécution réussite du programme, l'utilisateur devrait avoir les fichiers suivants dans son dossier de calcul

- out.fdf (contient toutes les données utilisées, explicites ou transférées)
- perovskite.ion (informations complètes sur la base et des projecteurs.
- perovskite.XV (contient les positions et les vitesses finales).
- perovskite.DM (contient la matrice de densité pour permettre un lancement).
- perovskite.ANI (contient les coordonnées de chaque étape).
- graphène.FA (contient les forces qui agissant sur les atomes).
- perovskite.EIG (contient les valeurs propres du l'Hamiltonien de Khon-Sham).
- perovskite.out (le fichier des résultats).

Après avoir calculé les paramètres de convergence tels que le rayon de coupure et le nombre de points k, nous avons injecté ces paramètres dans le fichier d'entrée pour calculer les propriétés des pérovskites $AZnF_3$ (A=Li, K, Rb).

III.4. Résultats et discussion :

III.4.1. Propriétés structurales :

Dans un calcul ab-initio, la détermination des propriétés structurales est une première étape très importante pour avoir plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier, et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques (électroniques, mécaniques,...).

La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [20] donnée par :

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

avec E : énergie totale, E_0 : énergie de l'état fondamental, B : module de compression, B' : dérivée première du module de compression, V : volume de la maille et V_0 : volume initial de la maille. Le module de compression est déterminé par l'équation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots \dots \dots (III.2)$$

Dans les figures III.2, III.3 et III.4, ci-dessous nous avons représenté la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour les composés $KZnF_3$, $LiZnF_3$ et $RbZnF_3$, par l'utilisation de la GGA-PBE comme potentiel d'échange et de corrélation. Dans le tableau III.1 nous regroupons nos valeurs obtenues comparées aux valeurs expérimentales et celles issues de la littérature. Sur les figures III.5, III.6 et III.7 nous avons représenté les différentes structures et cellules élémentaires des composés $KZnF_3$, $LiZnF_3$ et $RbZnF_3$ générées.

Notons ici l'absence des résultats expérimentaux antérieurs pour le composé $LiZnF_3$. Dans le domaine de la prédiction théorique, un résultat est dit bon, lorsqu'il est en bon accord avec l'expérience par une différence de quelques pourcent pour le volume d'équilibre et d'une dizaine de pourcent pour le module de compressibilité.

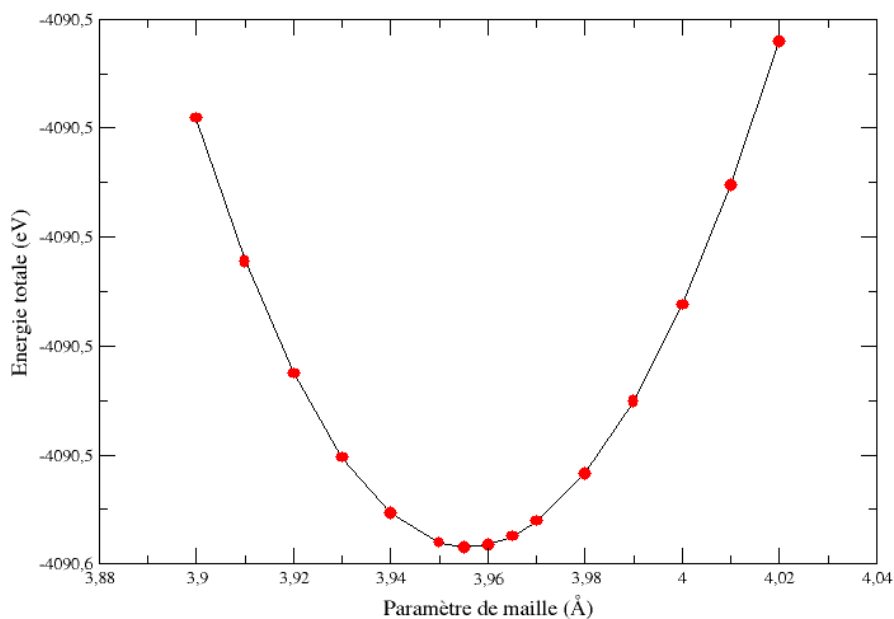


Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille du composé LiZnF₃

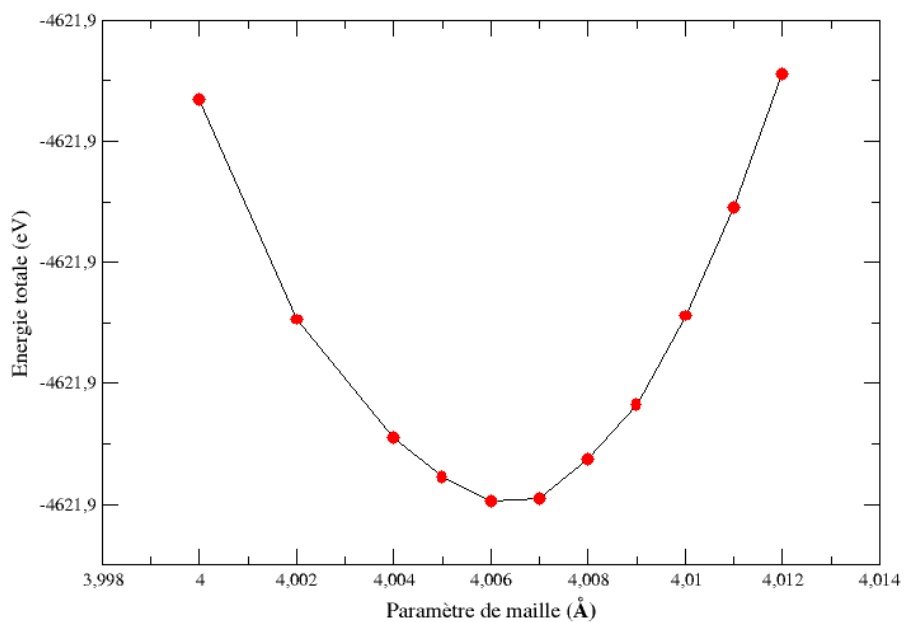


Figure III.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé KZnF₃

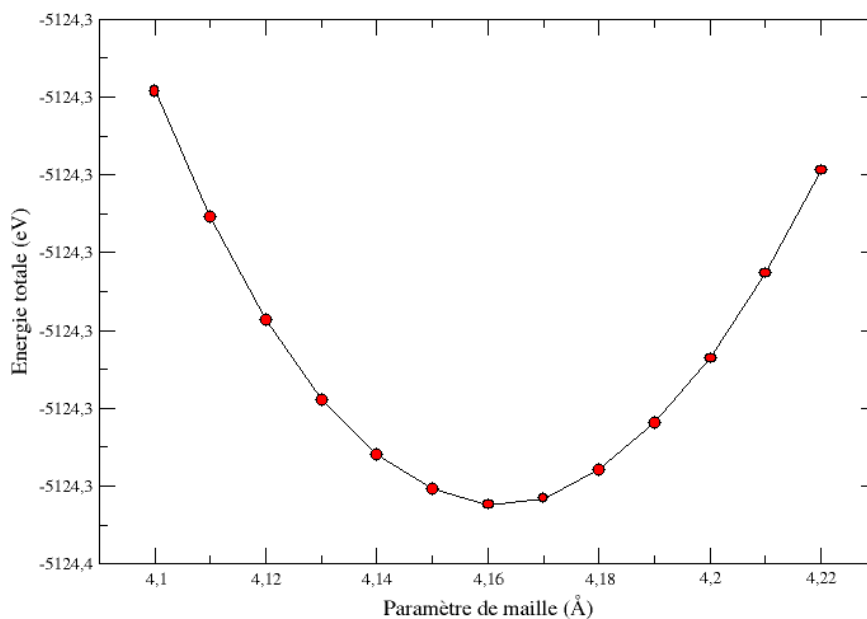


Figure III.4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $RbZnF_3$

	GGA-PBE
<i>LiZnF₃</i>	
$a(\text{Å})$	3.955
B(GPa)	72.7
<i>KZnF₃</i>	
$a(\text{Å})$	4.006
B(GPa)	75.82
<i>RbZnF₃</i>	
$a(\text{Å})$	4.16
B(GPa)	62.3

Table III.1: Paramètre du réseau a , module de compressibilité B , en utilisant l'approximation GGA-PBE pour les matériaux $LiZnF_3$, $KZnF_3$ et $RbZnF_3$

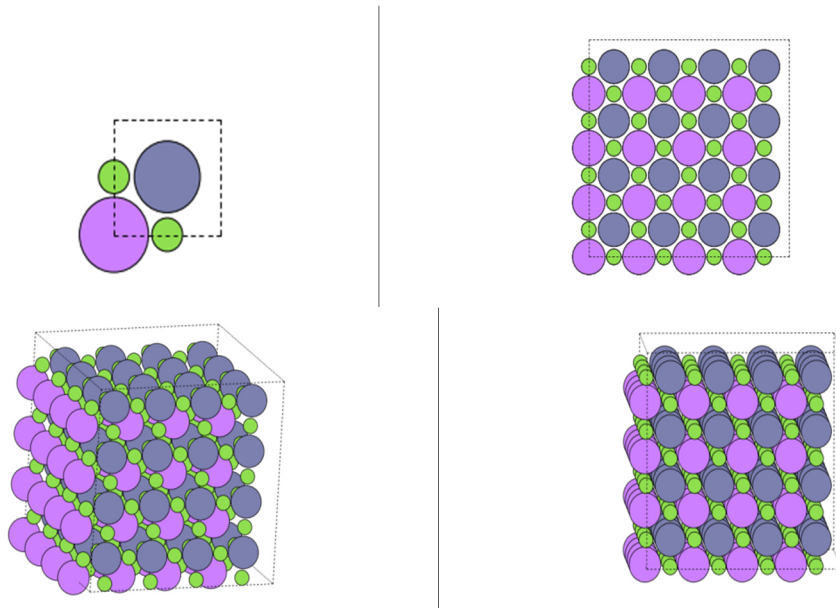


Figure III.5 : Cellule élémentaire et la structure cristalline de $LiZnF_3$

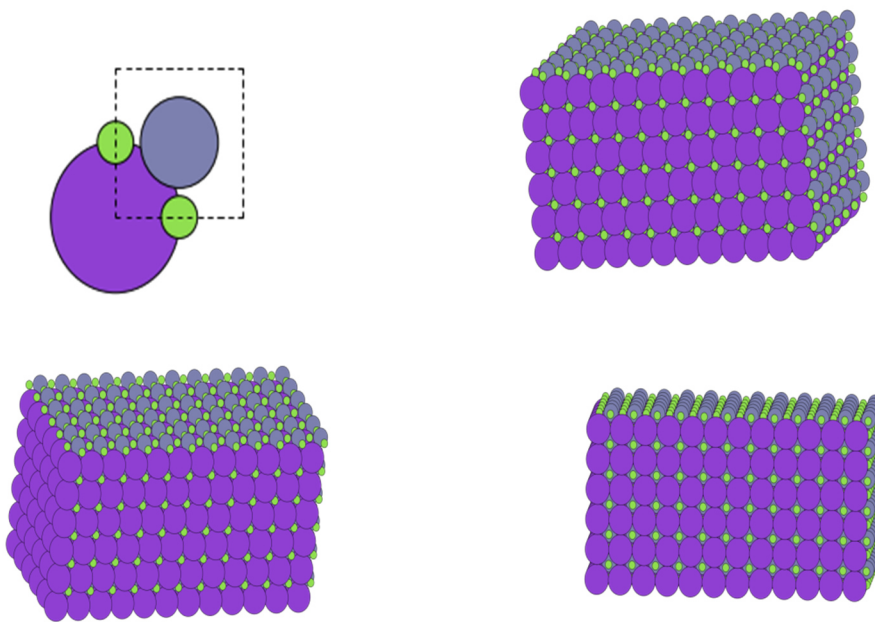


Figure III.6 : Cellule élémentaire et la structure cristalline de $KZnF_3$

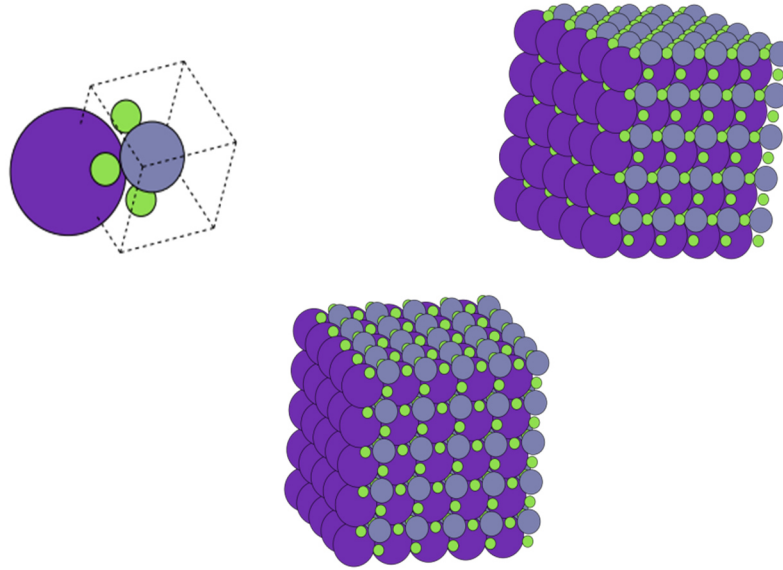


Figure III.7 : Cellule élémentaire et la structure cristalline de $RbZnF_3$

III.4.2. Propriétés électroniques

Il est important de connaître les propriétés électroniques des matériaux, car elles permettent l'analyse et la compréhension de la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments constituant ces matériaux pour une exploitation optimale.

Dans cette section, nous portons notre attention sur l'étude des propriétés électroniques des composés $KZnF_3$, $LiZnF_3$ et $RbZnF_3$ via le calcul de la structure des bandes d'énergie, la densité d'états totales et partielles.

1) Structure de bandes

L'étude des structures des bandes permet de distinguer entre les différents états électroniques des solides (isolant, conducteur, semi-conducteur, semi-métal et demi-métal) en analysant la répartition des bandes du haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction ainsi que la position du niveau de Fermi.

Dans un cristal, une bande d'énergie électronique résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti-liantes forment la bande de conduction. Ces deux sont séparées par une bande d'énergie interdite dite « gap » de largeur E_g . Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. La structure de bandes est essentielle pour l'étude des propriétés électroniques. Suivant son degré de remplissage dans l'état fondamental, les cristaux sont classifiés en métaux, semi-conducteurs

et isolants f. Dans les semi-conducteurs on peut distinguer deux types de gap : *gap direct* si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même vecteur k , et *gap indirect* si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur des vecteurs k différents.

Les paramètres de réseau d'équilibre sont adaptés pour déterminer les structures de bande de pérovskite cubique $AZnF_3$ ($A = \text{Li, K, Rb}$).

Les structures de la bande d'énergie pour les spins majoritaires et minoritaires, calculées dans des directions de haute symétrie de la zone Brillouin, sont données aux figures III.8, III.9 et III.10. Le zéro de l'énergie est sélectionné pour correspondre au niveau de Fermi.

Les trois structures de bande d'énergie calculées des composés cubiques LiZnF_3 , KZnF_3 et RZnF_3 le long de certaines lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin dans l'approximation GGA-PBE, sont représentées sur Pour un intervalle énergétique de (-30 eV à +30 eV). L'énergie nulle est choisie pour coïncider avec le niveau de Fermi.

Le maximum de la bande de valence (VBM) se produit au point R dans la BZ, alors que le minimum de bande de la conduction (CBM) est au point $\Gamma[(000)]$ dans la BZ, ce qui prouve que pérovskite cubique $AZnF_3$ ($A = \text{Li, K, Rb}$) présentent des gaps indirects $R \rightarrow \Gamma$ égaux à 3.26, 3.62 et 3.66 eV respectivement avec une valeur très élevée dans les électrons de spin de minorité.

Enfin, les valeurs de bande interdite sont les paramètres les plus importants pour un certain nombre d'applications des systèmes de type pérovskite.

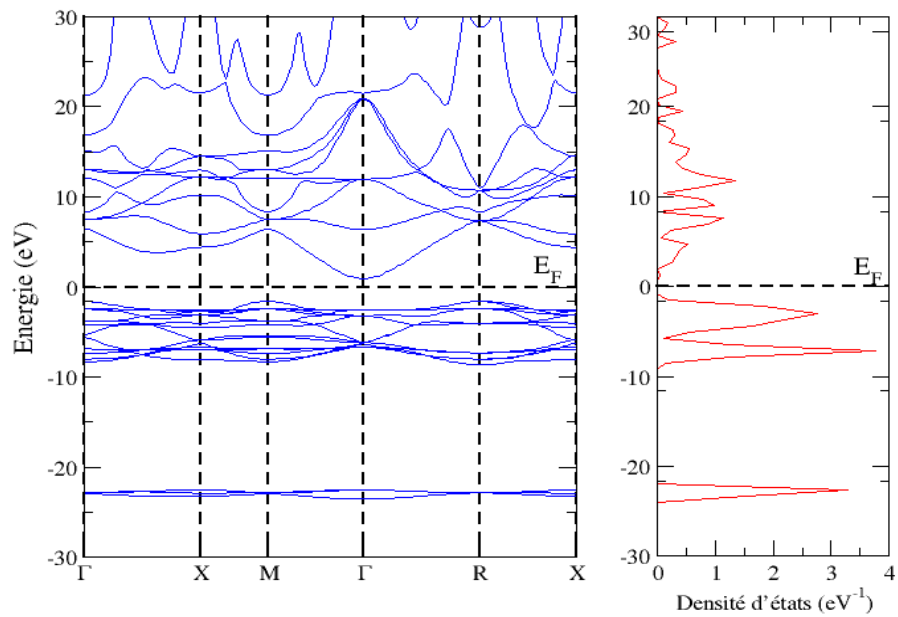


Figure III.8 : Structure de bande électronique et DOS total de pérovskite cubique

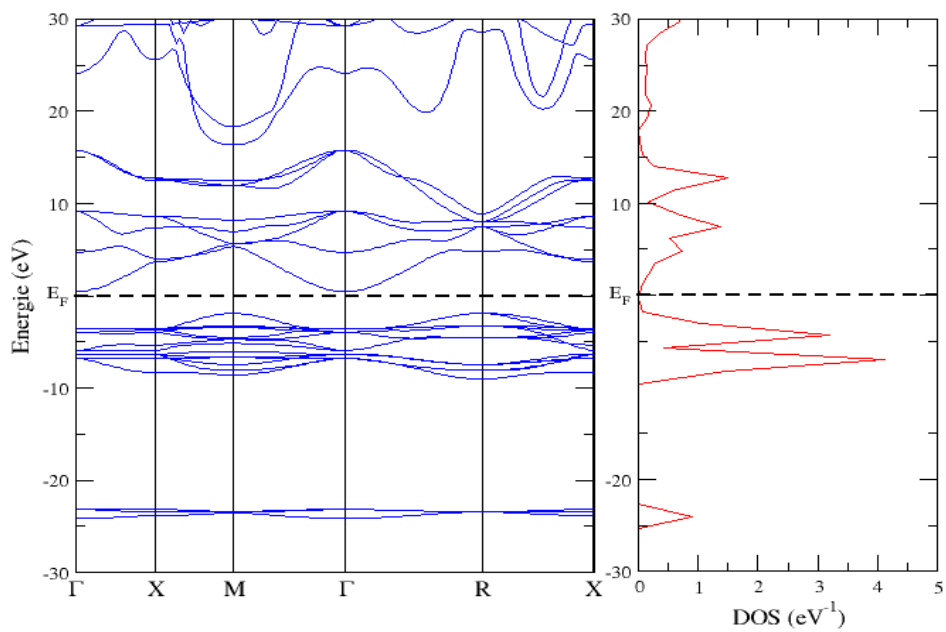


Figure III.9 : Structure de bande électronique et DOS total de pérovskite cubique

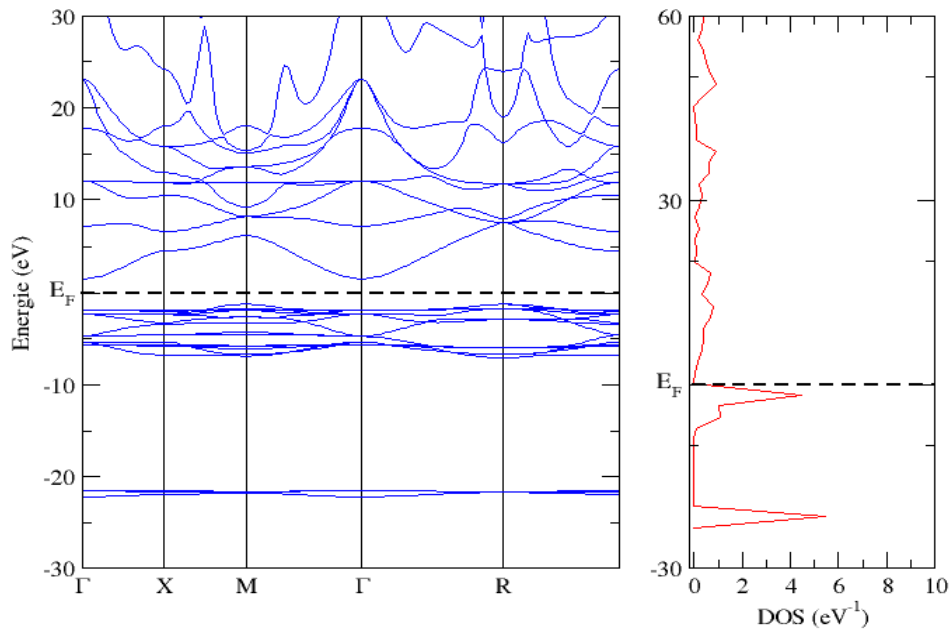


Figure III.10 : structure de bande électronique et DOS total de pérovskite cubique LiZnF₃

b) Densités d'états :

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes. Elle représente le nombre d'états quantiques compris entre E et $E+dE$. On peut la considérer comme un moyen de déchiffrement. L'analyse de cette propriété physique permet de comprendre la constitution des bandes et l'origine de plusieurs comportements électroniques. La détermination des spectres de densité d'états totale et partielle nous permet de :

- Mieux comprendre la structure de bande.
- Connaître la nature et les états responsables des liaisons.
- Connaître le type d'hybridation.
- Déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

L'intervalle d'énergie choisi se focalise sur le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction car cette région est responsable de la majorité des propriétés physiques des matériaux (liaison, transition électronique, gap d'énergie, etc.).

Pour mieux comprendre la structure électronique, nous avons représenté sur la Fig. III.11 et III.12, la densité d'états atomique partiel et total (PDOS et TDOS) pour $KZnF_3$ en

utilisant l'approximation GGA-PBE. Du PDOS partiel nous sommes capables d'identifier le caractère de moment cinétique de différentes structures.

En partant du côté de l'énergie la plus faible, la structure localisée électronique profonde centrée autour $-24,0$ eV en dessous du niveau de Fermi provient principalement des États fluorites $2s$.

La bande de valence supérieure est divisé en deux sous-bandes. La sous-bande d'énergie le plus bas située entre $-12,0$ et $-8,0$ eV est principalement due aux états $Zn-d$ avec une contribution significative des états $F-p$. La sous-bande d'énergie supérieure la plus proche au niveau de Fermi est due à des contributions presque égales des états $K-p$, $K-s$ et $F-p$ avec une contribution significative des états $F-p$.

La partie inférieure de la bandes du conduction située entre $-2,0$ et 15 eV est un mélange des états $K-s+p$ et $Zn-p$ avec une petite contribution à partir des états $Zn-s$ et $F-p$. La partie supérieure de la bande conduction sont principalement des états $K-s+p$. De la densité partielle des états on voit qu'il existe une forte hybridation entre États $Zn-s$ et $F-p$, ce qui suggère un caractère plus covalent de la liaison $Zn-F$.

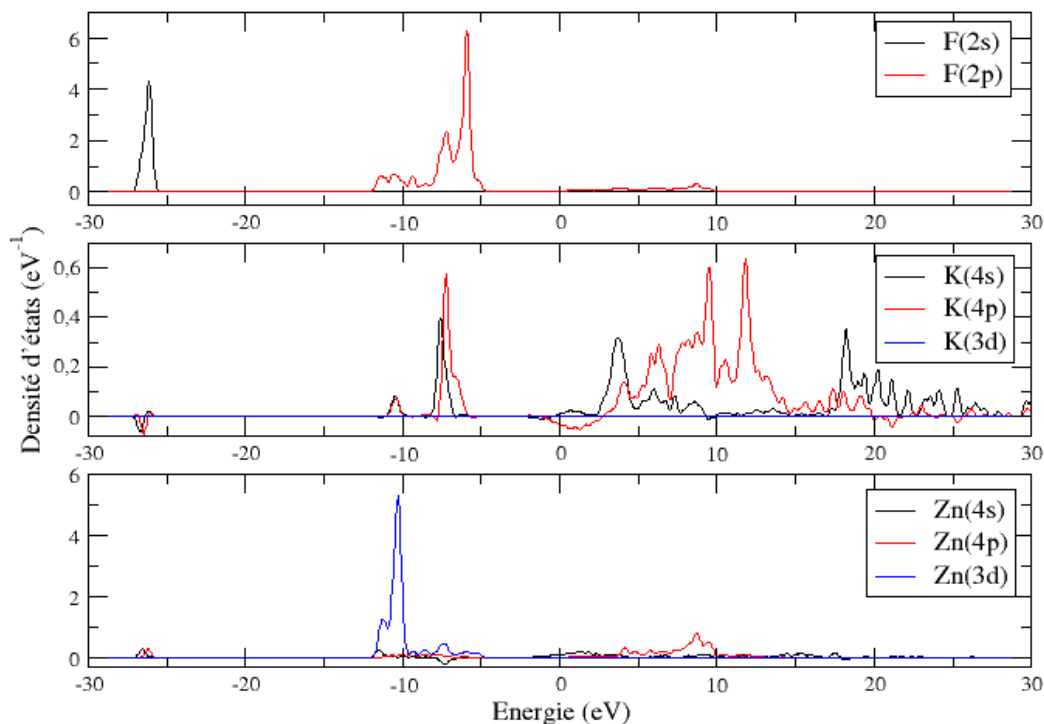


Figure III.11 : La densité des états partielle de pérovskite cubique $KZnF_3$

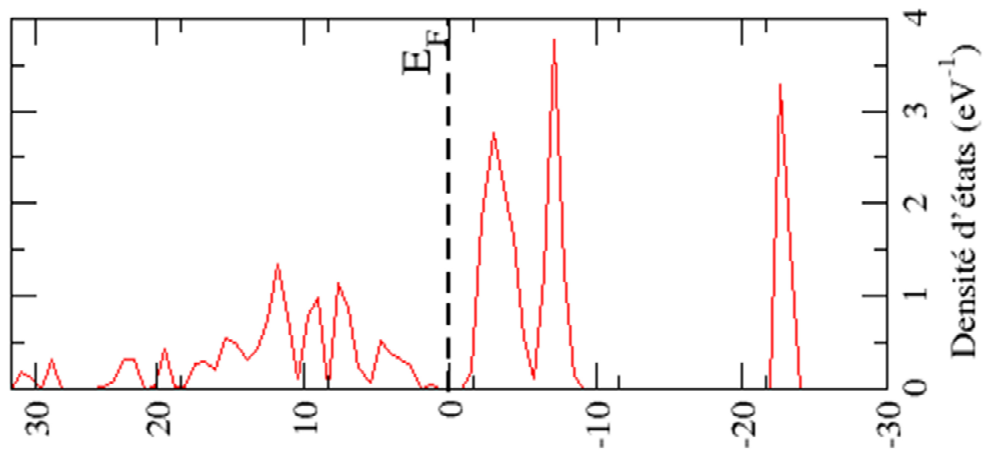


Figure III.12 : La densité des états totale de pérovskite cubique $KZnF_3$

Sur les figure III.13 et III.14, nous avons représenté la densité d'états atomique partiel et total (PDOS et TDOS) pour $LiZnF_3$ en utilisant l'approximation GGA-PBE.

En partant du côté de l'énergie la plus faible, la structure localisée électronique profonde centrée autour -24,0 eV en dessous du niveau de Fermi provient principalement des États fluorites 2s.

La bande de valence supérieure est divisé en trois sous-bandes. La sous-bande d'énergie le plus basse située entre -8,0 et -6,0 eV est principalement due aux états F-p, Zn-d avec une contribution significative des états Zn-d. La sous-bande d'énergie supérieure la plus proche au niveau de Fermi est due à des contributions des états Zn-d, Li-s+p et F-p avec une contribution significative des états F-p.

La partie inférieure de la bandes du conduction située entre 5,02 et 9,29 eV est un mélange des états Li-s+p et Zn-p avec une petite contribution à partir des états Zn-s et F-p. La partie supérieure de la bande conduction sont principalement des états K-s+p. De la densité partielle des états on voit qu'il existe une forte hybridation entre États Zn-s+p et Li-s, ce qui suggère un caractère plus covalent de la liaison Li-F.

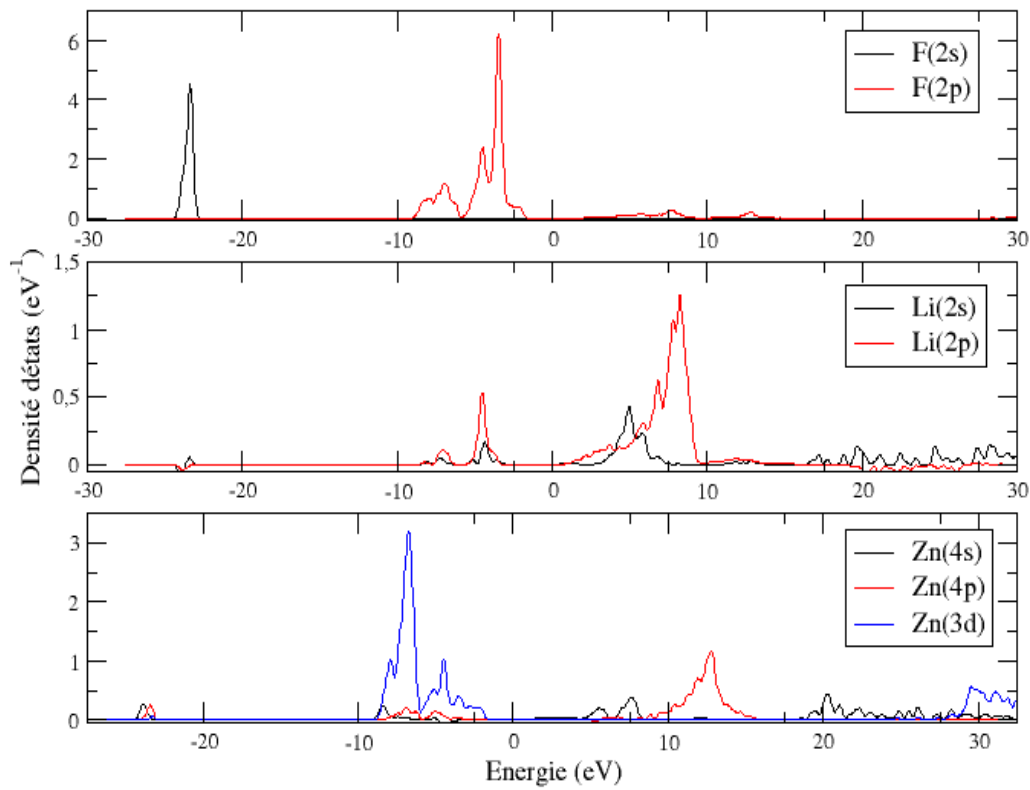


Figure III.13 : La densité des états partielle de pérovskite cubique $LiZnF_3$

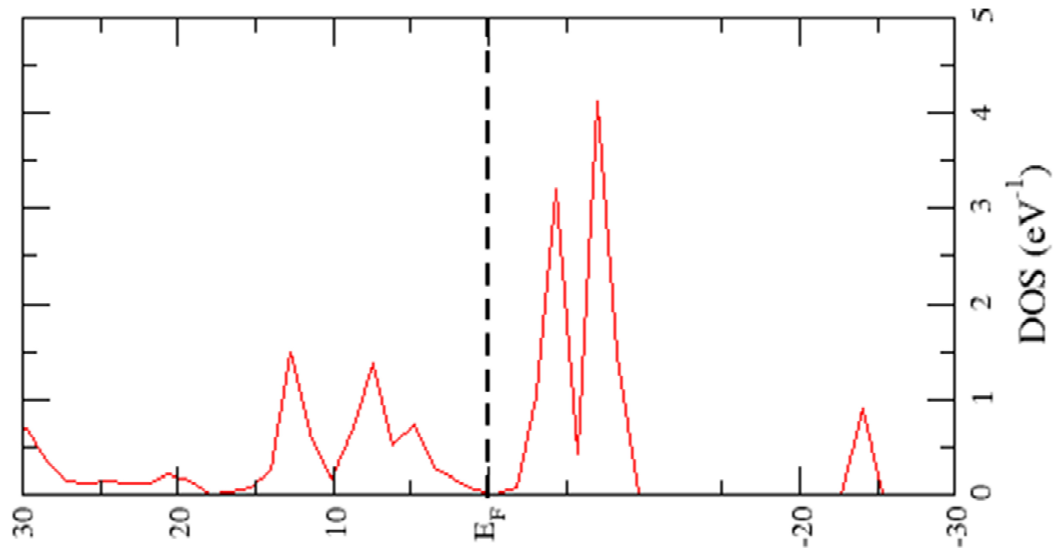


Figure III.14 La densité des états totale de pérovskite cubique $LiZnF_3$

Sur les figure.III.15 et III.16, nous avons représenté la densité d'états atomique partiel et total (PDOS et TDOS) pour $LiZnF_3$ en utilisant l'approximation GGA-PBE.

En partant du côté de l'énergie la plus faible, la structure localisée électronique profonde centrée autour $-24,0$ eV en dessous du niveau de Fermi provient principalement des États fluorites 2s.

La bande de valence supérieure est divisé en trois sous-bandes. La sous-bande d'énergie le plus basse située entre $-8,0$ et $-6,0$ eV est principalement due aux états F-p, Zn-d avec une contribution significative des états Zn-d. La sous-bande d'énergie supérieure la plus proche au niveau de Fermi est due à des contributions des états Zn-d, Li-s+p et F-p avec une contribution significative des états F-p.

La partie inférieure de la bandes du conduction située entre $5,02$ et $9,29$ eV est un mélange des états Li-s+p et Zn-p avec une petite contribution à partir des états Zn-s et F-p. La partie supérieure de la bande conduction sont principalement des états K-s+p. De la densité partielle des états on voit qu'il existe une forte hybridation entre États Zn-s+p et Li-s, ce qui suggère un caractère plus covalent de la liaison Li-F.

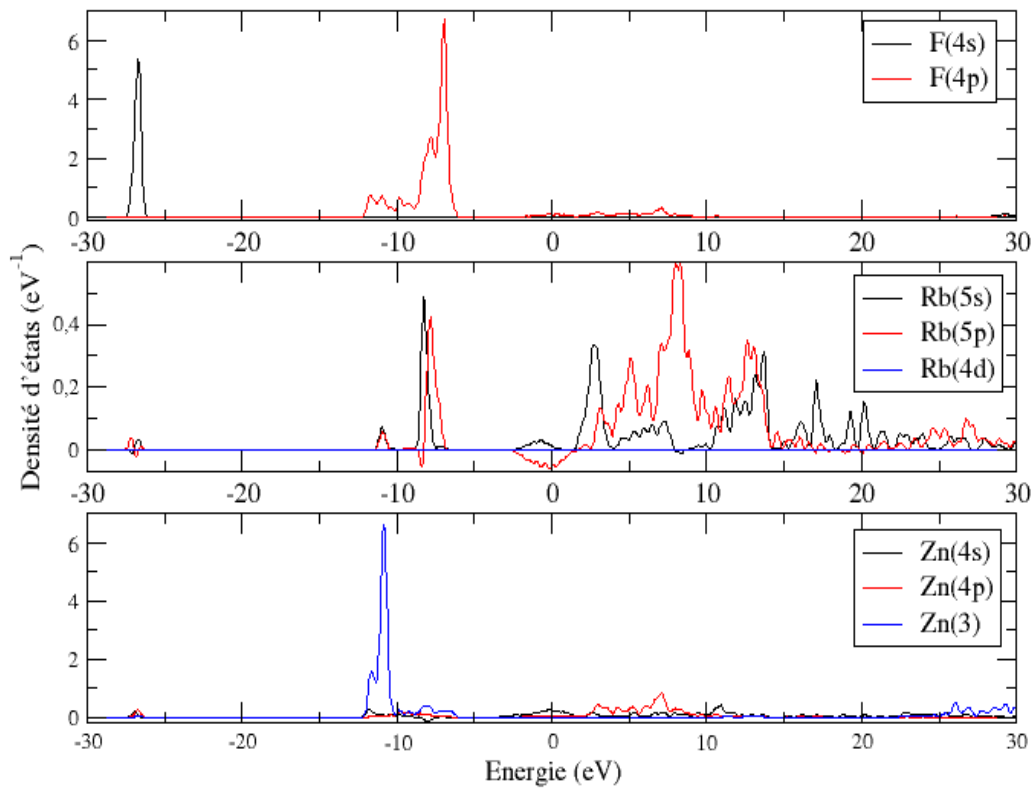


Figure III.15 La densité des états partielle de pérovskite cubique $RbZnF_3$

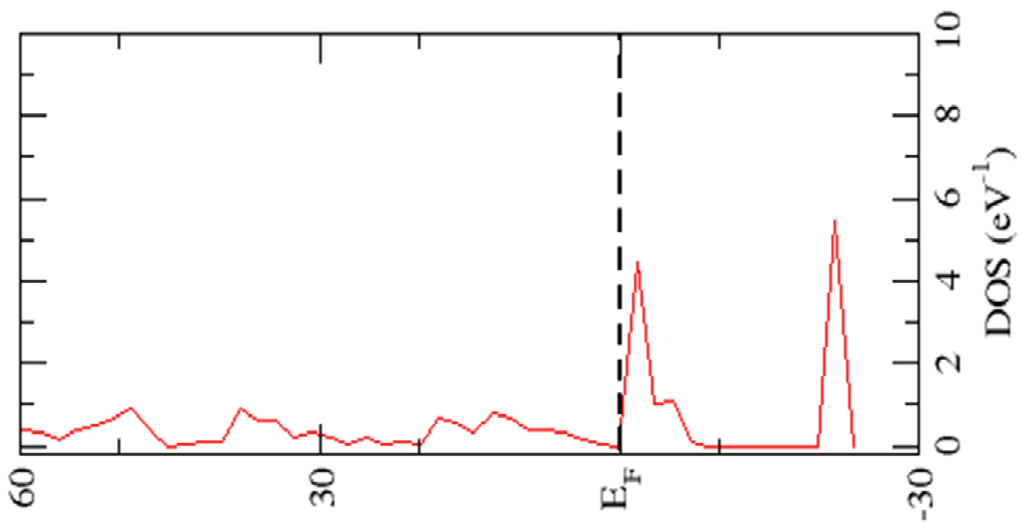


Figure III.16 : La densité des états totale de pérovskite cubique $RbZnF_3$

Conclusion

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs ab initio sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des pérovskites $AZnF_3$ ($A = \text{Li, K, Rb}$) cubique en utilisant la méthode FP-LAPW. Les plus les résultats pertinents sont résumés comme suit :

- Pour les paramètres de réseau d'équilibre, les résultats obtenus par la fonctionnelle GGA-PBE sont très proches des valeurs expérimentales, ce qui montre l'importance et l'accord avec ce qui est connu pour cette fonctionnelle dans la prédiction de ces paramètres dans les matériaux solides.
- Les structures de bandes qui sont obtenues par GGA-PBE, pour ces trois composés $AZnF_3$ ($A = \text{Li, K, Rb}$), le minima de la bande de conduction et le maxima de la bande de valence se situent au point de symétrie R. Par conséquent, ces pérovskites au Zn à base de fluor à la phase cubique ont un gap indirect dans la direction $R - \Gamma$ avec les valeurs 3.26, 3.62 et 3.66 eV pour $AZnF_3$ ($A = \text{Li, K, Rb}$) respectivement.
- La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes. On peut la considérer comme un moyen de déchiffrement. Pour la densité d'états, on a indiqué les contributions des états de chaque partie des bandes. Elles indiquent le caractère ionique qui est prédominant dans les liaisons chimique entre les atomes (Lithium, Potassium, Rubidium) et le Fluor et une nature covalente entre les atomes de Fluor et de Zinc.
- La largeur de la bande interdite est peu différente, et elle diminue par rapport au nombre des électrons. Le haut de la bande de valence est dû essentiellement aux états p d'halogène (F, Cl, Br, I). Le bas de la bande de conduction résulte principalement des états s de l'atome A ($A = \text{K, Rb et Li}$) faiblement mélangé avec les états p de Zn. l'hybridation s-p indique la présence d'une liaison covalente entre Zn-F. L'absence de la contribution du cation A ($A = \text{K, Rb et Li}$), révèle un aspect ionique de la liaison A-F.
- le moment magnétique trois composés $AZnF_3$ ($A = \text{Li, K, Rb}$) par atome est nul donc les trois structure sont non magnétiques.

Bibliographie

- [1]. A.H. Cooke, D.A. Jones, J.F.A. Silva, M.R. Weils, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **8**, 4083 (1975)
- [2]. R.A. Hcaton, C. Lin, *Phys. Rev. B* **25**, 3538 (1982)
- [3]. M. Eibschutz, H.J. Guggenheim, *Solid State Commun.* **6**, 737 (1968)
- [4]. D.K. Sardar, W.A. Sibley, R. Aicala, *J. Lumin.* **27**, 401 (1982)
- [5]. A. Gektin, I. Krasovitskaya, N. Shiran, *J. Lumin.* **72**, 664 (1997)
- [7]. G. Dominiak-Dzik, I. Sokolska, S. Golab, M. Baluka, *J. Alloys Compd.* **300**, 254 (2000)
- [6]-E.Aetacho,J.D.Gale,A.Garcia, J.Junquera,p.Ordejon, D.S'anchez portal et J.M.Soler, SIESTA (3.0- rc2), Fundacion on General universidad Autonoma De Madrid.
- [8] A. L. Elías, J. A. Rodríguez-Manzo, M. R. McCartney, D. Golberg, A. Zamudio, S. E. Baltazar, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, L. Gu, C. C. Tang, D. J. Smith, Y. Bando, H. Terrones, and M. Terrones, *Nano Lett.*, 2005, 5 (3), pp 467–472.
- [9] Chao Gao, Wenwen Li, Hisao Morimoto, Yutaka Nagaoka and Toru Maekawa *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 (14), pp 7213–7220
- [10] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., and Jorio, A., 2004, “Unusual Properties and Structure of Carbon-Nanotubes,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, 34, pp. 247–278.
- [11] Ajayan, P. M., Ebbesen, T. W., Ichihashi, T., Iijima, S., Tanigaki, K., and Hiura, H., 1993, *Nature (London)*, 362(6420), pp. 522–525.
- [12] Ajayan, P. M., and Iijima, S., 1993, *Nature (London)*, 361(6410), pp. 333–334.
- [13] _4_ Bao, J. C., Tie, C., Xu, Z., Suo, Z. Y., Zhou, Q. F., and Hong, J. M., 2002, *Adv. Mater.*, 14(20), p. 1483.
- [14] Lafdi, K., Chin, A., Ali, N., and Despres, J. F., 1996, *J. Appl. Phys.*, 79_8_, pp. 6007–6009.
- [15] Liu, S. W., Zhu, J. J., Mastai, Y., Felner, I., and Gedanken, A., 2000, *Chem. Mater.*, 12(8), pp. 2205–2211.
- [16] P. Ordejón, E.Artacho, and J. M. Soler. *Phys. Rev. B*, 53(16) :R10441–R10444 (Pages 38 et 42.) (1996).

[17] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, and J. M. Soler. *J. Phys.: Cond. Mat.*, 8(21) :3859–3880 (Pages 38 et 42.) (1996).

[18] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and Sánchez-Portal D. *J. Phys.: Cond. Mat.*, 14(11) :2745–2779 (Pages 38, 42 et 192) (2002).

[19] P. Ordejon, *Comp. Mat Science* 12 ,157 (1998).

[20] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.*77, 3865 (1996).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques, optiques et dynamiques de la matière sans connaissances expérimentales a priori des systèmes étudiés.

Un exemple bien connu des différentes études effectuées, depuis les années cinquante jusqu'à nos jours, porte sur l'étude des matériaux de type pérovskite et leurs propriétés. La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural.

Les pérovskites, en général, sont très utilisés dans l'électronique moderne, pour leur ferroélectricités, leurs semi conductivités, leurs activités catalytiques et leurs thermoélectricités. Ces propriétés présentent de nombreuses applications technologiques dont les sondes à oxygène à haute températures, les mémoires à accès sélectives dynamiques, les matériaux piézoélectriques, les déclencheurs.

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états), et magnétiques des composées $AZnF_3$ ($A = Li, K, Rb$) en utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la DFT implémentée dans le code SIESTA, en appliquant l'approximation GGA-PBE pour décrire l'énergie d'échange-corrélation.

Ce travail nous permet d'aboutir aux résultats suivants :

- Pour les paramètres de réseau d'équilibre, les résultats obtenus par la fonctionnelle GGA-PBE sont très proches des valeurs expérimentales, ce qui montre l'importance et l'accord avec ce qui est connu pour cette fonctionnelle dans la prédiction de ces paramètres dans les matériaux solides.
- Les structures de bandes qui sont obtenues par GGA-PBE, pour ces trois composés $AZnF_3$ ($A = Li, K, Rb$), le minima de la bande de conduction et le maxima de la bande de valence se situent au point de symétrie R. Par conséquent, ces pérovskites au Zn à base de fluor à la phase cubique ont un gap indirect dans la direction $R - \Gamma$ avec les valeurs 3.26, 3.62 et 3.66 eV pour $AZnF_3$ ($A = Li, K, Rb$) respectivement.

- La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes. On peut la considérer comme un moyen de déchiffrement. Pour la densité d'états, on a indiqué les contributions des états de chaque partie des bandes. Elles indiquent le caractère ionique qui est prédominant dans les liaisons chimiques entre les atomes (Lithium, Potassium, Rubidium) et le Fluor et une nature covalente entre les atomes de Fluor et de Zinc.
- La largeur de la bande interdite est peu différente, et elle diminue par rapport au nombre des électrons. Le haut de la bande de valence est dû essentiellement aux états p d'halogène (F, Cl, Br, I). Le bas de la bande de conduction résulte principalement des états s de l'atome A (A=K, Rb et Li) faiblement mélangé avec les états p de Zn. L'hybridation s-p indique la présence d'une liaison covalente entre Zn-F. L'absence de la contribution du cation A (A=K, Rb et Li), révèle un aspect ionique de la liaison A-F.
- le moment magnétique des trois composés $AZnF_3$ (A= Li, K, Rb) par atome est nul donc les trois structures sont non magnétiques.

Résumé:

Les simulations quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques, optiques et dynamiques de la matière sans connaissances expérimentales a priori des systèmes étudiés. Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, optoélectroniques, magnétiques, des trois pérovskites $KZnF_3$, $RbZnF_3$ et $LiZnF_3$ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code SIESTA.

Les résultats de nos calculs DFT (FP-LAPW) avec les données expérimentales sont en très bon accord. Le calcul de la structure de bande et du DOS ont montré le caractère métallique des trois pérovskites $KZnF_3$, $RbZnF_3$ et $LiZnF_3$ et l'existence du caractère covalent-ionique ainsi que le caractère non magnétique de ces composés puisque le moment magnétique par atome est nul.

Abstract :

Quantum simulations now make it possible to explore the structural, electronic, optical and dynamic properties of matter without a priori experimental knowledge of the systems studied. In this work we studied the structural, optoelectronic and magnetic properties of the three perovskites $KZnF_3$, $RbZnF_3$ and $LiZnF_3$ using the linearized augmented plane wave method with a total potential (FP-LAPW) within the framework of the functional theory of the density (DFT) implemented in the SIESTA code.

The results of our DFT calculations (FP-LAPW) with the experimental data are in very good agreement. The calculation of the band structure and the DOS showed the metallic character of the three perovskites $KZnF_3$, $RbZnF_3$ and $LiZnF_3$ and the existence of the covalent-ionic character as well as the non-magnetic character of these compounds since the magnetic moment per atom is zero.

ملخص

تتيح عمليات المحاكاة الكمية الآن استكشاف الخصائص الهيكلية والإلكترونية والضوئية والديناميكية للمادة دون معرفة تجريبية مسبقة للأنظمة المدروسة. في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والضوئية والمغناطيسية لثلاثة من البيروفسكايت $KZnF_3$ و $RbZnF_3$ و $LiZnF_3$ باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية ذات الإمكانات الكاملة (FP-LAPW) في إطار النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) المطبقة في كود SIESTA. نتائج حسابات DFT الخاصة بنا (FP-LAPW) مع البيانات التجريبية في توافق جيد جدًا. أظهر حساب بنية النطاق و DOS الطابع المعدني للبيروفسكايت الثلاثة $KZnF_3$ و $RbZnF_3$ و $LiZnF_3$ ووجود الطابع الأيوني التساهمي بالإضافة إلى الطابع غير المغناطيسي لهذه المركبات لأن اللحظة المغناطيسية لكل ذرة تساوي صفرًا.