



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ IBN-KHALDOUN - TIARET-

FACULTÉ DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

ANNEXE SOUGUEUR

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : PHYSIQUE

Spécialité : Physique Energétique & Energies Renouvelables

Par :

M^{lle} Houari Fatima Zohra

THÈME

**Les propriétés structurales et optoélectroniques
des Fluoro-Pérovskites CaLiF_3 et BaLiF_3 : Etude basée
sur les méthodes du premier principe**

Soutenue publiquement le : 02/ 07 /2019 devant le Jury composé de :

M. BOUSMAHA MOHAMED	M. C .A	Université Ibn-Khaldoun - Tiaret	Président
Mme MOUSSA HANANE	M. A .A	Université Ibn-Khaldoun - Tiaret	Examinatrice
M. BOUAFIA HAMZA	M. C. A	Université Ibn-Khaldoun - Tiaret	Encadreur

Dedicace

A mes très chers parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie

*A mes frères et mes sœur Ibrahim, Abdelghani, Amine, Houaria, Houda, douaa et
fatima*

A mes chers et fidèles camarade surtout Tayeb, Naima, Amina, Fatima et Souad

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

A toute ma famille.

Houari Fatima Zohra

Remerciment

Avant tout, je remercie Dieu de m'avoir donné le courage et la patience de mener à terme ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Génie Physique de l'université Ibn Khaldoun Tiaret.

*J'adresse mes remerciements à mon encadreur le Doctorant **Bouafia Hamza** à l'université de Tiaret pour la direction de cette mémoire, ainsi que pour ses orientations et précieux*

*Je remercie sincèrement Monsieur **Bousmaha Mohamed** à l'université de Tiaret d'avoir accepté de présider le jury de cette mémoire.*

*Je remercie sincèrement Madame **Moussa Hanane** à l'université de Tiaret d'avoir accepté d'examiner ce travail de ma mémoire.*

Je remercie tous les enseignants et doctorants travaillant au niveau de laboratoire d'Université Ibn Khaldoun.

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques.....	4

Chapitre I : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I-1. Introduction.....	6
I-2. Equation de Schrödinger.....	6
I-3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	8
I-4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	8
I-4-1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	8
I-4-2. Les équations de Kohn-Sham.....	9
I-4-3. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	11
I-4-3-a. Approximation de la densité locale (LDA).....	11
I-4-3-b. Approximation des gradients généralisés (GGA).....	12
I-4-4. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	12
Références bibliographiques.....	15

Chapitre III : La méthode de Calcul FP-LAPW

II-1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées.....	17
II-1-1. Introduction.....	17
II-1-1-1. La méthode APW.....	17
II-1-1-2. Principe de la méthode LAPW.....	19
II-1-2. Les rôles des énergies de linéarisation (EI).....	20
II-1-3. Développement en orbitales locales.....	21
II-1-3-1. La méthode LAPW+LO.....	22

II-1-3-2. La méthode APW+lo.....	22
II-1-4. Le concept de la méthode FP-LAPW.....	23
II-1-5. Le code Wien2k.....	24
Références bibliographiques.....	28

Chapitre III : Résultats et discussions

III-1. Paramètres d'entrée et initialisation des calculs.....	30
III-2. Propriétés structurales.....	31
III-3. Propriétés élastiques.....	34
III-4. Propriétés électroniques.....	44
III-5. Propriétés optiques.....	48
Références bibliographiques.....	52
Conclusion générale.....	54

Liste des figures

Figure 1 : Représentation de la structure des Fluoro-Pérovskite cubiques BaLiF ₃ et CaLiF ₃	4
Figure I.1 : Interdépendance des équations de Kohn et sham	
Figure I.2 : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.	
Figure II.1: Potentiel « Muffin-Tin » (MT)	17
Figure II-2 : les programmes du code Wien2k.....	26
Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BaLiF ₃	33
Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CaLiF ₃	33
Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées par la déformation D1 sur les mailles élémentaires de BaLiF ₃ et CaLiF ₃	41
Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées par la déformation D2 sur les mailles élémentaires de BaLiF ₃ et CaLiF ₃	42
Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées par la déformation D3 sur les mailles élémentaires de BaLiF ₃ et CaLiF ₃	43
Figure III.6 : Structure de bandes d'énergie du composé BaLiF ₃	45
Figure III.7 : Structure de bandes d'énergie du composé CaLiF ₃	46
Figure III.8 : Densités d'états totale et partielle du composé BaLiF ₃	46
Figure III.9 : Densités d'états totale et partielle du composé CaLiF ₃	47
Figure III.10 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé BaLiF ₃	49
Figure III.11 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé CaLiF ₃	50

Liste des tableaux

Tableau III-1 : Le paramètre du réseau \mathbf{a}_0 (Å), le module de compressibilité \mathbf{B}_0 (GPa), sa pression dérivative \mathbf{B}' et l'énergie totale de maille élémentaire \mathbf{E}_0 (eV/cell) pour les Fluoro-pérovskites \mathbf{CaLiF}_3 et \mathbf{BaLiF}_3 comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....	32
--	----

Tableau III-2 : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa) et module de compressibilité B des Fluoro-pérovskites CaLiF₃ et BaLiF₃ comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....	39
Tableau III-3 : Les modules de Young E(GPa) et de cisaillement G(GPa) , le facteur anisotropie A , le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G des Fluoro-pérovskites CaLiF₃ et BaLiF₃ comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....	40
Tableau III-4 : Valeurs calculées des vitesses d'ondes V_t , V_l et V_m (m/s) et la température de Debye pour les composés BaLiF₃ et CaLiF₃	40
Tableau III-5 : Energies de gap E_g (eV) de CaLiF₃ et BaLiF₃	47
Tableau III-6 : Constante diélectrique statique et indice de réfraction statique de BaLiF₃ et CaLiF₃	50

Introduction générale

Introduction générale :

Récemment, les pérovskites et les Fluoro-pérovskites ont attiré l'attention des chercheurs à travers le monde entier à cause de leurs comportements structuraux, magnétiques et optoélectroniques. Ces comportements varient d'un composé à l'autre et ils sont sensibles aux changements de la température et de la pression. Ceci est confirmé par leur présence dans plusieurs technologies et industries telles que celle des capteurs, mémoires, micro-ordinateur, la technologie spintronique, etc.

La première pérovskite découverte est un minéral d'oxyde de calcium et de titane, dont la formule chimique est CaTiO_3 . Ce minéral a été découvert dans l'Oural russe par Gustav Rose en 1839 et porte le nom du minéralogiste russe Lev Perovski ^[1](1792-1856). Son nom correspond à toutes les structures de type ABX_3 ^[2,3] ($\text{X}=\text{F}, \text{H}, \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$). Dans notre travail, les deux composés choisis sont BaLiF_3 et CaLiF_3 qui sont deux Fluoro-pérovskites de structure cubique.

Un grand nombre de ces matériaux Fluoro-pérovskite se cristallisent dans la structure idéale cubique simple ABF_3 qui appartient au groupe d'espace $\text{Pm-3m}(\text{No } 221)$ ^[4] qui contient 48 opérations de symétrie. Pour BaLiF_3 et CaLiF_3 , les atomes de Baryum ou bien ceux du calcium se trouvent aux 8 sommets du cube avec une position de base $(0, 0, 0)$, l'atome de Lithium se positionne au centre du cube $(0.5, 0.5, 0.5)$ et les atomes de Fluor sont au milieu de chaque face $(0.5, 0.5, 0)$, $(0.5, 0, 0.5)$ et $(0, 0.5, 0.5)$. La structure des deux Fluoro-Pérovskite cubiques BaLiF_3 et CaLiF_3 est représentée dans la [figure 1](#).

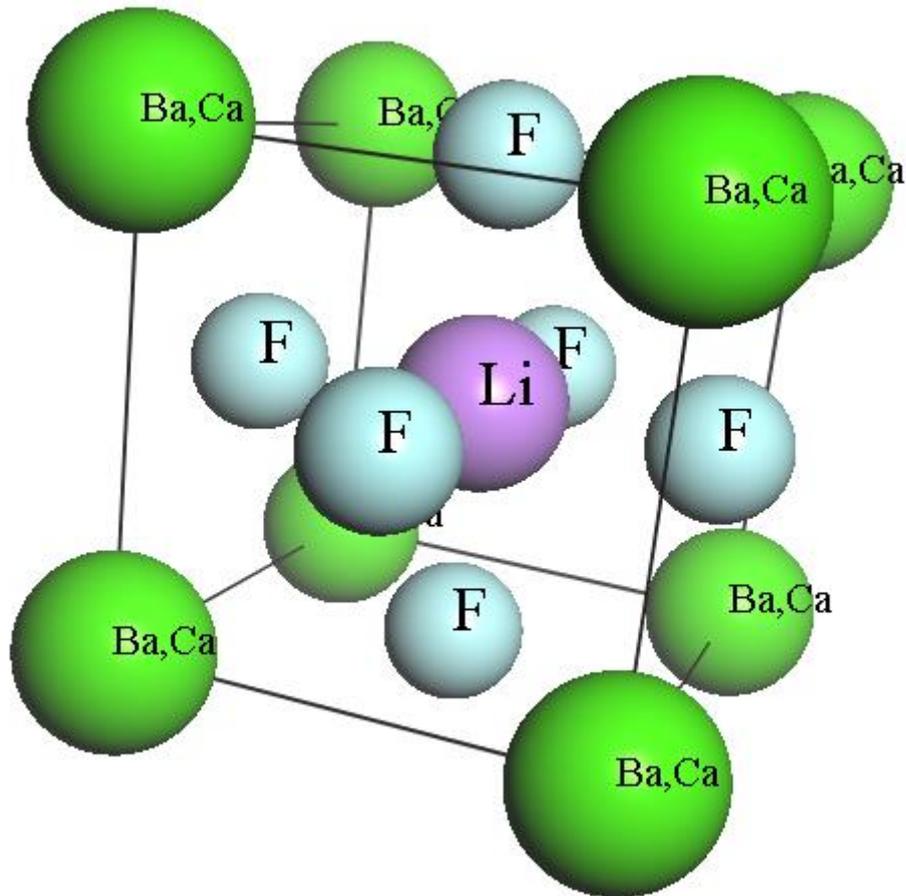


Figure 1 : Représentation de la structure des Fluoro-Pérovskite cubiques $BaLiF_3$ et $CaLiF_3$.

Ce choix de ces deux matériaux est motivé principalement, d'une part, par leur appartenance à une famille de matériaux qui forment actuellement une nouvelle classe d'une très grande importance technologique et industrielle { ferroélectricité^[5], antiferromagnétisme^[6], propriétés optiques ^[7,8], fabrication des lentilles^[9,10], les applications de lithographie optique, l'optoélectronique, la supraconductivité et le domaine ultra-violet ^[11]) et d'autre part, par le manque flagrant de plusieurs informations sur leurs comportements mécaniques et optoélectroniques.

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, élastiques et optoélectroniques des Fluoro-pérovskites cubiques $BaLiF_3$ et $CaLiF_3$ en utilisant une méthode théorique très connue par ses performances, il s'agit de la méthode FP-LAPW qui est implémentée dans le code WIEN2k.

Introduction générale

Ce mémoire est structuré autour de trois chapitres, qui sont organisés comme suit :

- Le premier chapitre présente quelques notions théoriques sur certain nombre d'approximations dont nos calculs se basent, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Le second chapitre est consacré à la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) utilisée dans ce travail, ainsi qu'une description de l'algorithme du code de calcul WIEN2K.
- Dans Le troisième chapitre nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, élastiques et optoélectroniques.
- Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion détaillée.

Références bibliographiques :

- [1] R. H. Mitchell, Perovskites modern and ancient. ISBN 0-9689411-0-9, (2002) AlmazPress
- [2] J.J. Rousseau, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Ed. Dunod, Paris (2000)
- [3] J.B .Goodenough, J.Longo, Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compound, Landolt et Borstein III/4a. Springer et Verlag
- [4] Mohamed Baazaoui. Elaboration et Etude des propriétés structurales, magnétiques, électriques et magnéto-caloriques d'oxydes mixtes type Pérovskite. Université de Grenoble institut national polytechnique de Grenoble (France) 2012.
- [5] P. Berastegui, S.Hulland S-G. Eriksson, J. Phys. Condens. Matter. 13, 5077 (2001)
- [6] J.Julliard and J.Nouet, Rev.Phys.Appl.10, 325(1975).
- [7] G. HorschandF.Jpaus, Opt. Commun.60, 69 (1986).
- [8] R. Hua, B. Lei, D. Xie and C. Shi, J.Sol.State Chem. 175, 284 (2003).
- [9] B. Kleinman, M.Karplus, Phys. Rev. B3, 24 (1971).
- [10] T.F. Soules, J.W. Richardson, D.M. Vaught, Phys. Rev. B3, 2186 (1971).
- [11] T. Fukuda, K. Shimamura, A. Yoshikawa, E. G Villora, Opto-Electron. Rev. 9, 109 (2001)

I-1. Introduction :

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. L'état de base du système N de l'électron dans le cristal est extrêmement difficile, car chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient à cause de ce fait insoluble en mathématiques. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. L'une des méthodes utilisées est la théorie fonctionnelle de la Densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn ^[1]. La DFT est la moyenne la plus efficace de calculer les structures de bandes pour les solides, c'est pourquoi nous allons les utiliser dans cette étude.

I-2. L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique comme la loi de Newton en physique classique.

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme ^[2] :

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{(I-1)}$$

Où H représente l'hamiltonien du système cristallin, ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. La fonction d'onde ψ dépend de toutes les particules de cristal.

L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad \text{(I-2)}$$

Ou :

L'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

L'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2$$

L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

L'énergie potentielle d'attraction noyaux _ électrons :

$$V_{n-e} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$$

L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons :

$$T_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante ^[2] :

$$H\Psi = \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \quad \text{(I-3)}$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (I-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes mais dans la plupart de cas, il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

I-3. Approximation de Born-Oppenheimer:

L'approximation de Born-Oppenheimer ^[3] considère que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Les noyaux apparaissent comme immobiles. Dans cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. On définit alors l'hamiltonien électronique s'écrit donc :

$$H = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{I-4})$$

I-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des techniques les plus couramment utilisées dans les domaines suivants la physique computationnelle de la matière condensée, qui a été inventée et développée à l'origine par Kohn, Hohenberg et Sham (Hohenberg et Kohn, 1964^[1] ; Kohn et Sham, 1965),^[4] fournit une approche moderne de la pour étudier les propriétés de l'état fondamental des atomes, des molécules et des solides. Le Hohenberg et Kohn réduit les nombreux problèmes corporels de N électrons avec des coordonnées spatiales 3N par les moyens suivants employant le concept de fonctionnel de la densité d'électrons.

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \text{Avec} \quad \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{I-5})$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e \quad (\text{I-6})$$

I-4-1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I-7})$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental ^[5]. Les autres propriétés de l'état fondamental sont fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-8})$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (\text{I-9})$$

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

La fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est connue, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F(\rho)$. ^[6]

I-4-2. Les équations de Kohn-Sham :

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965^[4] suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante :

Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'ondes monoparticules, $\Phi(r)$, telles que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

I-4-3. La fonctionnelle d'échange-corrélation :**I-4-3-a. Approximation de la densité locale (LDA) :**

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation) est historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange - corrélation de la manière suivante ^[7] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) d^3r \quad (\text{I-13})$$

Où :

$E_{xc}^{LDA}[\rho]$ est l'énergie d'échange corrélation par électron pour un gaz homogène d'électrons de densité. Dès leur article original, Kohn et Sham ont remarqué que les solides peuvent souvent être considérés comme proches de la limite du gaz d'électrons homogène pour lequel les effets d'échange et de corrélation sont locaux. L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) consiste à choisir pour l'énergie d'échange-corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) = \varepsilon_{xc}^{gaz}(\rho(r)) \quad (\text{I-14})$$

Le potentiel d'échange-corrélation s'écrit :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{I-15})$$

La première méthode de la fonctionnelle densité qui décrit avec succès un système réel, fut introduite par Dirac et Slater ^[8] L'idée fut de remplacer le terme d'échange Hartree-Fock par la fonctionnelle d'échange locale définie par :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-16})$$

Enfin, Ceperley et Adler ^[9], et plus récemment Ortiz et Ballone ^[10], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type Monte-Carlo quantique.

II-4-3-b. Approximation des gradients généralisés (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) ^[11,12] Apport amélioration par rapport à la LDA.

L'approximation locale, le potentiel d'échange et de corrélation ne dépend que de la densité (r^{\rightarrow}) alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale (r^{\rightarrow}) et de son gradient $\nabla(r^{\rightarrow})$. L'expression du terme échange-corrélation s'écrit dans sa forme générale.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)|\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{I-17})$$

Où $f_{xc}[\rho(r); j\nabla\rho(r)]$ est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Cette énergie est défini par Perdew et Wang (1992) ^[13], Perdew, Burke et Ernzerhof (1996) ^[14], et ainsi que Perdew et Wang (1986) ^[15]. Introduire le spin consiste à considérer deux états $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité, et le terme E_{xc} est maintenant fonction de deux spins par conséquent l'énergie d'échange-corrélation est défini de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r), \nabla\rho\uparrow(r), \nabla\rho\downarrow(r)] d^3r \quad (\text{I-18})$$

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas, et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques.

I-4-4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad (\text{I-19})$$

Où les $\Phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients de développement.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de KS revient à déterminer les pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la [figure I.2](#). On commence par injecter la densité de charge initiale pour diagonaliser l'équation séculaire :

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

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-a)\rho_{in}^i + a\rho_{out}^i \quad (\text{I-21})$$

i représente la $i^{ème}$ itération et a un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. ^[16]

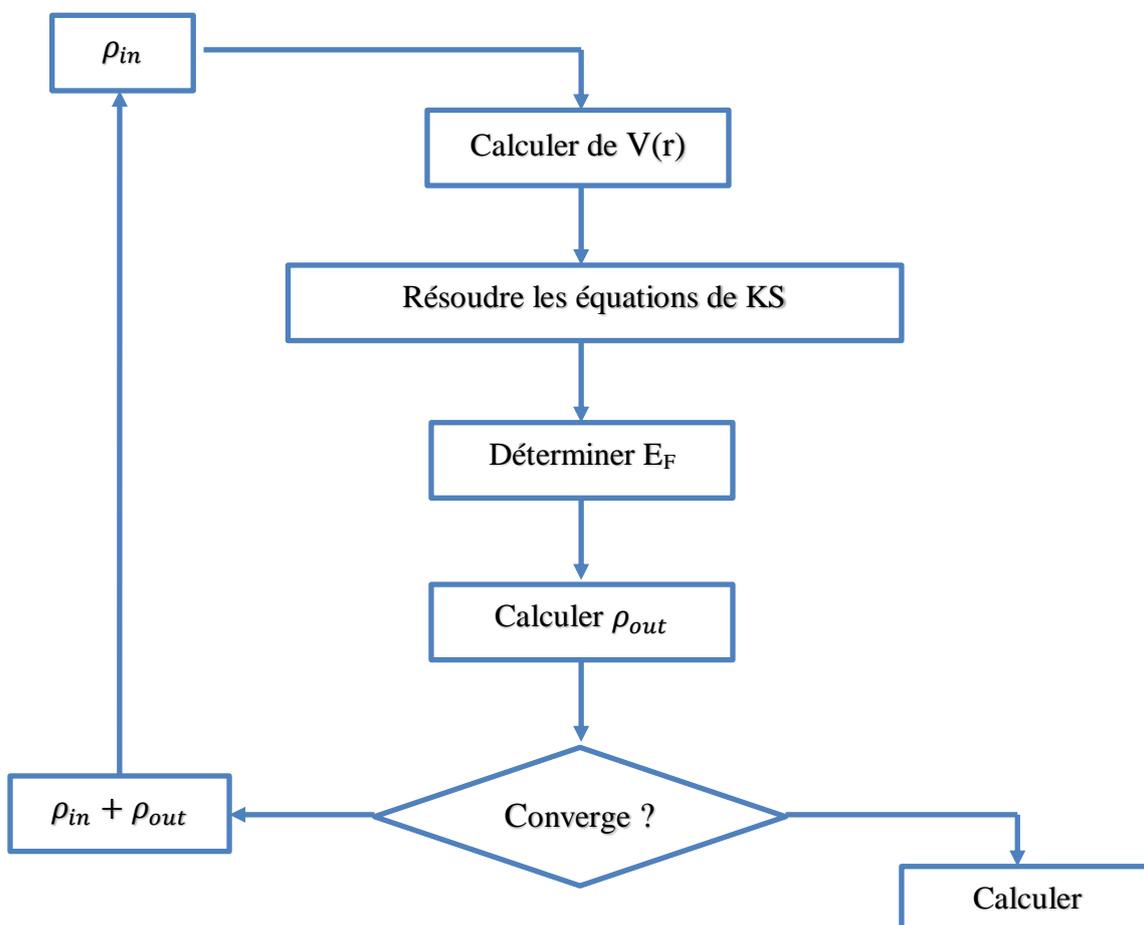


Figure I.2 : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.

Références bibliographiques :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 136. 864 (1969).
- [2] in Bitbol, Michel et Darrigol, Olivier (eds.), Erwin Schrödinger. *Philosophy and the birth of quantum mechanics. Philosophie et naissance de la mécanique quantique*, Editions Frontières, Paris, 1993, p.161-190
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, (1927) 457.
- [4] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys.Rev.* 140, A1133 (1965).
- [5] Richard M. Martin, *Electronic structure Basic Theory and Practical Methods*. (Cambridge University Press, Uk(2004).
- [6] Benaissa Cherif Youcef, *Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC₃ Etude du premier principe*, Université de Mostaganem (2018).
- [7] L.J.Sham, W.Kohn, *Phys. Rev.* 145,(1966) 561
- [8] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, (1927) 542.
- [9] D. M. Ceperley and B.J.Alder, *Phys.Rev.Lett.* 45,(1980) 566.
- [10] G. Ortiz et P. Ballone. *Phys. Rev. B*, 50(3), (1994).
- [11] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett* 55, (1985) 1665.
- [12] J. P. Perdew, *Physica B* 172, (1991)1.
- [13] J.P. P Perdew, et al, *Phys. Rev. B* 46, (1992)6671.
- [14] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys.Rev. B.* 33, 8800 (1986).
- [16] Djebour Benali, *Intitulé Etude des propriétés physiques des chalcopyrites CuAB₂ (A=Cr,Mn,V,Fe ;B=S,Se,Te)*, Université de Oran Mohamed Boudiaf (2018).

II-1. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

II-1-1. Introduction:

La méthode FPLAPW est fondamentalement la méthode LAPW utilisée avec un potentiel complet qui résulte d'une modification améliorée de la méthodes dite des ondes planes augmentées APW élaborée par Slater ^[1].

II-1-1-1. La méthode APW:

En 1937, Slater expose la méthode les ondes planes augmantées APW (en anglais: Augmented Plane Wave) dans son article ^[2, 3] dans laquelle, il a supposé qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaire à ceux que dans un atome isolé. Certainement, ils varient fortement, mais ils sont presque sphériques, alors que les électrons qui sont loin du noyau considérés comme libres, d'où leur comportement est représenté par des ondes planes. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin » ^[4] selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.1).

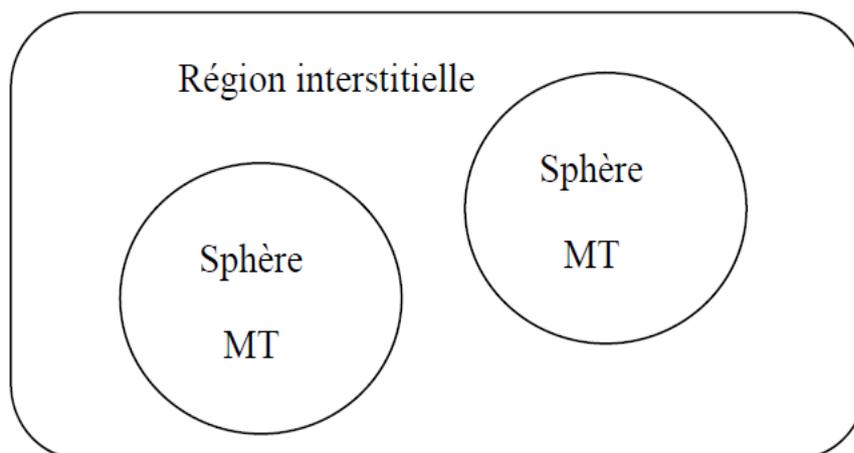


Figure II.1: Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est la forme :

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

A_{lm} et C_G sont les coefficients de développement.

Ω est le volume de la maille unitaire.

$U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

E_l est l'énergie de linéarisation, $V(r)$ la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-2) sont orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère ^[5] qui est représenté dans l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

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

Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation muffin-tin (MT). Il est toujours nécessaire que les représentations définies dans les

expressions (II-3) soient continués sur les limites des sphères. Ainsi, les A_{lm} doivent être définis en termes des C_G et complètement déterminé par les coefficients d'ondes planes.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega 1/2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II-4})$$

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.4). Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling ^[6] et par Andersen ^[5].

II-1-1-2. Principe de la méthode LAPW:

La méthode LAPW correspond à une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater ^[7, 8, 9].

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées ^[10]. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II-3) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-5})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , \quad r > R_a \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r}) \right] Y_{lm}(\mathbf{r}), & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. ^[11] Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II-7})$$

Où: $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(E - E_l)^2$, $(E - E_l)^4$ 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. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

II-1-2. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l):

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O((E - E_l)^2)$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O((E - E_l)^4)$, ce

qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande où On veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marche bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du coeur (seulement connu comme état de semi-coeur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terre rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du coeur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du coeur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du coeur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du coeur, ce qui introduit de faux états du coeur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiés, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de coeur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du coeur. ^[12]

II-1-3. Développement en orbitales locales:

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l ^[5]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f ^[13, 14] et les métaux de transition ^[15, 16]. C'est le problem

fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II-1-3-1. La méthode LAPW+LO:

En 1991, Singh ^[17] a introduit l'idée des orbitales locales (LO) qui en plus de l'amélioration de la flexibilité variationnelle, permettent le traitement efficace des états de semi-cœur, ils sont locaux dans le sens qu'ils sont complètement confinés dans les sphères MT. Les orbitales locales sont construites par les fonctions radiales de LAPW U et \dot{U} à l'énergie E_l dans la région de valence et la troisième fonction radiale à E_2 autour de l'énergie des états semi-cœur.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & , r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_l)]Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-8})$$

Les trois coefficients sont déterminés par la normalisation et par l'exigence que les orbitales locales doivent avoir la valeur zéro aux limites des sphères. ^[18] Donc les coefficients ne sont pas liés aux ondes planes dans la région interstitielle. Avec ce système qui augmente légèrement la taille de la série de base, tous les électrons (y compris les états de semi-cœur) peuvent être traités avec précision.

II-1-3-2. La méthode APW+lo:

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+Lo, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al ^[19] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a

toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

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

- ❖ Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-9})$$

- ❖ Des orbitales locales différentes de celles de la method LAPW+LO définies par:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0, & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-10})$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW. ^[20]

II-1-4. Le concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW) ^[21] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom Full-Potential. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & , \quad r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & , \quad r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-11})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & , \quad r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm} & , \quad r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-12})$$

II-1-5. Le code Wien2k:

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) est l'une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité. Cette méthode est implémentée dans le code de calcul Wien2k développé par *Blaha* et ses collaborateurs. ^[22,23] Wien2k est écrit en Fortran90 et exige le système d'exploitation Linux. Les tâches de ces différents programmes sont représentées sur la [figure II-2](#).

NN : Un sous programme permettant de calculer les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (non chevauchement des sphères) ainsi que la détermination du rayon atomique de la sphère.

LSTART : Il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : Il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : Il génère le nombre de points spéciaux (points K) dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est

initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes:

LAPW0: Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1: Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: Calcul les états du coeur et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

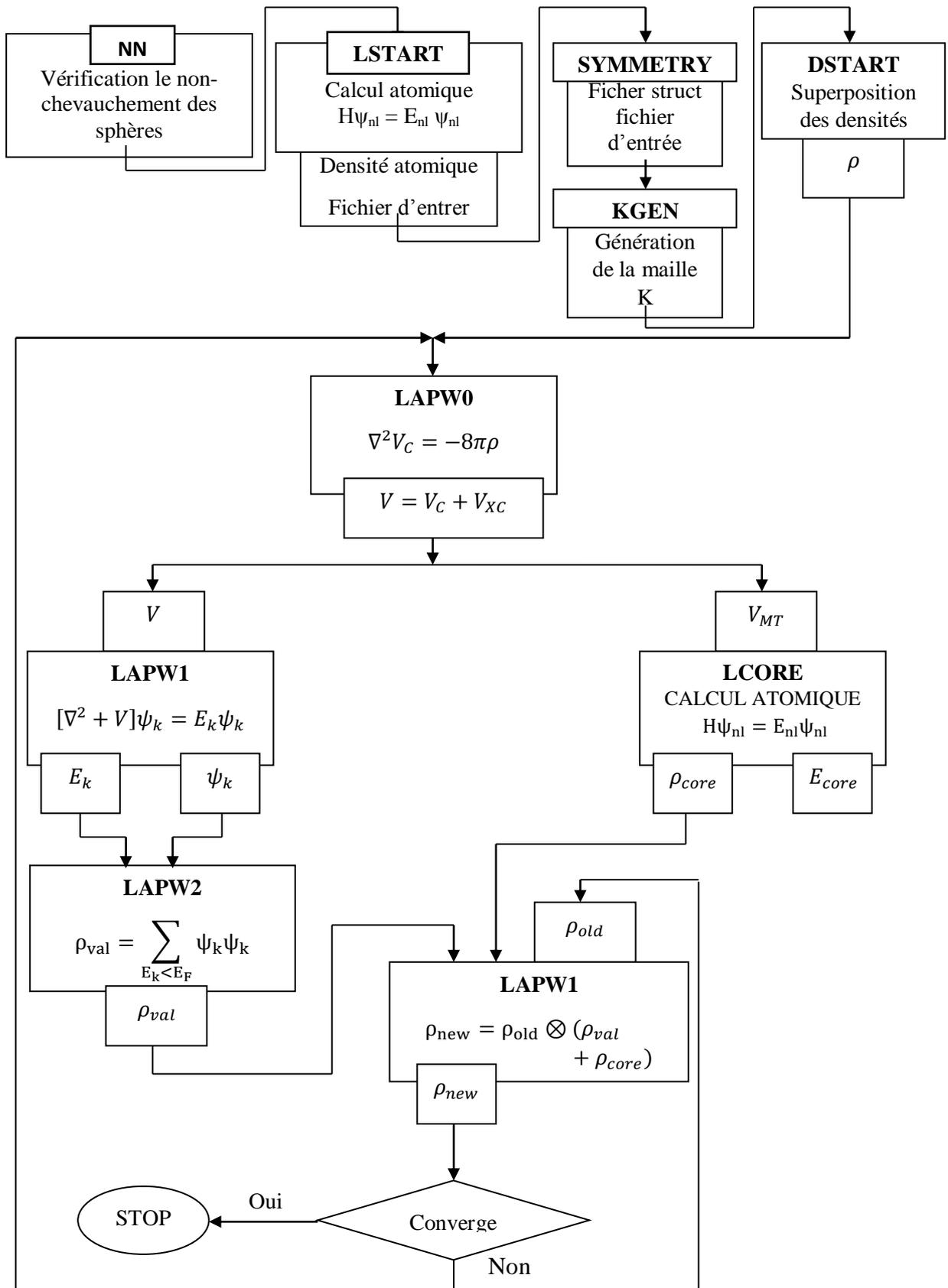


Figure II-2 : les programmes du code Wien2k

Références bibliographiques :

- [1] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35, 1964
- [2] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937)
- [3] R.M.Martin, "Electronic Structure" (Cambridge university press, 2004)
- [4] Adrain P. Sutton, *electronic Structure of Materials*, Clarendon Press. Oxford (1992)
- [5] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975)
- [6] D. D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F*5, 2041 (1975)
- [7] C. Bowen, G. Supiyama. And B. J. Alder, *Phys. Rev. B*50, 14838 (1994), S. Moino, M. Ceperley, and G. Senatore, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1995)
- [8] G. Ortiz, *Phys. Rev. B*45 (1992)
- [9] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979)
- [10] W. Benstaali, « Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition », thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem(2014).
- [11] M. B. Kanoun. Thèse de doctorat. 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, université de Tlemcen. (2004).
- [12] Benatmane Saadia. Etude de premier-principes des propriétés électroniques, magnétiques, et structurales des composés de type IIA-V. Université Abdelhamid Ibn Badis.
- [13] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991)
- [14] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992)
- [15] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991)
- [16] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990)
- [17] M. T. Casais, J.A. Alonso, I. Rasines, M. A. Hidalgo, *Mater. Res. Bull.* 30,201(1995)

[18] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388

[19] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000)

[20] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64,195134(2001)

[21] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979)

[22] El-haj Hassan. Fouad. Contribution à l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre, thèse de Doctorat Metz 2000

[23] P Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001).

III-1. Paramètres d'entrée et initialisation des calculs :

L'objectif de notre travail est de réaliser une étude complémentaire et comparative des propriétés structurales, la vérification de la stabilité mécanique et les propriétés optoélectroniques des Fluoro-pérovskites CaLiF_3 et BaLiF_3 par la méthode FP-(L) APW+lo ^[1,2] qui est implémentée dans le code WIEN2k ^[3,4].

Comme toute méthode basée sur les calculs ab-initio, le choix des paramètres d'entrée doit être optimal, basé sur les fondements de la méthode utilisée pour assurer d'une part, une précision adéquate des résultats obtenus et d'autre part, l'obtention des résultats dans un temps raisonnable selon les capacités des machines de calcul utilisées.

L'initialisation des calculs basés sur la méthode utilisée dans ce travail commence obligatoirement par le choix des rayons muffin-tin. Ces derniers représentent une limite qui sépare la région interstitielle de la région muffin-tin où les fonctions d'ondes et les potentiels sont décrits de façons différentes. Pour les composés étudiés, un choix optimal de 2.25, 2.22, 1.5 et 1.65 pour les atomes Ba, Ca, Li et F a été adopté. Une valeur de 8.5 a été choisie pour RKmax, qui est proche de la valeur limite maximale de valeur 9. Ce dernier paramètre limite le nombre d'ondes planes, plus il est large, plus leur nombre est élevé, plus la précision est bonne. Le choix du maillage de la zone de Brillouin irréductible (IBZ) est aussi important pour lequel on a choisi, pour notre calcul, un maillage de $14 \times 14 \times 14$ k-points après un test de convergence. Les énergies totales et les résultats ont été adoptés après une convergence de 10^{-5} Ry. Nous notons que GGA Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) ^[5] a été choisie pour le potentiel d'échange-corrélation. Ce derniers choix est motivé principalement par le succès de cette fonctionnelle semi-locale pour la prédiction des propriétés structurales et mécaniques des matériaux solides.

III-2. Propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales joue un rôle très important dans les études basées sur les méthodes ab-initio, car elles permettent la détermination des dimensions géométriques cristallines des composés solides et certaines grandeurs liées à leurs changements ce qui représente des informations de base pour pouvoir entreprendre l'étude de toutes autres propriétés physiques.

On a déjà noté que l'objectif de notre travail est d'effectuer une étude complémentaire et comparative de plusieurs propriétés physiques des Fluoro-pérovskites CaLiF_3 et BaLiF_3 . A cet effet, pour déterminer leurs propriétés structurales, on a étudié la variation de leurs volumes de la maille élémentaire en fonction de son énergie totale $E=F(V)$. L'étude de ces variations permet de déterminer les volumes d'équilibre de ces composés qui correspondent à celui qui a l'énergie la plus basse (équilibre statique). Pour un matériau cubique, la détermination de ce volume d'équilibre permet d'obtenir directement le paramètre de réseau d'équilibre statique a_0 . L'étude de cette variation permet aussi la détermination d'autres grandeurs liées aux changement de la structure cristalline telles que le module de compressibilité B_0 ainsi que sa dérivée par rapport à la pression B' et ceci par l'ajustement de cette variation par l'une des équation d'états (EOS). Dans ce travail, les variations $E=F(V)$ ont été ajustées par l'équation de **Murnaghan** donnée par ^[6] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}}{B'-1} \right] - \frac{B_0 V_0}{B'-1} \quad \text{(III-1)}$$

Les figures 1 et 2 montrent les variations des volumes des mailles élémentaires des deux Fluoro-pérovskites CaLiF_3 et BaLiF_3 en fonction de leurs énergies avec leur ajustement par l'équation de Murnaghan. Les différents résultats obtenus du paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 ainsi que sa dérivée par rapport à la pression B' sont regroupés dans **Tableau III-1** avec les résultats de comparaison disponibles. Pour le paramètres de réseau a_0 , on note que les

résultats obtenus sont en très bons accords avec les résultats théoriques trouvés antérieurement et ceci pour les deux pérovskites étudiées. Néanmoins, il existe une légère surestimation par rapport aux valeurs expérimentales trouvées, ce qui est évident avec l'utilisation de la fonctionnelle semi-locale GGA-PBE. D'autre part, on note l'absence de résultats expérimentaux pour le module de compressibilité du BaLiF₃ tandis que les résultats trouvés sont en accord avec les résultats théoriques trouvés. Pour CaLiF₃, la valeur du module de compressibilité obtenue est un peu loin de la valeur expérimentale de comparaison tandis qu'elle est très proche de la plupart des valeurs théoriques trouvées. On note aussi l'absence totale des valeurs de comparaison pour les énergies totales des mailles élémentaires des deux Fluoro-pérovskites étudiées.

Tableau III-1 : Le paramètre du réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa), sa pression dérivative B' et l'énergie totale de maille élémentaire E_0 (eV/cell) pour les Fluoro-pérovskites CaLiF₃ et BaLiF₃ comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

composé	référence	a_0	B_0	B'	E_0
	Notre calcul	4.04	67.096	4.384	-229757.813
BaLiF₃	Expérimental	3.995 ^[a]	--	--	--
	Théorie	4.04 ^[b]	66.46 ^[b]	5.17 ^[b]	--
		4.05 ^[c]	64.45 ^[c]	4.6 ^[c]	--
		4.04 ^[d]	65.7 ^[d]	5.2 ^[d]	--
	Notre calcul	3.76	77.942	3.944	-26872.8833
CaLiF₃	Expérimental	3.606 ^[e]	98.28 ^[e]	--	--
	Théorie	3.772 ^[e]	81.28 ^[e]	4.25 ^[e]	--
		3.775 ^[f]	76.69 ^[f]	4.23 ^[f]	--
		3.76 ^[d]	77.5 ^[d]	4.3 ^[d]	--

^aRéf[7], ^bRéf[8], ^cRéf[9], ^dRéf[10], ^eRéf[11], ^fRéf[12]

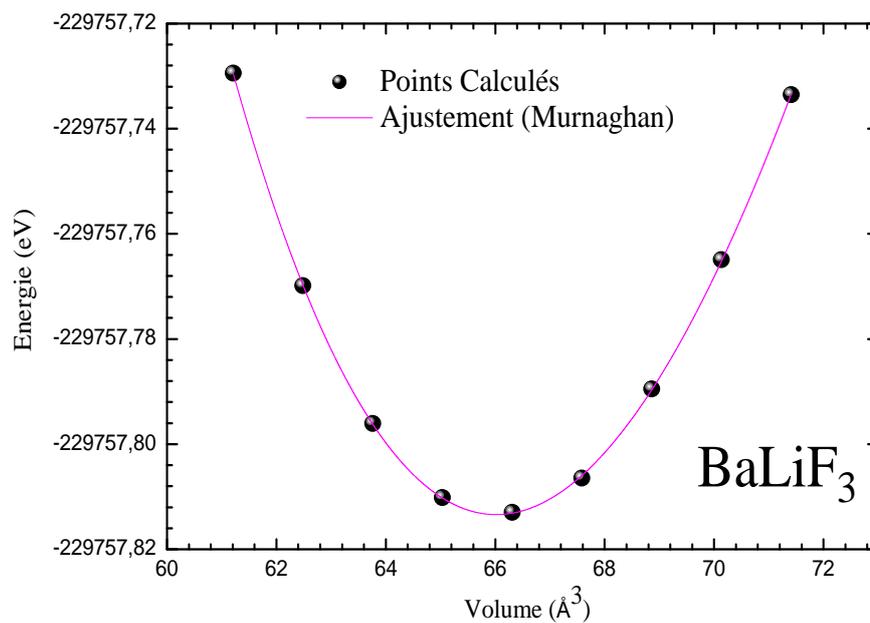


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé BaLiF₃.

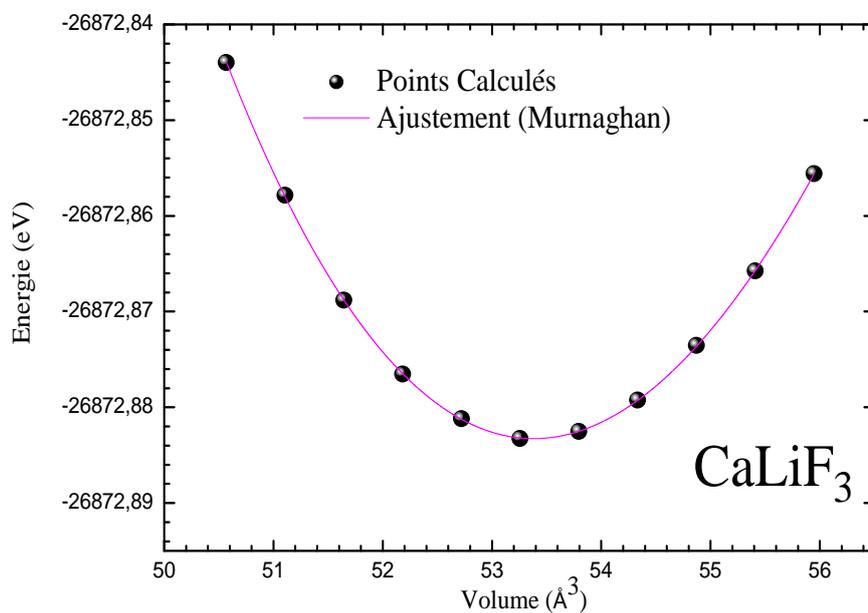


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CaLiF₃.

III-3. Propriétés élastiques :

L'étude de l'élasticité des solides est très importante car elle nous permet d'analyser et de comprendre leurs comportements structuraux quand ils sont soumis à de légères contraintes. Cette étude nous permet aussi la prédiction de la stabilité mécanique des structures cristallines. Toutes ces informations sont basées sur la connaissance des constantes élastiques C_{ij} . Pour les matériaux étudiés dans ce travail, ils ont une structure cubique qui possède trois constantes élastiques seulement (C_{11} , C_{12} et C_{44}) à cause de la symétrie très élevée de leur structure.

Nous rappelons que l'objectif de cette partie de notre travail est de vérifier la stabilité mécanique des composés étudiés qui est basée sur la connaissance des constantes élastiques. Selon la règle de Born ^[13], Pour qu'un matériau de structure cubique soit stable mécaniquement, ses constantes élastiques doivent satisfaire les conditions suivantes ^[14] :

$$C_{11}+2C_{12}>0, \quad C_{11}-C_{12}>0 \quad \text{and} \quad C_{44}>0 \quad \text{(III-2)}$$

De ce fait, la détermination des constantes élastiques est incontournable pour atteindre cet objectif. Dans notre travail, leur détermination a été effectuée en utilisant le model théorique implémenté dans le package IRelast ^[15,16] qui est compatible avec le code WIEN2k. Leurs déterminations sont basées sur l'application de trois déformations D_i qui sont représentées par trois matrices de contraintes δ :

D_1 est basée sur la matrice de contraintes suivante :

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1-\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad \text{(III-3)}$$

Cette matrice de déformation garde le volume de la maille élémentaire inchangé mais la symétrie cristalline cubique des composés étudiés devient orthorhombique. Cette déformation

permet la détermination de C_{11} - C_{12} par l'étude de la variation de l'énergie totale des mailles élémentaires des composés étudiés en fonction du taux de la contrainte appliquée $E_{D_1}(V, \delta)$. Cette variation est ajustée polynomialement et l'équation d'ajustement est identifiée avec celle du model théorique utilisé, d'où pour D_1 , elle est donnée par :

$$E_{D_1}(V, \delta) = E_0 + V_0 [(C_{11}-C_{12})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (\text{III-4})$$

Avec V , E_0 et V_0 représentent respectivement, le volume de la maille élémentaire déformée par D_1 avec une contrainte δ , l'énergie totale de la maille élémentaire non-déformée et son volume. [Figure III.3](#) représentent les variations $E_{D_1}(V, \delta)$ des mailles élémentaires des Fluoro-pérovskites CaLiF_3 et BaLiF_3 qui sont déformées par D_1 en fonction des contraintes appliquées δ et qui sont ajustées polynomialement. Nous notons que la contrainte maximale choisie est de 2% pour assurer que la déformation soit légère et le matériau reste dans son domaine d'élasticité.

D_2 est basée sur la matrice de contraintes suivantes :

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{bmatrix} \quad (\text{III-5})$$

Cette déformation préserve la symétrie cubique de la maille élémentaire mais son volume change relativement en fonction de la contrainte appliquée. Elle permet la détermination de $C_{11}+2C_{12}$ par la même procédure utilisée précédemment. L'équation du model théorique utilisé pour la détermination de $C_{11}+2C_{12}$ est donnée par :

$$E_{D_2}(V, \delta) = E_0 + V_0 \delta[\tau_1 + \tau_2 + \tau_3] + V_0 [(3/2)(C_{11}+2C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)] \quad (\text{III-6})$$

Avec τ_i étant des paramètres liés à la déformation. [Figure III.4](#) représentent les variations $E_{D_2}(V, \delta)$ des mailles élémentaires des pérovskites étudiées qui sont déformées par D_2 en fonction des contraintes appliquées δ et qui sont ajustées polynomialement.

D_3 est basée sur la matrice de contraintes suivantes :

$$D_3 = \begin{bmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{III-7})$$

Cette matrice de déformation garde le volume de la maille élémentaire inchangé mais la symétrie cristalline cubique des composés étudiés devient monoclinique. Elle permet la détermination de la constante C_{44} en utilisant l'équation suivante :

$$E_{D_3}(V, \delta) = E_0 + V_0 [(2C_{44}) \delta^2 + O(\delta^4)] \quad (\text{III-8})$$

Figure III.5 représentent les variations $E_{D_3}(V, \delta)$ des mailles élémentaires des pérovskites étudiées qui sont déformées par D_3 en fonction des contraintes appliquées δ et qui sont ajustées polynomialement.

Toutes les valeurs obtenues des constantes élastiques sont montrées dans [Tableau III-2](#), d'où on peut vérifier qu'elles satisfont les critères de stabilité mécanique d'une structure cubique ce qui signifie que les deux Fluoro-pérovskites CaLiF_3 et BaLiF_3 sont stable mécaniquement. Ces résultats confirment ceux trouvés antérieurement. D'autres part, malgré la sensibilité d'estimation des constantes élastiques par rapport aux changements des méthodes et des fonctionnelles, nos résultats sont proches des valeurs antérieures sauf pour la constante C_{11} du BaLiF_3 qui est relativement loin de la seule valeur expérimentale trouvée.

La détermination des constantes élastiques nous donne aussi l'opportunité de prédire d'autres grandeurs mécaniques et thermodynamiques qui sont très importantes telles que le module de cisaillement, le module de Young, le facteur d'anisotropie, le coefficient de Poisson, fragilité ou bien ductilité et la température de Debye. Pour ces grandeurs, et pour leurs bonnes estimations, R. Hill ^[17] a proposé une valeur moyenne entre celle de Voigt et celle de Reuss d'où :

Pour le module de cisaillement on a ^[17-22] :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III-9})$$

Et

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (\text{III-10})$$

Et

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III-11})$$

Pour le module de compressibilité, d'un matériau cubique, on a ^[17-22] :

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

La connaissance des valeurs de Hill de ces deux grandeurs mécaniques permet directement l'obtention de celles des autres grandeurs mécaniques d'où :

Pour le module de Young, on peut obtenir sa valeur en utilisant l'expression suivante ^[17-22] :

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (\text{III-13})$$

Pour le coefficient de poisson, sa valeur peut être obtenue avec ^[17-22] :

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (\text{III-14})$$

La détermination de la ductilité ou bien la fragilité des pérovskites étudiées est aussi possible par le calcul du rapport B/G. S.F. Pugh ^[23] a proposé une valeur limite pour ce rapport qui sépare la ductilité de la fragilité qui est de 1.75. Si un matériau possède un rapport B/G supérieur à cette valeur limite, alors il est ductile sinon il est fragile pour toutes valeurs inférieures.

L'anisotropie élastique est aussi parmi les objectifs de cette partie de ce travail, car elle est d'une très grande importance. Elle nous permet d'analyser l'invariance des propriétés élastiques d'un matériau solide selon les trois directions de l'espace. Selon C. Zerner ^[24], un matériau est

élastiquement isotrope si le facteur qu'il a proposé est proche de l'unité sinon il est anisotrope élastiquement pour toutes valeurs loin de l'unité. L'expression de ce facteur est donnée par :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad \text{(III-15)}$$

Les valeurs du module de compressibilité obtenues par équation IV-12 sont très proches des valeurs trouvées dans la partie structurale de ce travail par l'ajustement des courbes $E=F(V)$ par l'équation de Murnaghan ce qui confirme les performances et la précision du modèle théorique utilisé pour la détermination des constantes élastiques.

Tableau III-3 contient toutes les valeurs de Hill du module de Young, module de cisaillement, facteur d'anisotropie de Zener et le rapport B/G d'où on remarque que toutes les valeurs obtenues pour ces grandeurs sont en accord avec la plupart des résultats expérimentaux et théoriques trouvés antérieurement. D'autre part, les valeurs des facteurs d'anisotropie élastiques trouvées pour les deux pérovskites étudiées indiquent que les deux matériaux sont anisotropes élastiquement. Cette dernière propriété est plus large pour le composé CaLiF_3 . On note aussi que le rapport B/G pour les deux composés est inférieur à la valeur limite ce qui indique qu'ils sont fragiles, ce qui confirme les résultats antérieurs. On note aussi l'absence des résultats expérimentaux pour CaLiF_3

La température de Debye nous permet de connaître la limite des modes de vibration des atomes qui forment les deux pérovskites. Son expression est donnée par ^[17-22] :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_a \quad \text{(III-16)}$$

D'où ; h, k et n représentent respectivement, la constante de Planck, la constante de Boltzmann et le nombre d'atomes par maille élémentaire. N_A , ρ et M étant le nombre d'Avogadro, la densité volumique et la masse molaire. La vitesse d'onde élastique moyenne V_a est donnée par ^[25,26] :

$$V_a = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III-17})$$

Avec V_t et V_l représentant respectivement la vitesse d'onde élastique transversale et longitudinale qui sont données par les expressions suivantes [25,26] :

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{III-18}) \quad \text{et} \quad V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{III-19})$$

Les valeurs obtenues de la température de Debye, les vitesses d'onde élastique transversale, longitudinale et moyenne sont regroupées dans [Tableau III-4](#) à partir duquel on remarque qu'elles sont relativement loin des valeurs antérieures. Cette différence est principalement due à la différence entre les valeurs des constantes élastiques qui a été justifiée précédemment.

Tableau III-2 : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa) et module de compressibilité B des Fluoro-pérovskites CaLiF_3 et BaLiF_3 comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

composé	référence	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B
	Notre calcul	113.6344	42.7141	50.6509	66.354
BaLiF₃	Expérimental	130 ^[a]	46.5 ^[a]	48.7 ^[a]	74.3 ^[a]
	Théorie	117.428 ^[b]	41.487 ^[b]	42.362 ^[b]	66.80 ^[b]
		136.4 ^[c]	42.8 ^[c]	47.1 ^[c]	73.9 ^[c]
		134 ^[d]	45.5 ^[d]	46.5 ^[d]	74.9 ^[d]
	Notre calcul	158.5956	37.7746	39.5205	78.048
CaLiF₃	Expérimental	--	--	--	--
	Théorie	179.5 ^[c]	38.2 ^[c]	45.8 ^[c]	85.31 ^[c]
		156.11 ^[e]	34.35 ^[e]	43.31 ^[e]	76.25 ^[e]

^aRéf[7], ^bRéf[8], ^cRéf[9], ^dRéf[10], ^eRéf[5]

Tableau III-3 : Les modules de Young **E(GPa)** et de cisaillement **G(GPa)**, le facteur anisotropie **A**, le coefficient de Poisson **v** et le rapport **B/G** des Fluoro-pérovskites **CaLiF₃** et **BaLiF₃** comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

composé	référence	E	G	A	v	B/G
	Notre calcul	107.917	43.907	1.428	0.228	1.5112
BaLiF₃	Expérimental	114.18 ^[a]	45.9 ^[a]	1.16 ^[a]	0.24 ^[a]	1.61 ^[a]
	Théorie	101.16 ^[b]	40.547 ^[b]	1.116 ^[b]	0.248 ^[b]	1.632 ^[b]
		116.37 ^[c]	47.02 ^[c]	1.00 ^[c]	0.24 ^[c]	1,57 ^[c]
		113.72 ^[d]	45.6 ^[d]	1.04 ^[d]	0.24 ^[d]	1.642 ^[d]
	Notre calcul	117.157	46.870	0.654	0.249	1.665
CaLiF₃	Expérimental	--	--	--	--	--
	Théorie	134.89 ^[e]	54.55 ^[e]	0.64 ^[e]	0.236 ^[e]	1.56 ^[e]
		123.76 ^[e]	50.33 ^[e]	0.71 ^[e]	0.23 ^[e]	1.53 ^[e]

^aRéf[27], ^bRéf[28], ^cRéf[29], ^dRéf[30], ^eRéf[11]

Tableau III-4 : Valeurs calculées des vitesses d'ondes **V_t**, **V_l** et **V_m** (m/s) et la température de Debye pour les composés **BaLiF₃** et **CaLiF₃**.

composé	référence	V _t	V _l	V _m	θ _D
	Notre calcul	2944.35	4965.9	3260.88	410.817
BaLiF₃	Expérimental	--	--	--	--
	Théorie	2822.932 ^[b]	4873.8 ^[b]	3133.104 ^[b]	290.722 ^[b]
	Notre calcul	3805.58	6589.85	4224.82	571.276
CaLiF₃	Expérimental	--	--	--	--
	Théorie	6639.011 ^[e]	3935.274 ^[e]	5054.102 ^[e]	649 ^[e]

^bRéf[28], ^cRéf[11]

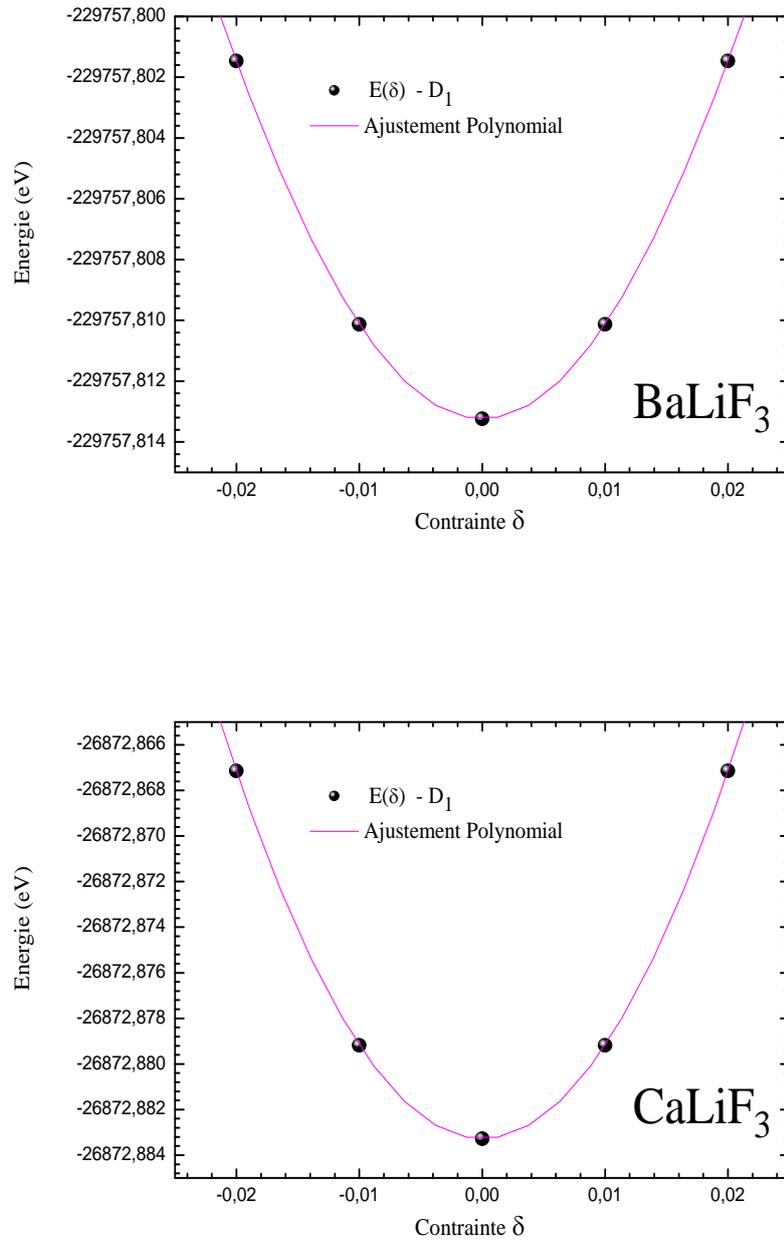


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées par la déformation D_1 sur les mailles élémentaires de BaLiF₃ et CaLiF₃.

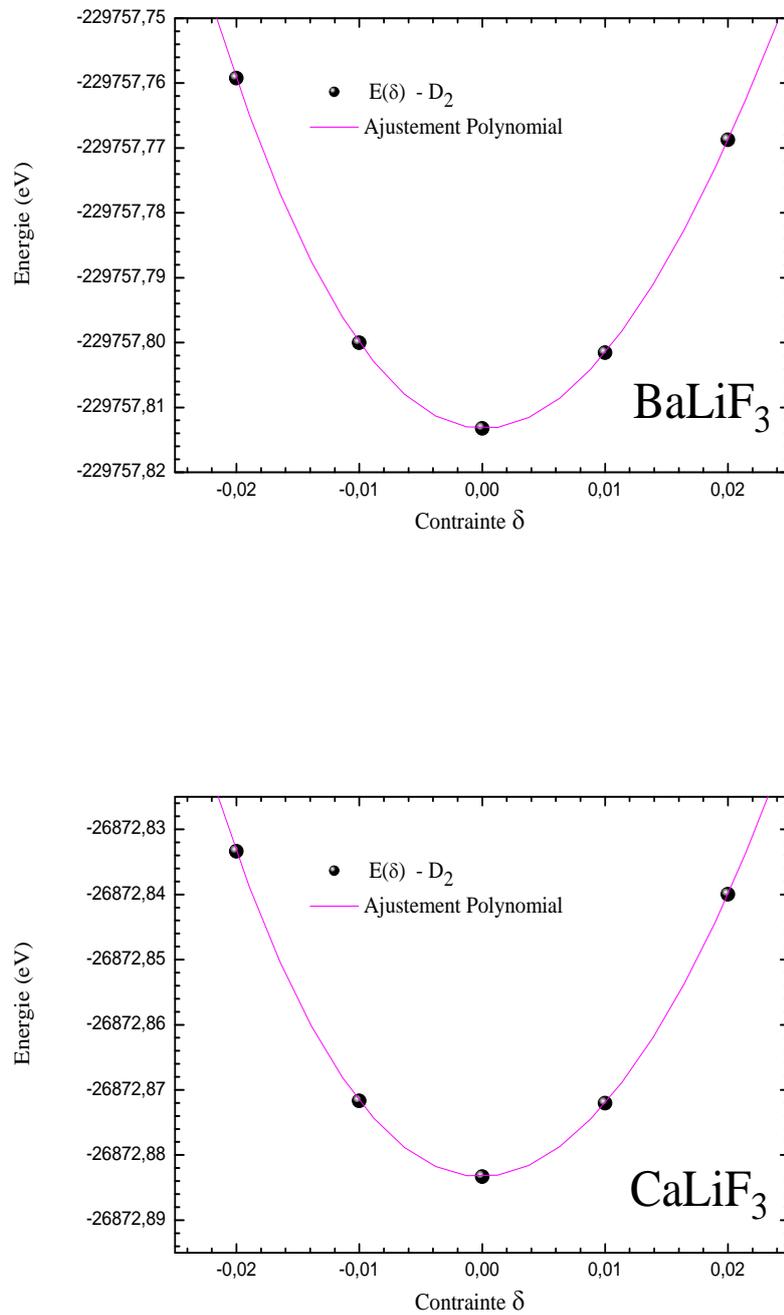


Figure III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées par la déformation D_2 sur les mailles élémentaires de BaLiF₃ et CaLiF₃.

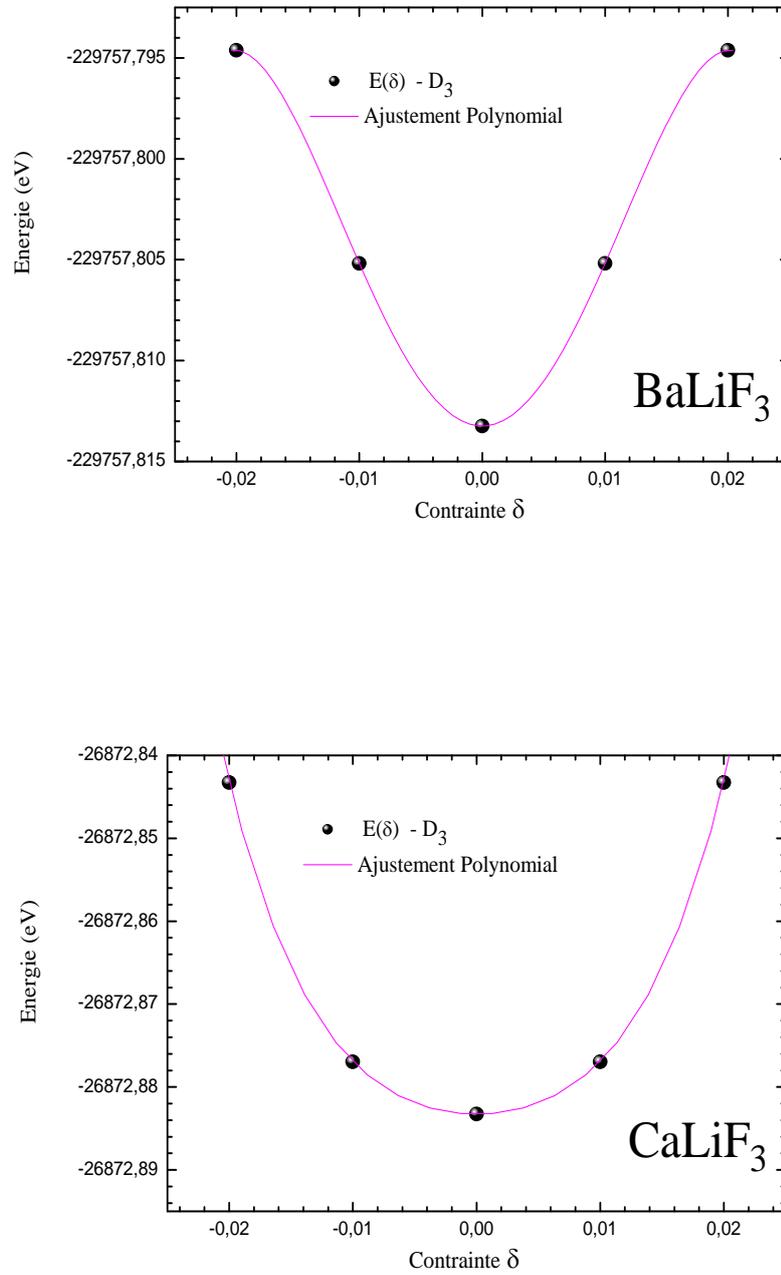


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction des contraintes appliquées par la déformation D_3 sur les mailles élémentaires de BaLiF₃ et CaLiF₃

III-4. Propriétés électroniques :

L'étude des propriétés électroniques par l'analyse des structures de bandes et les courbes de la densité d'états nous permet de classer les matériaux afin de mettre en évidence leurs importances électroniques. Cette étude est basée principalement sur l'analyse de la topologie des bandes proches du niveau de Fermi ainsi que la détermination de ce dernier. Mais avant d'entamer cette étude, il est important de signaler que les fonctionnelles semilocales LDA/GGA sous-estiment largement l'énergie de gap des solides [31]. Ce problème a été pallié par la proposition de plusieurs potentiels d'échange qui permettent la prédiction de cette propriété physique avec une grande précision. Dans notre travail, on a utilisé le potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson (mBJ) [32]. Malgré sa précision, plusieurs paramétrages ont été proposés dans le but d'augmenter sa précision. Dans notre travail, on a utilisé le paramétrage de Radi A. Jishi et al. [33] destiné aux pérovskites. Nous rappelons que pour les structures de bandes des deux pérovskites étudiées, le chemin des points de haute symétrie le plus idéal est le suivant : $R \rightarrow \Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow \Gamma$.

Figures III.6 et III.7 montrent les structures de bandes des deux pérovskites étudiées, d'où on note que les deux approches utilisées dans ce travail (GGA-PBE et mBJ) donnent la même topologie des bandes avec des écarts très remarquables entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sans changement de la nature du gap d'énergie. D'autre part, on note que le haut de la bande de valence pour CaLiF_3 est situé au point de haute symétrie R tandis qu'il est situé au point de haute symétrie Γ pour BaLiF_3 . Le bas de la bande de conduction est situé au point de haute symétrie Γ pour les deux composés. De ce fait, on peut constater que BaLiF_3 a un gap d'énergie de nature direct Γ - Γ et celui du CaLiF_3 est de nature indirect R- Γ . Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats antérieurs.

Les différentes valeurs des gaps d'énergie qui sont obtenues par GGA-PBE et mBJ sont regroupées dans Tableau III-5 à partir duquel on remarque que pour les deux composés, les valeurs

obtenues par GGA-PBE sont en accord avec les valeurs théoriques. Par contre, elles sont loin des valeurs qu'on a obtenu par mBJ, mais la valeur de l'énergie de gap de BaLiF_3 qui est obtenue par mBJ est la plus proche de la valeur expérimentale ce qui confirme ce qu'on mentionné auparavant sur la précision de cette méthode. D'autre part, on note l'absence de résultats expérimentaux pour CaLiF_3 mais vu la précision de mBJ, nous jugeons que la valeur trouvée par ce potentiel sera très proche de la valeur expérimentale de se composé une fois mesurée.

Pour mieux comprendre la formation des bandes du haut de la bande de conduction et le bas de la bande de valence, on a tracé les courbes des densités d'états : totales et partielles pour les deux pérovskites (Figures III.8 et III.9) d'où on peut constater que le haut de la bande de valence est constitué principalement par les états p-F avec une faible contribution des états p-Ba et p-Ca. Le bas de la bande de conduction est une mixture de tous les états de tous les atomes.

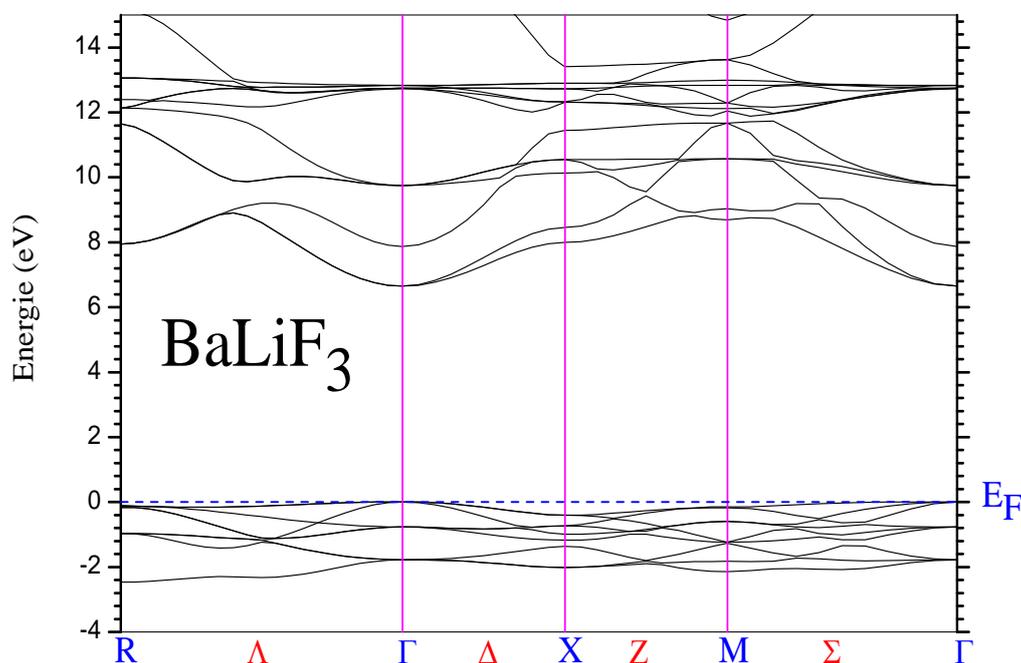


Figure III.6 : Structure de bandes d'énergie du composé BaLiF_3

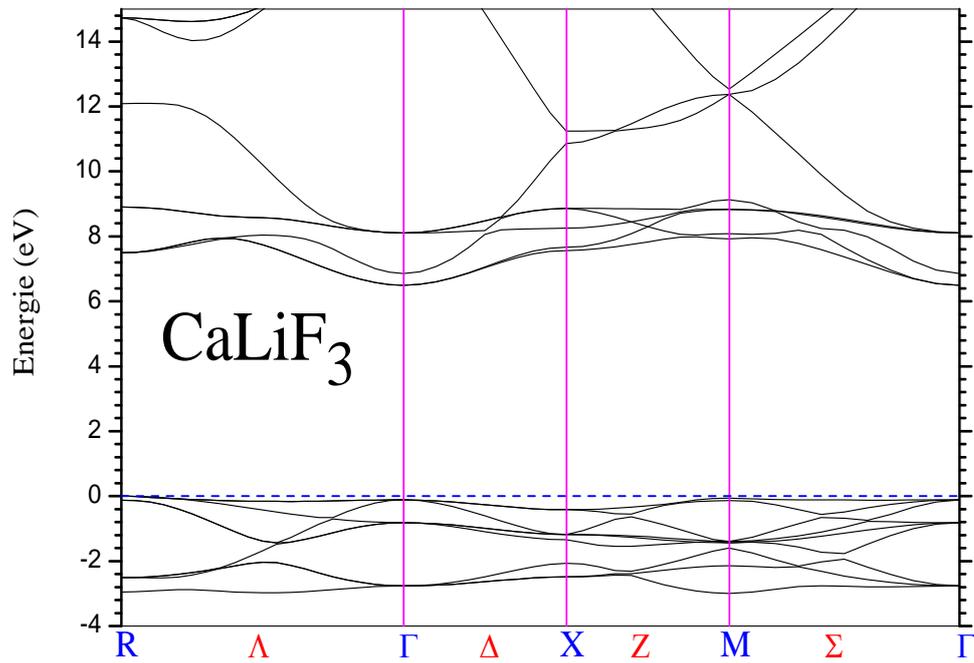


Figure III.7 : Structure de bandes d'énergie du composé CaLiF_3

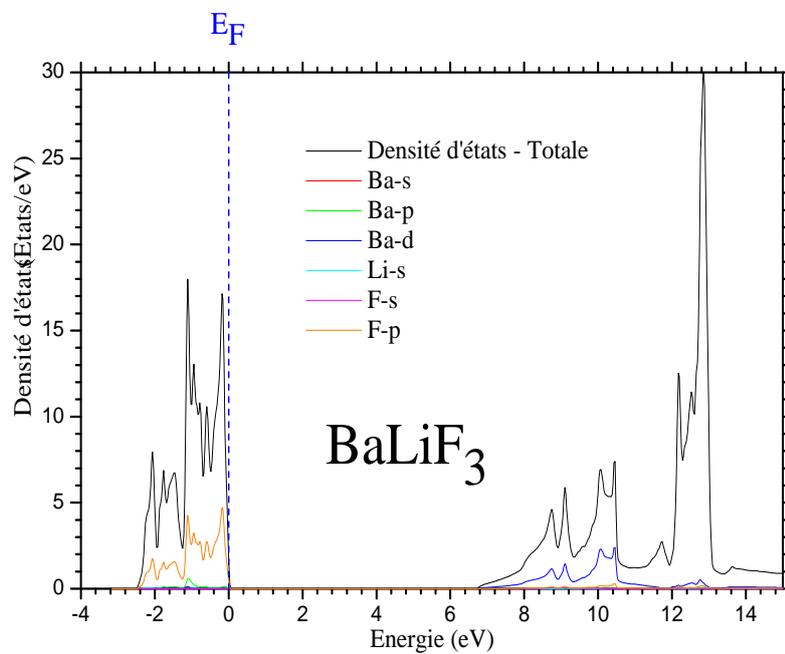


Figure III.8 : Densités d'états totale et partielle du composé BaLiF_3

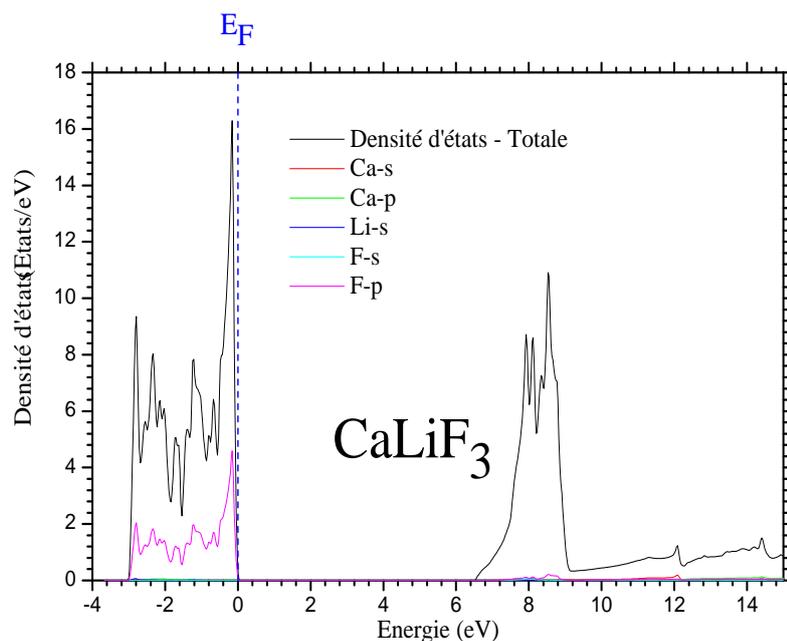


Figure III.9 : Densités d'états totale et partielle du composé CaLiF_3 .

Tableau III-5 : Energies de gap E_g (eV) de CaLiF_3 et BaLiF_3

composé		référence	E_g (eV)	Type
BaLiF_3	Notre calcul	GGA-PBE	6.6417	Γ - Γ
		mBJ	9.1988	Γ - Γ
	Expérimental	9.8 ^[a]	Γ - Γ	
	Théorie	6.8 ^[a]	Γ - Γ	
		6.66 ^[b]	Γ - Γ	
		8.26 ^[c]	Γ - Γ	
6.721 ^[c]		Γ - Γ		
CaLiF_3	Notre calcul	GGA-PBE	6.4935	R- Γ
		mBJ	9.3304	R- Γ
	Expérimental	-	-	
	Théorie	6.63 ^[a]	R- Γ	
		6.6 ^[a]	R- Γ	
		6.49 ^[d]	R- Γ	

^aRéf[10], ^bRéf[9], ^cRéf[28], ^dRéf[12]

III-5. Propriétés optiques :

L'étude des transitions électroniques entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction est d'une très grande importance car elle nous permet d'identifier le comportement des deux pérovskites étudiées lors de leurs interactions avec l'énergie des photons et par conséquent, elle permet de connaître ses propriétés optoélectroniques. Ces transitions ainsi que plusieurs autres propriétés optiques peuvent être décrites par la fonction diélectrique qui est donnée par ^[34] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III-20})$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ est obtenue par la relation suivante ^[35,36] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\Omega e^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn)(1 - f(kn')) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (\text{III-21})$$

Avec e , m , Ω et $f(kn)$ représentent respectivement la charge élémentaire, la masse de l'électron, le volume de la maille élémentaire et la fonction de distribution de Fermi.

Une fois la partie imaginaire déterminée, la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ peut être aussi obtenue en utilisant la transformation de Kramers-Kronig suivant la relation ^[35,36] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{III-22})$$

La connaissance des deux parties de la fonction diélectrique permet la détermination de plusieurs autres propriétés optiques telles que l'indice de réfraction statique. Cette propriété nous permet de connaître le rapport entre la vitesse de la lumière dans les deux matériaux étudiés et sa vitesse dans le vide. L'indice de réfraction $n(\omega)$ peut être obtenu par ^[37] :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-23})$$

D'où la valeur statique pour un matériau non-métallique est donnée par : $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$ avec $\varepsilon_1(0)$ représentant la constante diélectrique statique. Les valeurs de la constante diélectrique statique

et l'indice de réfraction statique sont regroupées dans [Tableau III-6](#) d'où on remarque que les valeurs obtenues par GGA-PBE et mBJ sont similaires et proches des valeurs théoriques trouvées tandis qu'on note, qu'à notre connaissance, la littérature scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale de comparaison.

Les transitions électroniques entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction peuvent être identifiées par les courbes de variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. A partir des [figures III-10 et III-11](#) on remarque que la première montée de la partie imaginaire pour les deux pérovskites correspond parfaitement à la première transition directe dont l'énergie est égale à l'énergie du gap fondamental du BaLiF_3 . Cependant, elle est supérieure à celle de CaLiF_3 ce qui confirme que le gap fondamental est de nature directe pour BaLiF_3 tandis qu'il est indirect pour CaLiF_3 . Ces résultats confirment ceux obtenus dans la partie électronique de notre travail.

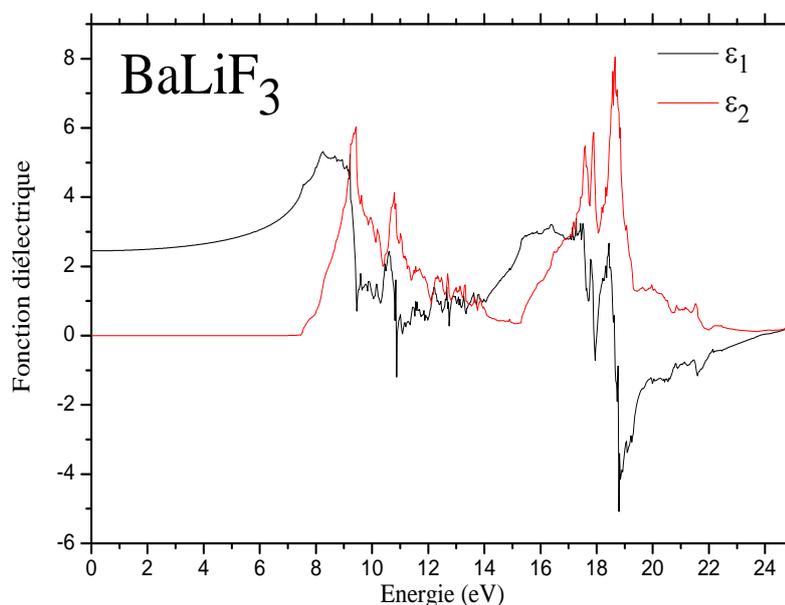


Figure III.10 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé BaLiF_3

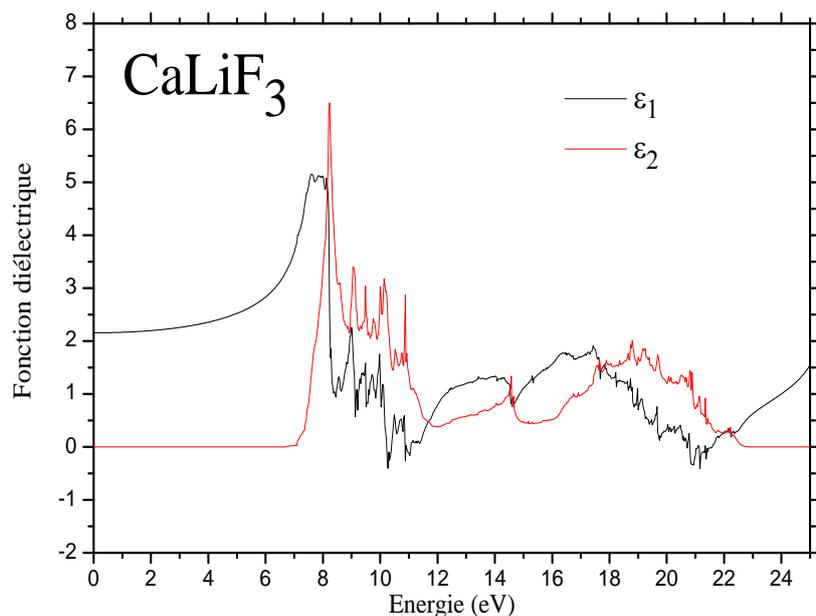


Figure III.11 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé CaLiF_3

Tableau III-6 : Constante diélectrique statique et indice de réfraction statique de BaLiF_3 et CaLiF_3

composé		référence	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$
BaLiF_3	Notre calcul	GGA-PBE	2.4502	1.5653
		mBJ	1.6946	1.3018
		Expérimental	--	--
		Théorie	1.96 ^[a]	1.40 ^[a]
	2.5 ^[b]		1.59 ^[b]	
	1.97 ^[c]		1.4 ^[c]	
		2.6 ^[d]	1.59 ^[d]	
CaLiF_3	Notre calcul	GGA-PBE	2.1557	1.4682
		mBJ	1.1942	1.0928
		Expérimental	--	--
		Théorie	2.3 ^[d]	1.53 ^[d]
	2.5 ^[e]		1.58 ^[e]	

^aRéf[28], ^bRéf[8], ^cRéf[9], ^dRéf[10], ^eRéf[38]

Références bibliographiques :

- [1] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and L. D. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018. ISBN 3-9501031-1-2.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.K. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 339.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [6] F. D. Murnaghan, Prot. Natl. Acad. Sci. USA. 30 (1944) 244.
- [7] G Vaitheeswaran, V Kanchana, Xinxin Zhang, Yanming Ma, A Svane and N E Christensen, J. Phys.:Condens. Matter 28 (2016) 315403.
- [8] A.A. Mubarak, A.A. Mousa. Computational Materials Science 59 (2012) 6-13.
- [9] S. Amara Korba, H. Meradji, S. Ghemid, B. Bouhafs, Computational Materials Science. 44 (2009) 1265–1271.
- [10] Ahmad A. Mousa, Nada T. Mahmoud, Jamil M. Khalifeh. Computational Materials Science 79 (2013) 201–205.
- [11] Nazia Erum, Muhammad Azhar Iqbal. Chinese Journal of Physics (2018).
- [12] N Chouit, S Amara Korba, M Slimani, H Meradji, S Ghemid and R Khenata, Phys. Scr. 88 (2013) 035702 (7pp).
- [13] M. Born, Math. Proc. Camb. Phil. Soc. 36 (1940) 160.
- [14] Félix Mouhat and François-Xavier Coudert / Phys. Rev. B 90 (2014) 224104.
- [15] M. Jamal et al. / Computational Materials Science 95 (2014) 592–599.
- [16] M. Jamal et al. / Journal of Alloys and Compounds 735 (2018) 569-579.
- [17] R. Hill / Proc. Phys. Soc. A, 65 (1952) 349.
- [18] Rakesh Jain et al. / J. Supercond. Nov. Magn., 31 (2018) 2399.
- [19] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compounds : principle and practice, in : J.H. Westbrook, R.L. Fleischeir (Eds.), Principles, vol. Sons, 1995 and I, John Wiley.
- [20] W. Voigt, Lehrbush der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [21] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973
- [22] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P. C. Schmidt, Intermetallics 11 (2003)

23.

[23] S.F. Pugh / Philo. Mag. 45 (1954) 823.

[24] C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, Chicago, 1948.

[25] O. L Anderson , J. Phys. Chem. Solids 24, 909 (1963).

[26] D. C. Wallace, Thermodynamics of Cristals, Willey, New York; (1972).

[27] Boumriche A, Gesland J Y, Bulou A, Rousseau M, Fourquet J L and Hennion B 1994 Solid State Commun, 91 125.

[28] BattalGYalcin, Bahadır Salmankurt and Sitkı Duman Mater. Mater. Res. Express 3 (2016) 036301.

[29] A. K. Mishra, Nandini Garg, K. V. Shanavas, S. N. Achary, A. K. Tyagi, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 110, 123505 (2011).

[30] Zhen-Long Lv, Hong-Ling Cui, Hui Wang, Xiao-Hong Li, and Guang-Fu Ji, Phys. Status Solidi B, 1–7 (2016).

[31] E. Engel, S.H. Vosko / Phys. Rev. B, 47 (1993) 13164

[32] F. Tran and P. Blaha / Phys. Rev. Lett. 102 (2009), 226401(1)–226401(4).

[33] Radi A. Jishi et al. / J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 28344–28349.

[34] N. V. Smith /Phys. Rev. B 3 (1971) 1862.

[35] H. Ehrenreich, H. R. Philips / Phys. Rev. 128 (1962)1622

[36] F. Wooten, Optical properties of solids, Academic press, New york, 1972.

[37] Sonali Saha, T. P. Sinha, And Abhijit Mookerjee / Phys. Rev. B, 62 (2000) 8828

[38] Nassima Chouit, Etude ab-intio des différentes propriétés des composés ternaires par la méthode FP-LAPW, Universite badji Mokhtar (2014).

Conclusion Générale

Le travail réalisé représente une étude complémentaire et comparative des propriétés structurales, élastiques et optoélectroniques des deux Fluoro-Pérovskite BaLiF_3 et CaLiF_3 en utilisant la méthode FP-LAPW qui est implémentée dans le code WIEN2k. GGA-PBE a été utilisée pour le potentiel d'échange-corrélation. Les conclusions les plus pertinentes de notre travail sont listées ci-dessous :

- ✓ Pour les propriétés structurales, les résultats obtenus des paramètres de réseau ainsi que ceux du module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques trouvés.
- ✓ Les constantes élastiques ont été déterminées par le model théorique implémenté dans le package IRelast qui est compatible avec le code WIEN2k. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés antérieurement, les valeurs des constantes élastiques trouvées ont confirmé la stabilité mécanique des deux composés.
- ✓ Plusieurs autres grandeurs mécaniques liées aux constantes élastiques ont été déterminées, notamment le module de cisaillement, le module de compressibilité, le module de Young, le facteur d'anisotropie et la température de Debye. Leurs valeurs sont aussi proches des valeurs antérieures trouvées.
- ✓ les fonctionnelles semi-locales basées sur LDA/GGA sous-estiment largement l'énergie de gap des matériaux solides. Pour remédier ce problème, le potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson a été utilisé. Les valeurs de l'énergie de gap trouvées par ce dernier sont très proches des valeurs expérimentales trouvées ce qui confirme ses performances. Les courbes des densités d'états partielles et totales ont permis l'identification et l'analyse des états qui forment les bandes du haut de la bande de valence et celles du bas de la bande de conduction.

Conclusion Générale

- ✓ Les transitions électroniques entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction ont été déterminées par les courbes de la partie imaginaire de la fonction diélectrique tandis-que les indices de réfraction statiques des deux composés étudiés ont été déterminés par sa partie réelle.