

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE 08 MAI 1945 GUELMA

**Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la
Matière Département des Sciences de la Matière**

**Mémoire du projet de fin d'étude
Master 2**



Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Physique

Présenté par :

HFAFSA Mofida

KELAIAIA Zahra

**Etude des propriétés structurales, électroniques et
thermodynamiques des composés Cs_2MF_6 (M= Cr et Ni)**

Sous la direction de :

CHEGHIB Nedjoua

BOUDJAHM Abdel-Ghani

Juin 2023

Remerciement

Nous tenons dans un premier lieu à remercier ALLAH le tout puissant de nous avoir accompagné et de nous avoir donné la santé, le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Nous tenons aussi à exprimer nos chaleureuses gratitude et reconnaissances à notre cher encadreur CHEGHIB Nedjoua qui nous a laissé une large part d'autonomie dans ce travail tout en nous guidant en cas de fautes ou d'erreurs, pour son orientation, ses conseils. Sa passion et sa curiosité envers la recherche ont été une ligne de conduite permanente et une source de motivation quotidienne à la réalisation de ce mémoire, ainsi qu'à notre co-encadreur Pr. BOUDJAHM Abdelghani pour sa disponibilité, son attention, et sa générosité scientifique pour ses conseils très importants durant toute la période de cette recherche.

Nous tenons aussi à présenter nos humbles remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce modeste travail.

Nos remerciements vont également à tous nos enseignants durant toutes nos années d'études.

Et enfin, merci à tous ceux qui ont contribué d'une quelconque manière à la concrétisation de ce travail, depuis la préparation, jusqu'aux ultimes moments.



Dédicace

Je dédie ce travail Pour moi-même et aux personnes les plus chères à mon cœur, mes parents, pour tous leurs sacrifices

A mes frères : amine et Abd Rahim

A mes sœurs : Amina, Bassma, Rahma, khalida et Aya sur tout ma sœur Amina est ma deuxième maman pour son soutien moral.

A Mes neveux : Taki, Soudjoud, Mamou, Tawba, Doha et Anas.

A la mémoire de ma tante warda

A Ma chère amie : moufida

Zahra

Dédicace

Je dédie ce travail aux personnes les plus chères à mon cœur, mes parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur encouragement et leur soutien durant toute ma vie, je vous remercie d'avoir fait de moi la personne que je suis aujourd'hui.

A ma source de bonheur, ma fille Ousline, je t'aime énormément et je te souhaite une vie pleine de bonheur et de réussite.

A mon mari Zinou que j'ai trouvé à mes côtés sans conditions.

A mes chers adorables frères Oussama et Achraf, je vous aime énormément.

A ma chère binôme « Zahra »

A mes adorables amies « Nesrine, Chaima, Asma, Oumayma » A tous mes amis « promotion 2018 » avec lesquelles j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur ;

A ma famille et à toute personne proche à mon cœur et qui a été toujours à mes côtés, je vous aime.

Moufida

Résumé

Des calculs ab-initio ont été réalisés sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des composées Cs_6MF_6 ($M=Cr$ et Ni) en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) basée sur la fonction Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) implémentée dans le code Quantum ESPRESSO. Les constantes élastiques des composés ont été estimées et les résultats obtenus vérifient les critères de stabilité. Les propriétés électroniques des composés indiquent que le composé Cs_2CrF_6 est un semi-métal et le composé Cs_2NiF_6 se comporte comme un semi-conducteur. En utilisant le modèle quasi harmonique de Debye implémenté dans le code Gibbs2, les propriétés thermodynamiques des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 telles que la capacité calorifique (C_V) et le coefficient de dilatation thermique (α) ont été aussi calculés et analysés.

Mots clés : DFT, Quantum ESPRESSO, pérovskite, propriétés électroniques, élastiques et thermodynamiques.

Abstract

Ab-initio calculations have been performed on the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of Cs_6MF_6 compounds ($M=Cr$ and Ni) using the formalism of the density functional theory (DFT). The exchange-correlation potential has been treated by the generalized gradient approximation (GGA) based on the Perdew-Burke-Ernzerhof function (PBE) implemented in the Quantum ESPRESSO code. The elastic constants of the compound have been estimated and the results obtained verify the stability criteria. The electronic properties of the compounds indicate that the compound Cs_2CrF_6 is a semi-metal and the compound Cs_2NiF_6 behaves as a semiconductor. Using the quasi-harmonic Debye model implemented in the Gibbs 2 program, the thermodynamic properties of Cs_2CrF_6 and Cs_2NiF_6 compounds such as the heatcapacity (C_V) and the thermal expansion (α) have also been calculated and analyzed.

Keywords : DFT, Quantum ESPRESSO, perovskite, electronic, elastic, and thermodynamic properties

ملخص

تم إجراء حسابات المبادئ الأولية على الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة والديناميكية الحرارية لمركبات Cs_6MF_6 (Ni و $Cr = M$) باستخدام شكلية نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تمت معالجة إمكانية الارتباط التبادلي خلال تقريب التدرج المعمم (GGA) استنادًا إلى دالة Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) المطبقة في كود Quantum ESPRESSO. تم تقدير الثوابت المرنة للمركبات وحقت النتائج التي تم الحصول عليها معايير الثبات. تشير الخصائص الإلكترونية للمركبات إلى أن المركب Cs_2CrF_6 شبه معدني وأن المركب Cs_2NiF_6 يتصرف مثل أشباه الموصلات. باستخدام نموذج Debye شبه التوافقي المطبق في كود Gibbs2، الخصائص الديناميكية الحرارية للمركبات Cs_2CrF_6 و Cs_2NiF_6 مثل السعة الحرارية (C_V) ومعامل التمدد الحراري (α). تم حسابها وتحليلها.

الكلمات المفتاحية: DFT, Quantum ESPRESSO, بيروفسكيت, الخصائص الإلكترونية, المرنة و الديناميكية الحرارية.

Sommaire

Résumé

Abstract

الملخص

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Partie 1 : Présentation des matériaux pérovskites et la méthode de calcul

Chapitre I : Présentation des Matériaux Pérovskites

I.1. Introduction	6
I.2. Définition de la Cristallographie.....	6
I.3. Définition d'un cristal.....	7
I.4. Maille et structure cristalline.....	8
I.4. 1. Définition de la maille.....	8
I.4. 2. Définition de la structure cristalline.....	9
I.5. Matériaux à structure pérovskite.....	10
I.5.1. Structure cristallographique des matériaux pérovskites.....	10
I.5.2. Stabilité de la structure.....	11
I.5.3. Facteur de tolérance de Goldschmidt.....	11
I.5.4. Les défauts dans les structures pérovskites.....	12
I.5. 5. Pérovskite double.....	12
I.5.7. Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications.....	13
1.6. Conclusion	14
Références.....	15

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1.Introduction	18
II.2. Equation de Schrödinger.....	18
II. 3.Approximation de bases.....	20
II.3.1. Approximation de Born Oppenheimer.....	20
II.3.2. Approximation de Hartree-Fock.....	21
II.4.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	22
II.4. 1. Théorème de Hohenberg et Kohn (HF-I).....	22
II.4.2. Les équations de Kohn-Sham	23
II.4.3. Approximations d'échange-corrélation.....	23
II.4.3.1. Approximation de la densité locale(LDA).....	24
II.4.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	25
II.4.4. Avantages et inconvénients de la DFT.....	25
II. 5. Code de calcul : (Quantum ESPRESSO).....	26
II.5.1 Introduction.....	26
II.5.2 Simulations de base.....	26
Conclusion.....	27
Références.....	28

Partie 2 :

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1. Introduction.....	32
III.2. Détail de Calcul.....	32
III.3. Tests de convergence.....	33
III.3.1. Energie de coupure.....	33
III.3.2. Point K	33
III.4. Propriétés Structurales des composés Cs_6CrF_6 et Cs_6NiF_6	33
III.5. Propriétés électroniques des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6	36
III.6. Densité d'états électronique pour les composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6	38
III.7. Propriétés thermodynamiques des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6	39
III.8. Effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique α des	

composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6	41
III.9. Capacité calorifique des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6	42
III.10. Module de compressibilité des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6	44
III.11. Propriétés élastiques des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6	44
III. 12. Conclusions.....	47
Références.....	48
Conclusion générale.....	49

Liste des tableaux

Chapitre III		
Tableau III.1	La constante de réseau optimisée a_0 (Å) et le module de compressibilité B_0 (GPa) pour deux pérovskites Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 sont calculés à l'aide d'approches GGA-PBE dans le code Quantum Espresso avec les données expérimentales et d'autres valeurs théoriques.	36
Tableau III.2	Les constants élastiques C_{ij} (GPa), module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et rapport de Poisson ν pour les composés Cs_2MF_6 (M= Cr and Ni).	46

Liste des figures

Chapitre I		
Figure I.1	Cristaux de neige	7
Figure I.2	Cristaux de bloc d'aluminium attaqué par un agent chimique	7
Figure I.3	Exemple de Maille du chlorure de sodium : un ion chlorure (vert) et un ion sodium (bleu) forment le motif élémentaire qui se retrouve aux sommets et aux centres des faces d'un cube	8
Figure I.4	Maille cristalline (a, b, c, α , β , γ)	8
Figure I.5	Les trois structures du système cubique avec le nombre d'atome par maille	9
Figure I.6	Réseau cristallin	10
Figure I.7	Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3	11
Figure I.8	Maille cubique de pérovskite simple ABO_3	12
Figure I.9.	Structure cristalline d' ABX_3 et A_2BX_6	13
Chapitre III		
Figure III.1	Variation de l'énergie en fonction de volume pour les composés Cs_2NiF_6 et Cs_2CrF_6	35
Figure III.2	Structures des bandes électroniques des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6	37
Figure III.3	Densités des états totales et partielles obtenues par la (PBE-GGA) pour les composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6	38
Figure III.4	Effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6	41
Figure III.5	Capacité calorifique à volume constant C_v des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6	42
Figure III.6	Capacité calorifique à pression constante C_p des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6	43
Figure III.7	Effet de la pression sur le module de compressibilité des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6	44

Liste des abréviations

CMR : La magnétorésistance colossale
DM-FM : ferromagnétisme demi-métallique
TC : Température de Curie
TMR : Magnétorésistance à effet tunnel
DFT : La théorie de la densité fonctionnelle
PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof
XC : L'énergie d'échange-corrélation
LDA : L'approximation de la densité locale
GGA : l'approximation du gradient généralisé
QE : Quantum Espresso
DRAM : La mémoire vive dynamique
K.S : Kohn Sham
OM : Orbital moléculaire
CLOA : Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
U.a : Unité atomique
PAW : Onde augmentée par projecteur
GMR : La magnétorésistance géante
Ecut : Energie de coupure
Ry : Rydberg
PZB : première zone de Brillouin
EOS : L'équation d'états
Cp : Capacité calorifique à pression constant
Cv : Capacité calorifique à volume constant
Dos : Densité d'états
F_{vib} : L'énergie libre de Helmholtz
NCPPs : Pseudo-potentiels à norme conservés
USPPs : Pseudo-potentiels Ultrasoft

Introduction générale

Introduction générale

L'objectif de la simulation en chimie est de déterminer les grandeurs structurales, thermodynamiques, spectroscopiques ou cinétiques accessibles par les méthodes courantes de la chimie quantique et des méthodes de simulation moléculaire [1]. Aujourd'hui la simulation moléculaire, qu'elle soit quantique ou classique, a pris une part essentielle dans tous les domaines de la chimie, elle repose sur une description des structures et un mode de calcul adéquats permettant la combinaison des aspects expérimentaux et théoriques.

L'avancement technologique ces dernières années a mené au développement des matériaux cristallins avec certaines qualités désirées permettant leurs applications dans différents domaines.

A ce stade les pérovskites sont actuellement intensivement étudiées compte tenu de leur potentiel industriel, présentant des propriétés électroniques qui varient de l'isolant au métallique et parfois demi-métallique.

Ces pérovskites possèdent des propriétés optiques, électroniques, chimiques et magnétiques tout à fait originales et très différentes de celles des atomes et du solide massif. Elles peuvent trouver de nombreuses applications technologiques prometteuses. Et c'est ce qui a motivé les chercheurs à faire diverses recherches sur la composition des dérivés de pérovskites, certains de ces dérivés qui ont montré des propriétés utiles sont les pérovskites doubles ordonnées A_2MX_6 . La famille des pérovskites doubles ordonnées, a été le sujet d'intenses recherches au cours des dernières décennies.

La compréhension des pérovskites doubles reste un défi pour la recherche fondamentale. Au meilleur de nos connaissances, peu de résultats expérimentaux et étude théorique ont été rapportés sur ses propriétés électroniques et magnétiques.

Actuellement, le développement dans les simulations informatiques a favorisé d'intéressantes études dans le domaine de la matière condensée. Il est maintenant possible de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des modélisations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable.

S'inscrivant dans cette thématique, Dans le présent travail, nous analysons les propriétés électroniques, élastiques et thermodynamiques des composés double pérovskites Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 . En utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT, Density

Fonctionnel Theory), ou le potentiel d'échange et de corrélations a été traité par l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [2] implémentée dans le code Quantum Espresso (QE) [3].

Le travail réalisé outre l'introduction et la conclusion générale, se divise en deux parties :

- ✚ **La première partie** étant la partie théorique est une synthèse bibliographique donnant un aperçu sur la cristallographie, les matériaux à structure pérovskite et leurs diverses applications. Ainsi qu'un aperçu sur l'équation de Schrödinger, On a commencé par l'approximation de Born Oppenheimer qui néglige la masses des noyaux pour résoudre l'équation de Schrödinger puis l'approximation Hartree –Fock des électrons indépendants émergeant dans un potentiel moyen, ensuite nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT). Nous introduisons par la suite les approximations utilisées pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation telle que l'approximation de la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA).
- ✚ **La deuxième partie** de notre travail regroupent toutes les interprétations et les discussions des résultats concernant les propriétés structurales électroniques, élastiques et thermodynamiques de nos matériaux (Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6).

Une conclusion générale est donnée en fin du manuscrit qui récapitule les motivations et les aboutissements de notre travail.

Références

- [1]. Cramer C.J., Essentials of Computational Chemistry: Theory and Models, Wiley, (2004).
- [2]. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters, 77(18), 3865, (1996).
- [3]. Giannozzi, P. & All. QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of physics: Condensed matter, 21(39), 395502, (2009).

Chapitre I. Présentation
des Matériaux
Pérovskites

Chapitre I : Présentation des Matériaux Pérovskites

I.1. Introduction

Les propriétés physiques des matériaux deviennent de plus en plus importantes pour les chercheurs afin de trouver de nouveaux matériaux répondant aux besoins du développement technologique, et donc du confort et de la civilisation humaine.

Étant donné que la pérovskite occupe la majeure partie du manteau de la croûte terrestre, l'étude des propriétés physiques de ces composés est hautement souhaitable en raison de leur importance technique [1].

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.

Actuellement, il est possible de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des modélisations ou «des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable.

I.2. Définition de la Cristallographie

La cristallographie est une science qui étudie les cristaux c'est à dire la formation, la croissance, la forme extérieure, la structure interne et les propriétés physiques de la matière cristallisée. Le mot cristal à son origine grecque qui veut dire glace. C'est au 19^{ème} siècle que la cristallographie se dégagait progressivement de la minéralogie et se rapprocha de la physique et de la chimie en devenant une science indépendante. Les figures I.1 et I.2 représentent respectivement :

- ✓ Des cristaux de neige,
- ✓ Des cristaux de bloc d'aluminium refroidit, dont la surface est polie et attaquée par un agent chimique. Les cristaux allongés sur le contour à partir desquels le refroidissement est parti et les petits grains de cristaux au cœur.

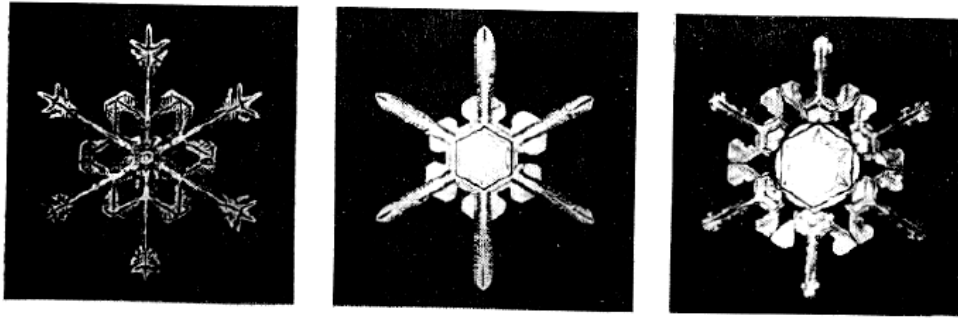


Figure I. 1. Cristaux de neige.



Figure I. 2. Cristaux de bloc d'aluminium attaqué par un agent chimique.

Les propriétés physicochimiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière. L'état cristallin est défini par un caractère périodique et ordonné à l'échelle atomique ou moléculaire [2].

I.3. Définition d'un cristal

Un cristal est un solide polyédrique, à structure régulière et périodique, formée d'un ensemble ordonné d'un grand nombre d'atomes (Figure I.3), de molécules ou d'ions. Un cristal est constitué d'un assemblage périodique de particules. Il peut être décrit par translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelle la maille. La description du cristal nécessite la connaissance du réseau et celle du motif. Il existe deux types de solides cristallisés :

- ✓ Les cristaux moléculaires.
- ✓ Les cristaux macromoléculaires.

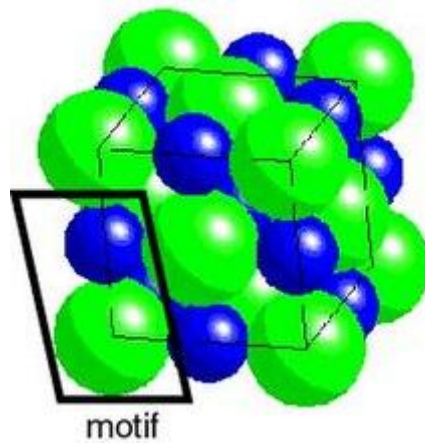


Figure I.3. Exemple de Maille du chlorure de sodium : un ion chlorure (vert) et un ion sodium (bleu) forment le motif élémentaire qui se retrouve aux sommets et aux centres des faces d'un cube.

I.4. Maille et structure cristalline

I.4. 1. Définition de la maille

Une maille est une unité de base parallélépipédique à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal uniquement par des translations. A trois dimensions, la maille est la plus petite entité (le plus petit volume) correspondant à un parallélépipède, Elle est définie par trois vecteurs a , b et c (les périodes suivant les axes ox , oy et oz , respectivement) non coplanaires et trois angles α , β et γ (Figure I.4). Avec cette maille on peut remplir tout l'espace du cristal sans laisser des lacunes.

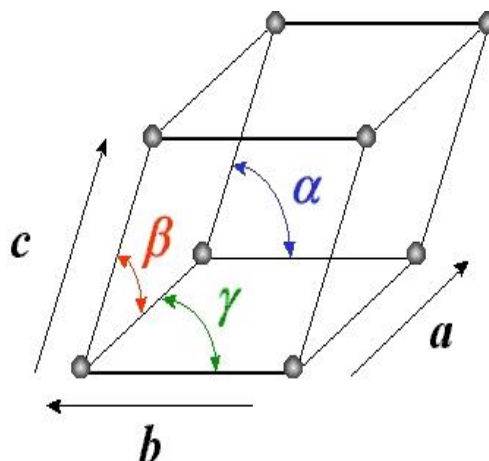


Figure I.4. Maille cristalline (a , b , c , α , β , γ).

On distingue deux types de mailles, simple et multiple :

- ⊕ une maille primitive (simple) contient seulement des nœuds aux sommets de la maille.
- ⊕ Une maille multiple en contient plus des nœuds aux sommets soit au centre du volume, soit aux centres de toutes les faces soit aux centres de deux faces opposées.

A trois dimensions pour le système cubique on distingue trois structures qui sont (Figure I.5):

- ✓ Cubique simple (cs),
- ✓ Cubique centrée (cc),
- ✓ Cubique à faces centrées

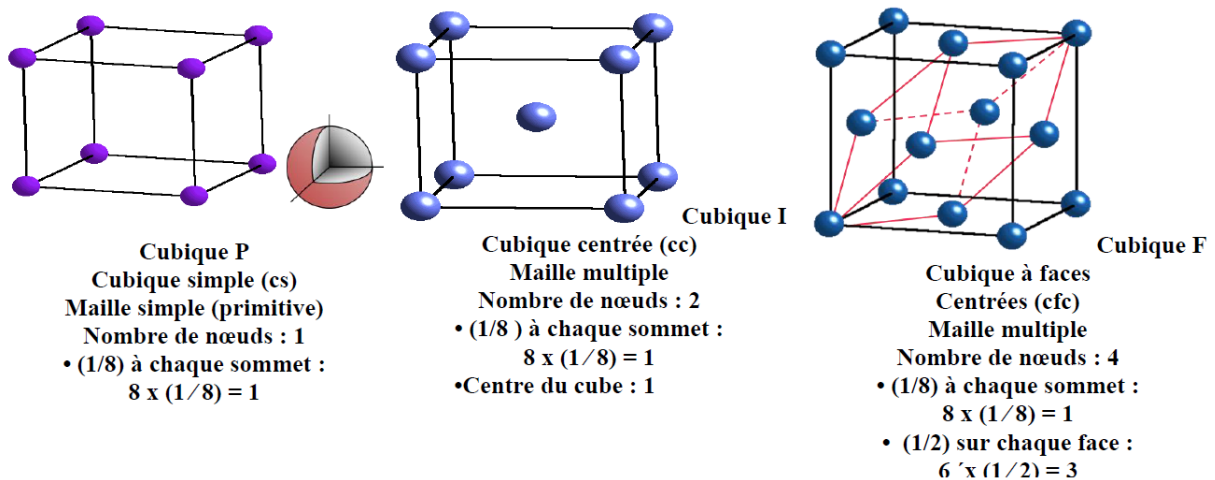


Figure I.5. Les trois structures du système cubique avec le nombre d'atome par maille.

I.4. 2. Définition de la structure cristalline

D'une façon plus simple on peut mettre :

$$\text{Structure cristalline} = \text{Réseau} + \text{Motif}$$

a. Définition du réseau cristallin :

Le réseau est engendré par la translation de la maille par les vecteurs de base ; tous les nœuds du réseau sont définis par cette translation.

Vecteur de Translation s'écrit : $T = u \cdot a + v \cdot b + w \cdot c$

Tel que : u, v et w trois entiers.

A, b et c les trois périodes suivants les trois directions de l'espace ox, oy et oz, respectivement.

b. Définition du motif :

Un motif est un atome (ion ou molécule) ou un groupement d'atomes de même nature ou de nature différente qui se répète, périodiquement, suivant les trois directions de l'espace pour décrire le cristal.

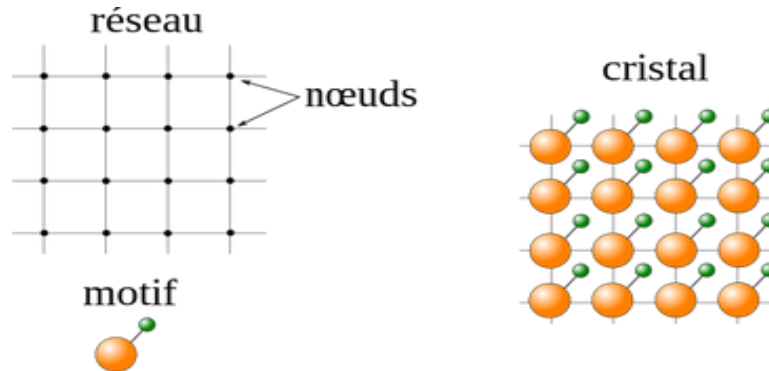


Figure I.6.Réseau cristallin.

Bien avant la description atomique des cristaux, en recherchant mathématiquement les structures qui sont compatibles avec une périodicité dans les trois directions de l'espace, Auguste Bravais (1848) a montré que le nombre de systèmes cristallins possibles était très limité. Il a répertorié 14 types de réseaux qui sont des variantes de seulement 7 systèmes cristallins [3].

I.5. Matériaux à structure pérovskite

I.5.1. Structure cristallographique des matériaux pérovskites

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium (CaTiO_3) identifié par le minéralogiste russe **Lev Aleksevich von Perovski**. La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues dans le domaine de la ferroélectricité. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes[4] représentés conventionnellement sous la formule chimique ABX_3 , où A est un cation de grand de taille (Ca, Sr, Ba, Pb, Bi...), B est un cation de petite taille (Ti, Zr, Fe, Sc....) et X est généralement O^{2-} ou F^- .

La structure pérovskite idéale est cubique, de paramètre a_0 ($\approx 4\text{\AA}$) et de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Elle peut être décrite comme l'empilement, le long de la direction $\langle 111 \rangle$ du cube, de plans compacts AX_3 . La séquence d'empilement est de type cubique faces centrées

(ABCABC...) et les cations B occupent de façon ordonnée un quart des cavités octaédriques ainsi formées.

Dans sa description classique, sous forme d'empilement de polyèdres, les anions oxygènes et les cations B forment des octaèdres BO_6 réguliers liés par leurs sommets le long des directions $\langle 100 \rangle$ du cube. Les cations A, de plus grande taille, se placent au centre de la large cavité cube octaédrique formée par 8 octaèdres BO_6 (figure I.7) [5].

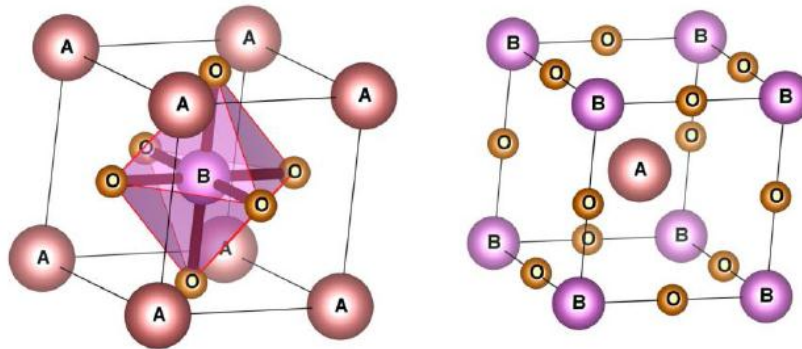


Figure I. 7.Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

I.5.2. Stabilité de la structure

Dans une structure idéale ou prototype, tous les ions sont en contact les uns avec les autres. L'octaèdre BX_6 est donc parfaitement régulier et forme un réseau 3D. Un cube sans déformation. Cependant, la symétrie de la structure pérovskite peut être réduite en fonction des ions constitutifs. En effet, la stabilité de la pérovskite dépend du rayon ionique et de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions [6].

I.5.3. Facteur de tolérance de Goldschmidt

La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille de pérovskite stable et pour l'existence ou non de distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons le maillage pérovskite idéal (cubique) présentée sur la figure I.8. Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle d'isocèle (marqué sur la figure I.8 avec des lignes épaisses), la longueur du côté est $r_A + r_o$ et celle de l'hypoténuse $r_B + r_o$ (r est le rayon de chaque ion). On peut alors écrire :

$$2(r_B + r_o)^2 = (r_A + r_o)^2, \text{ soit } \sqrt{2} (r_B + r_o) = (r_A + r_o)$$

Le rapport $t = (r_A + r_o) / \sqrt{2} (r_B + r_o)$ vaut 1 pour la structure cubique.

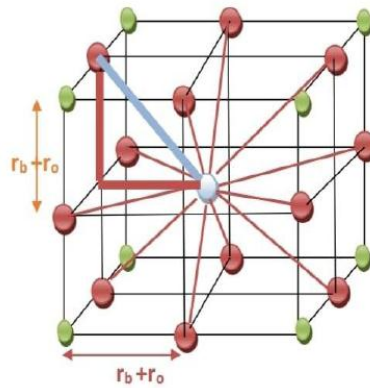


Figure I.8. Maille cubique de pérovskite simple ABO_3 [7].

Goldschmidt en 1927 a défini ainsi un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance « t » (facteur de Goldschmidt), qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite cubique comme :

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O) \text{ ou } t = d_{A-O} / \sqrt{2} d_{B-O}$$

Avec : d_{A-O} et d_{B-O} : les distances cation-oxygène.

D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport sa valeur idéale [8].

I.5.4. Les défauts dans les structures pérovskites

Ils existent différents types de défauts dans les structures pérovskites : la non-stœchiométrie peut être définie comme un défaut ponctuel causé par la formation de lacunes cationiques sur les sites A, B ou anioniques. La brownillerite de formule $A_2B_2O_5$ est considérée comme une pérovskite anioniquement déficiente avec un sixième de ses anions oxygènes manquants [9]. A l'inverse, les systèmes $LaMnO_{3+\lambda}$, $Ba_{1-\lambda}La_{\lambda}TiO_{3+\lambda/2}$ et $EuTiO_{3+\lambda}$ présentent un excès apparent de charges.

I.5.5. Pérovskite double

Les pérovskites doubles est à propos doublant la cellule unitaire ABX_3 le long des trois axes cristallographiques, puis en éliminant tous les autres cations du site B. (en remplaçant un cation du site B par une lacune) ce qui donne un matériau de formule A_2BX_6 , plus de 90.000 composés pourraient avoir cette structure de pérovskite [10]. Cela signifie qu'aujourd'hui seulement 1,8% de toutes les pérovskites sont connues [11].

La figure I.9 illustre les structures de pérovskite A_2BX_6 . Elles sont appelées pérovskites ordonnées par lacune. Ces pérovskites sont similaires aux pérovskites ordonnées, mais le cation du site B est partiellement remplacé par un vide, cela nécessite le doublement de l'état d'oxydation formel de la moitié restante.

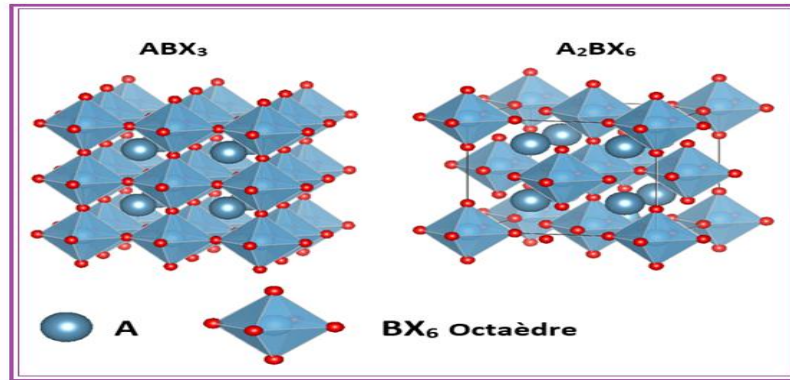


Figure I.9. Structure cristalline d' ABX_3 et A_2BX_6 .

Les matériaux A_2BX_6 ont montré des propriétés qui pourraient convenir à des applications en spintronique [12], photovoltaïques, cellules Soler [13-16] et dans les dispositifs optoélectroniques [17, 18] tels que les diodes émettrices et les photos détecteurs. Malgré toutes ces possibilités potentielles de cette famille les recherches restent limitées, pour cela on a choisi les composés Cs_2CrF_6 et le $CsNiF_6$ pour faire une étude sur leurs propriétés structurales, électroniques, élastique et thermodynamique.

I.5.7. Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications

Les pérovskites sont des caméléons inorganiques grâce à la diversité des propriétés physico-chimiques qu'elles leur procèdent. On cite quelques une :

- ✚ Supraconductivité : Les pérovskites sont des supraconducteurs à des températures élevées. Elles sont utilisées dans les condensateurs, les appareils à micro-ondes [19] et l'électronique ultrarapide [20].
- ✚ Piézoélectricité : Ces pérovskites transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, elles sont utilisées dans les microphones, circuit d'allumage et capteurs sous-marins [21].
- ✚ Catalyseurs : Elles accélèrent les réactions chimiques utilisées comme cathode dans les piles à combustible [22].

✚ Magnétorésistance : Les pérovskites changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Elles sont utilisées dans les bandes et les disques magnétiques.

✚ Ferroélectricité : La propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur comme BaTiO_3 et PZT [23].

Les pérovskites ont des possibilités d'utilisation quasi universelles car il est possible de faire varier dans des limites très larges leurs propriétés.

1.6. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'exposer la théorie concernant les structures pérovskites. Les premiers paragraphes ont porté sur les notions de la cristallographie. Nous avons ensuite pu décrire la théorie concernant la stabilité des composés à structure pérovskite ainsi que les indices permettant de prévoir la possibilité d'obtenir cette structure en détaillant le facteur de Goldschmidt et les différentes formes de pérovskites existantes, que ce soit les formulations simples de types ABX_3 ou celles, plus complexes.

Une fois les données structurales détaillées, nous nous sommes concentrés sur les propriétés attendues pour ces composés.

Références

- [1]. Aicha M, la structure électronique des pérovskites défectives en atome d'oxygène de type $MNbO_3$ (M=Ba,Sr):calcul de premiers-principes, thèse de doctorat, Université d'Oran1 Ahmed Ben Bella, (2011).
- [2]. Bensaada S., Notions de cristallographie, Université de Biskra, (2019).
- [3]. Belfar A., Université d'Oran des Sciences et de la Technologie, Mohamed Boudiaf, (2014).
- [4].Sahraoui K., Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$, Thèse de magister, Université Mentouri Constantine, (2008).
- [5].Mitchell R.H., Perovskites: modern and ancient, Almaz Press,(2002).
- [6]. Sabir B, Samira C, Etude générale des méthodes d'élaboration et de caractérisation des oxydes mixtes. Mémoire de Master en chimie des matériaux, université de Jijel, (2020).
- [7].Warda B, Warda G, Wassila C, Synthèse et Caractérisation physicochimiques De la pérovskite $LaAlO_3$, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf – M'sila, (2020).
- [8].Razaiguia M, Etude des propriétés structurales électroniques et magnétiques de pérovskites $PrXO_3$ (X=Cr, Mn, Fe, V), Thèse de doctorat, Université de Jijel, (2018).
- [9]. D.M. Smyth, Annu. Rev. Mater. Sci., 15, 329, (1985).
- [10]. Filip, M. R., & Giustino F., The geometric blueprint of perovskites. Proceedings of the National Academy of Sciences, 115(21), 5397-5402, (2018).
- [11].Boubchir M., Développement massive de nouveaux matériaux par l'approche ab-initio couplé au datamining (Thèse de doctorat), Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, (2022).
- [12].Faizan M., Khan S. H., Murtaza G., Khan A., & Laref A., Electronic and magnetic properties of alkali metal chlorides A_2MCl_6 (A= K, Rb, Cs; M= Mn, Mo): A density functional theory study, International Journal of Modern Physics B, 33(09), 1950072, (2019).
- [13]. Anbarasan R., Srinivasan M., Sundar J. K., & Ramasamy P., First principle study of structural, mechanical, electronic and optical properties of K_2TiX_6 (X= Cl, Br, I) for photovoltaic applications. Solid State Sciences, 118, 106654, (2021).
- [14].Kaltzoglou A., Antoniadou M., Kontos A. G., Stoumpos C. C., Perganti D., Siranidi E., &Falaras P., Optical-vibrational properties of the Cs_2SnX_6 (X= Cl, Br, I) defect perovskites and hole-transport efficiency in dye-sensitized solar cells, The Journal of Physical Chemistry C, 120(22), 11777-11785, (2016).

- [15]. Lee B., Stoumpos C. & All, Air-stable molecular semiconducting iodosalts for solar cell applications: Cs_2SnI_6 as a whole conductor, *Journal of the American Chemical Society*, 136(43), 15379-15385, (2014).
- [16]. Qiu X., Cao B., Yuan S., Chen X., Qiu Z., Jiang Y., Kanatzidis, M. G., From unstable CsSnI_3 to air-stable Cs_2SnI_6 : A lead-free perovskite solar cell light absorber with band gap of 1.48 eV and high absorption coefficient, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 159, 227-234, (2017).
- [17]. Zhao, X. H., Tang, T. Y., Xie, Q., Lu, L. M., & Tang, Y. L., Density functional theory investigation of the mechanical, electronic and optical properties of Pb-free vacancy-ordered double perovskites K_2PdCl_6 and K_2PdBr_6 , *Physica Scripta*, 97(1), 015801, (2022).
- [18]. Faizan, M., Bhamu, K. C., Murtaza, G., He, X., Kulhari, N., AL-Anazy, M. M., & Khan, S. H, Electronic and optical properties of vacancy ordered double perovskites A_2BX_6 (A= Rb, Cs; B= Sn, Pd, Pt; and X= Cl, Br, I): a first principles study, *Scientific reports*, 11(1), 1-9(2021).
- [19]. Demazeau G., J., *Développements Technologiques et Scientifiques*, 12, 933, (2009).
- [20]. Ghedira M., J., Marcus, J. Mercier, and C. Schlenker, *J. Chim. Sol.* 47, 113, (1983).
- [21]. Von Der R. et al, *solides State Communications*, 3, 151, (1979).
- [22]. Guillaume P. et al, *Comptes Rendus Chimie*, 12, 731, (2009).
- [23]. Chun-lian Hu et al, *Solide State Communications*, 149, 334, (2009).

Chapitre II. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Chapitre 2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1. Introduction

La chimie théorique est une discipline neuve, apparue vers 1930. Se développant lentement jusqu'à la seconde Guerre mondiale, puis plus rapidement dans les années cinquante, elle a connu un essor important depuis 1960 grâce au progrès des ordinateurs.

Son objectif est l'application de la mécanique quantique ou ondulatoire aux problèmes de la chimie. Il s'agit aussi bien de calculer une propriété chimique, à partir des équations de base de cette mécanique, que de fournir les concepts nécessaires à la compréhension des phénomènes.

Dans la grande majorité des cas, les principes et les équations de base interviennent pour permettre au théoricien de déterminer le comportement des électrons dans les molécules. Ce comportement détermine à son tour la géométrie et la structure des molécules ainsi que leur aptitude à entrer en réaction et les changements et déformations qu'elles subissent lorsqu'elles réagissent [1].

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [2] c'est imposée actuellement comme étant l'outil théorique le plus intéressant pour la description et l'analyse des propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons.

Le but des méthodes DFT est de déterminer les fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [3].

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter les différents niveaux d'approximation nécessaire à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ainsi on exposera les fondements de la DFT.

Nous citerons ensuite les méthodes d'approximation utilisées : l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA. On finira par une présentation du code de calcul : (Quantum ESPRESSO).

II .2. Equation de Schrödinger

En chimie moléculaire, le but fondamental de toute méthode quantique est basé sur la résolution de l'équation dite de Schrödinger indépendante du temps. L'équation de

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

Nous pouvons alors écrire l'équation suivante, pour laquelle l'opérateur Hamiltonien associé à l'énergie de l'état stationnaire E se nomme \hat{H} et Ψ est une fonction propre du système étudié qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

La résolution de cette équation dépend des approximations utilisées. Il s'agit de rechercher les solutions de l'équation suivante (2.1).

La forme générale de l'opérateur Hamiltonien dans un contexte moléculaire prend en compte cinq contributions à l'énergie totale du système : les énergies cinétiques des électrons et des noyaux, l'énergie d'attraction électron-noyau, et les énergies de répulsions électron-électron et noyau-noyau. Généralement, l'Hamiltonien, H est donné par :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (2.2)$$

\hat{T}_e : L'opérateur de l'énergie cinétique totale des électrons :

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m} \quad (2.3)$$

\hat{T}_N : L'opérateur de l'énergie cinétique totale des noyaux :

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} \quad (2.4)$$

\hat{V}_{ee} : L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.5)$$

\hat{V}_{NN} : L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_I^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.6)$$

\hat{V}_{Ne} : L'énergie d'interaction coulombienne attractive noyau-électron.

$$\hat{V}_{Ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (2.7)$$

Z_I et Z_J . sont les number atomique des noyaux I et J.

Les indices {I ; J} et {i ; j} représentent les noyaux et les électrons respectivement.

m_i, M_I Sont les masses des électrons et des noyaux respectivement.

$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ Distance entre les électrons i et j.

$|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$ Distance entre les noyaux I et J.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes (à un électron). Il faut donc recourir à des approximations pour pouvoir résoudre numériquement cette équation [4, 5].

II.3. Approximation de bases

II.3.1. Approximation de Born Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifiée par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons.

Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_N = 0$) et l'énergie coulombienne (V_{N-N}) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (2.8)$$

La fonction d'onde Ψ décrivant un état stationnaire de la molécule considéré va naturellement être fonction des positions électroniques \mathbf{r} et des positions nucléaires \mathbf{R} .

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = \Psi_{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \Psi_{noy}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \quad (2.9)$$

Avec :

$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$: Fonction d'onde des noyaux, indépendante des positions \vec{r}_i des électrons

$\Psi_{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_A)$: Fonction d'onde électronique propre de \hat{H}_{ele} :

$$H_{el} \Psi_{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = E_{el}(\vec{R}_A) \Psi_{el}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \quad (2.10)$$

E_{el} : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Cette approximation reste difficile à résoudre l'équation, pour cela d'autres approximations sont introduites comme la méthode de Hartree et Hartree-Fock [6].

II.3.2. Approximation de Hartree-Fock

En 1928, Hartree [7] propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono-électroniques.

$$\Psi_{\text{approche}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (2.11)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir en compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux Conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Fock[8] a démontré en 1930 que la méthode de Hartree violait le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde. Selon le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique au même moment. Fock [9] a proposé d'utiliser le principe d'exclusion de Pauli pour corriger ce défaut, ce qui a permis d'écrire la fonction d'onde multiélectronique sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix} \quad 2.12$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation.

Cette méthode prend en considération l'échange électronique, mais elle ignore la corrélation existante entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen.

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais DFT) on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L.H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P.A. Dirac (1930) [10,11] sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [12]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [13], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

Plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- ✓ Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- ✓ La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- ✓ Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type post-HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.

II.4. 1. Théorème de Hohenberg et Kohn (HF-I)

Ce théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Ceci vient du fait qu'il existe une correspondance univoque entre la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Puisque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine n , elle détermine également la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ^0 et les propriétés électroniques associées. Ainsi :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) dr = F^{HF}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) dr \quad (2.13)$$

Où F^{HF} est la partie universelle de la fonctionnelle, appelée fonctionnelle de Hohenberg Kohn. Elle contient l'énergie cinétique et le potentiel d'interaction électron-électron.

Second Théorème de Hohenberg et Kohn (HK-II) : Etablissement d'un principe variationnel

Le deuxième principe de Hohenberg et Kohn stipule que la fonctionnelle définie que la fonctionnelle d'énergie $E(\rho)$ est minimum quand une densité électronique quelconque ρ correspond à la densité de l'état fondamental ρ_0 . Partant de cet énoncé, on peut donc utiliser le principe variationnel pour déterminer la densité et l'énergie de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (2.14)$$

II.4.2. Les équations de Kohn-Sham

Le dernier problème laissé par les théorèmes de Hohenberg-Kohn fut résolu une année après la publication de leurs travaux par Lu Jeu Sham et Walter Kohn en 1965 [14].

La résolution de $F[\rho]$ a été accomplie en remplaçant le problème de N électrons interagissant entre eux, en un problème à N particules fictives indépendantes possédant la même densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et baignant dans un potentiel effectif V_S .

Ainsi l'équation de Shrodinger se transforme en N équations mono-électroniques de Shrodinger communément appelées équations de Kohn-Sham:

$$[-1/2 \nabla^2 + V_s(\mathbf{r})]\Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

$$\text{Avec: } V_s = V_{\text{noy}} + V_H[\rho_s(\mathbf{r})] + V_{XC}[\rho_s(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^M |\Phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.17)$$

Où V_s représente le champ effectif dans lequel baigne les électrons,

V_H le potentiel d'Hartree, V_{noy} le potentiel crée par les noyaux,

V_{XC} le potentiel d'échange et corrélation,

ρ_s la densité électronique du système,

Φ_i et ε_i respectivement, la fonction d'onde mono électronique et l'énergie qui lui correspond.

Dans les équations (2.15), (2.16), (2.17) seul $V_{XC}[\rho_s(\mathbf{r})]$ a besoin d'être approximé car toujours impossible à calculer jusqu'à nos jours.

II.4.3. Approximations d'échange-corrélation

Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière. Nous allons apporter quelques définitions des plus populaires d'entre elles à savoir qu'il s'agit de deux types d'approximations :

- ✓ L'approximation de la densité locale (LDA).

- ✓ L'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

II.4.3.1. Approximation de la densité locale(LDA)

Ces fonctionnelles sont basées sur l'approximation du potentiel d'échange-corrélation pour un Gaz uniforme d'électrons. L'approximation LDA consiste à diviser l'espace en éléments de volume infinitésimaux dans lesquels la densité est considérée comme constante. On peut exprimer cette énergie d'échange-corrélation comme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (2.18)$$

On sépare ensuite l'énergie d'échange-corrélation ε_{XC} comme la somme des contributions d'échange ε_X et de corrélation ε_C . Dans les conditions du gaz uniforme d'électrons, l'expression de l'énergie d'échange est connue de manière exacte.

Dans un premier temps, l'approximation LDA connut un grand succès en physique du solide. Mais les chimistes ont vite constaté un manque de précision générale dans l'utilisation de cette fonctionnelle. Notons cependant que la fonctionnelle LDA ne possède aucun paramètre empirique.

La LDA donne, par exemple une faible estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100% d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Aussi elle ne permet pas de corriger le problème de self interaction.

Il a été également noté que :

- ✚ Les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées, et que l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille ou la dimensionnalité du système diminue [15].
- ✚ Les longueurs de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, souvent faiblement, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes.
- ✚ Les fréquences de vibration des petits systèmes sont généralement surestimées et l'erreur peut même avoisiner les 50% dans quelques cas pathologiques [16, 17].

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (local spin density approximation). Cette approche permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants.

II.4.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans le but de rechercher de meilleures performances et des résultats bien précis, et comme une tentative de hiérarchisation des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation [18]. Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [19] qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient c.à.d. inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange corrélation.

Pour avoir une idée générale des performances des fonctionnelles, deux critères ont été retenus : la prédiction sur les énergies d'atomisation pour les propriétés énergétiques et la prédiction sur les longueurs des liaisons pour la géométrie. Le fait d'utiliser une fonctionnelle GGA n'améliore généralement pas les résultats sur les longueurs des liaisons par rapport à la LDA. On peut noter que les GGA ont tendance à systématiquement surestimer les longueurs des liaisons. Parmi les plus connues, on retiendra celle de Perdew qui propose sa fonctionnelle PW86 [20] significativement plus performante que LDA sans paramètre empirique. Becke propose parallèlement sa fonctionnelle B86 [21] puis B88 [22] qui, cette fois ci, sont basées sur des paramètres empiriques.

II.4.4. Avantages et inconvénients de la DFT

Avantages

- ✓ La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible cout, des résultats d'une haut précision.
- ✓ Il est capable d'étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons par la DFT.
- ✓ Elle est aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques.
- ✓ Les calculs DFT donnent de bons résultats sur les propriétés liées à la structure électronique des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques).
- ✓ On peut prendre en compte la température

Inconvénients

- ✓ On ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun critère véritable qui permet d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

- ✓ Les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé. Des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps pour une description des états excités ont été faits.
- ✓ Les calculs peuvent être très longs. Nécessite une bonne connaissance des équations de base [23].

II. 5. Code de calcul : (Quantum ESPRESSO)

II.5.1 Introduction

Quantum ESPRESSO est une suite de codes de calcul, pour les structures électroniques et la modélisation de matériaux, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, une base d'ondes planes et les pseudo-potentiels.

Cette suite de codes est construite autour de l'usage des conditions aux limites périodiques qui permet de traiter les systèmes cristallins. Les systèmes finis sont aussi traités en utilisant des super-cellules.

Quantum ESPRESSO peut être utilisé, aussi bien pour les métaux que pour les isolants. Les cœurs atomiques peuvent être représentés par des pseudo-potentiels à norme conservés (NCPPs), Ultrasoft (USPPs). Plusieurs fonctions d'échange-corrélation sont disponibles (LDA, GGA, ou plus avancées Hubbard U corrections, Meta-GGA et fonctionnelles hybrides).

II.5.2 Simulations de base

Parmi les simulations de base pouvant être réalisées avec Quantum ESPRESSO, nous citons :

- ✚ Le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques ou isolés, et de leurs énergies fondamentales ;
- ✚ Optimisation structurale complète des systèmes microscopiques et macroscopiques ;
- ✚ L'état fondamental des systèmes magnétiques, incluant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite ;
- ✚ Dynamique moléculaire ab initio ;
- ✚ Théorie de la fonctionnelle de la densité en perturbation (DFPT), afin de calculer les secondes et troisièmes dérivées de l'énergie pour une longueur d'onde arbitraire, ce qui nous permet d'obtenir les courbes de dispersion de phonons, les interactions électron-phonons et phonons-phonons, spectres infrarouge ...etc. ;
- ✚ Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ;

Bien sûr, Quantum ESPRESSO possède des fonctionnalités plus avancées et d'autres en cours de développement, tel que la TDFT, qui sont décrites en détail dans la base d'aide de la suite [24 ,25].

II.6. Conclusion

Ce chapitre met donc en place le cadre théorique dans lequel sont réalisées nos simulations, et permet d'avoir une idée globale sur les mécanismes et la nature des calculs effectués. Les détails concernant la mise en place de l'environnement de calcul sont donnés dans le chapitre suivant, ainsi que les résultats obtenus et leur discussion.

L'intérêt de ce volet est de préparer le lecteur à comprendre la partie qui contient les résultats de nos travaux de recherche.

Référence

- [1].Lionel S., François VOLATRON, « CHIMIE THÉORIQUE », Encyclopedie Universalis [enligne], disponible sur : UR<https://www.universalis.fr/encyclopedie/chimietheorique/>
- [2].Hohenberg, P., & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas, *Physical review*, 136(3B), B864,(1964).
- [3]. Parr, R. G., Yang W., *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, 1, (1989).
- [4]. Schrödinger E., *Ann. Physik*, 79, 489, (1926).
- [5]. Epstein T., *the Variation Method in Quantum Chemistry*, Academic Press: New York, (1974).
- [6].Szabo A., N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*, Dover Publications Inc., New York, (1996).
- [7].Hartree D.R., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24, 89, (1928).
- [8].Fock V.Z., *Phys.*, 1930, 24, 89.
- [9].Fock V., *Zeitschriftfür Physik*, 61(1), 126-148, (1930).
- [10]. Thomas, L. H., The calculation of atomic fields, In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548, (1927, January).
- [11].(a) Dirac, P. A. M., The quantum theory of the electron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 117(778), 610–624, (1928). (b) Dirac, P. A. M., The Quantum theory of electron. 2. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 118, 351(1928).
- [12].Fast, L., Wills, J. M., Johansson, B., & Eriksson, O., Elastic constants of hexagonal transition metals: Theory, *Physical Review B*, 51(24), 17431, (1995).
- [13].Hohenberg, P., & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physicalreview*, 136(3B), B864,(1964).
- [14]. Kohn W. and Sham L. J., “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, (1965).
- [15]. Sommerfeld Z., *Phys.*47, 1, (1928).
- [16]. Davidov A.,*Théorie du solide*, (1980).
- [17]. P. Giannozzi and all. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(39) :395502, (2009).
- [18]. Vosko S.H., Wilk L., and Nussair, *Can.J.Phys.*58(8)1200-1211, (1980).

- [19]. Langreth D., Perdew J., Phys. Rev. B 215469,(1980).
- [20]. Perdew J. P. , Wang Y., Phys. Rev. B. 33 8800,(1986).
- [21]. Becke A. D., J. Chem. Phys. 84 4524,(1986).
- [22]. Becke A. D., Phys. Rev. A. 38 3098,(1988).
- [23]. Bouchama anis, Etude théorique par la méthode DFT des composés α -aminophosphonates synthétisés à partir de para phénylenediamine, mémoire de master, université Ferhat ABBAS Sétif 1, (2020).
- [24]. Davidov A., Théorie du solide, (1980).
- [25]. Giannozzi P. and all, Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of Physics : Condensed Matter, 21(39) :395502, (2009).

Chapitre III. Résultats et discussion

Chapitre III. Résultats et discussion

III.1. Introduction

L'objectif principal de ce travail est de faire une étude théorique sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des pérovskites doubles (Cs_2NiF_6 et Cs_2CrF_6) en utilisant la théorie DFT, en se basant sur la méthode de PBE et en utilisant 'ultra soft' pseudo potentiels pour traiter les électrons de cœur. Il y a peu d'étude sur ces matériaux, à travers notre étude théorique, on comprendra davantage les résultats expérimentaux obtenus sur ces classes des matériaux.

Dans cette partie, on expose les résultats des différents calculs avec interprétation. Pour commencer, on essaye d'expliquer ce que veut dire un code de calcul Quantum ESPRESSO.

III.2. Détail de Calcul

Dans cette étude, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 en utilisant la théorie de la DFT qui est implémenté dans le code Quantum ESPRESSO. Nous avons également utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA) dans le paramétrage de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) a été utilisé pour calculer les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés Cs_2NiF_6 et Cs_2CrF_6 . Les propriétés thermodynamiques de ces composés ont été estimées en se basant sur l'approximation de Debye qui est implémenté dans le code Gibbs[1, 2]. Après avoir fait les tests de convergence on choisit les paramètres suivant ;

$E_{\text{cut}} = 50 \text{ Ry}$ et K-points ($k \times k \times k$) = $8 \times 8 \times 8$ mesh.

Dans nos calculs, les structures électroniques des atomes adoptées sont:

Cs^{55} : $[\text{Xe}] 6s^1$

F^9 : $1s^2 2s^2 2p^5$,

Cr^{24} : $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$

Ni^{28} : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$

III.3. Tests de convergence

Les tests de convergence sont réalisés en variant les deux paramètres essentiels tels que l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre de k .

III.3.1. Energie de coupure

Ce paramètre est critique dans le calcul. On obtient une bonne convergence, l'énergie de coupure est extrêmement importante. On peut aussi extraire la taille de la base de l'onde plane utilisée.

III.3.2. Point K

Plus le nombre de points k est grand, plus la qualité du calcul est bonne, de sorte qu'un grand nombre de k points est nécessaire pour une représentation lisse de l'espace réciproque. Par contre, un grand nombre de k points nécessite un coût de calcul plus élevé. Par conséquent, il est avantageux d'identifier le nombre de points k où une convergence vers le résultat exact de l'intégrale est observée.

Des tests pour l'optimisation de l'énergie de coupure ont été effectués en variant l'énergie de coupure de 25 Ry à 50 Ry. Après on optimiser le nombre de points spéciaux 'K' pour le maillage de la première zone de Brillouin (PZB). Présente la variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points K pour les composés Cs_6CrF_6 et Cs_6NiF_6 . Pour les deux composés.

Donc, les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés Cs_6CrF_6 et Cs_6NiF_6 ont été effectuées en utilisant la méthode PBE avec les paramètres suivants : $E_{\text{cut}}=50$ Ry et $k \times k \times k = 8 \times 8 \times 8$ [3].

III.4. Propriétés Structurales des composés Cs_6CrF_6 et Cs_6NiF_6

Pour calculer des propriétés physiques des matériaux, on doit en premier temps optimiser leurs structures, c'est-à-dire déterminer leurs propriétés structurales. L'optimisation structurale d'un matériau est la détermination de leurs paramètres structuraux à l'équilibre, c'est-à-dire, le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B'). Dans cette études, nous avons estimé le paramètre du réseau (a_0) des deux composés par deux méthodes ; BFGS et Birch-Munnaghan. Pour la deuxième méthode, nous avons effectué un calcul auto-cohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau (a_0) au voisinage de la valeur expérimental. Ensuite, les courbes des

énergies en fonction du volume élémentaire ont été fritées à l'aide de l'équation d'état (EOS) de troisième ordre donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B_0^- + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}$$

E_0 : L'énergie totale d'un matériau à l'équilibre.

V_0 : Respectivement le volume à l'équilibre,

B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression

$$B = V (\partial^2 E) / (\partial V^2)$$

Le paramètre du réseau d'équilibre (a_0) est donné par le minimum de la courbe représentante de l'énergie total (figure III.1).

Le paramètre de maille et le module de compressibilité B et sa dérivé B' pour les composés Cs_6CrF_6 et Cs_6NiF_6 ont été obtenus et les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau III.1.

Le module de compressibilité d'une substance détermine l'incompressibilité ou la résistance à la compressibilité et sa dérivée indique la pression ou la contrainte qu'un matériau peut facilement supporter, une petite valeur estimée du module de compressibilité pour les composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 révèle qu'ils sont des matériaux fragiles et compressibles. En plus, la valeur du paramètre du réseau des deux composés estimée par la méthode de BFGS est légèrement inférieure à celle obtenue par l'équation d'état de Birch-Munnaghan. La différence entre les deux valeurs ne dépasse pas 0.4 %. Donc, les propriétés électroniques et élastiques des composés ont été calculées en se basant sur la valeur du paramètre du réseau estimée par l'équation de Birch-Munnaghan.

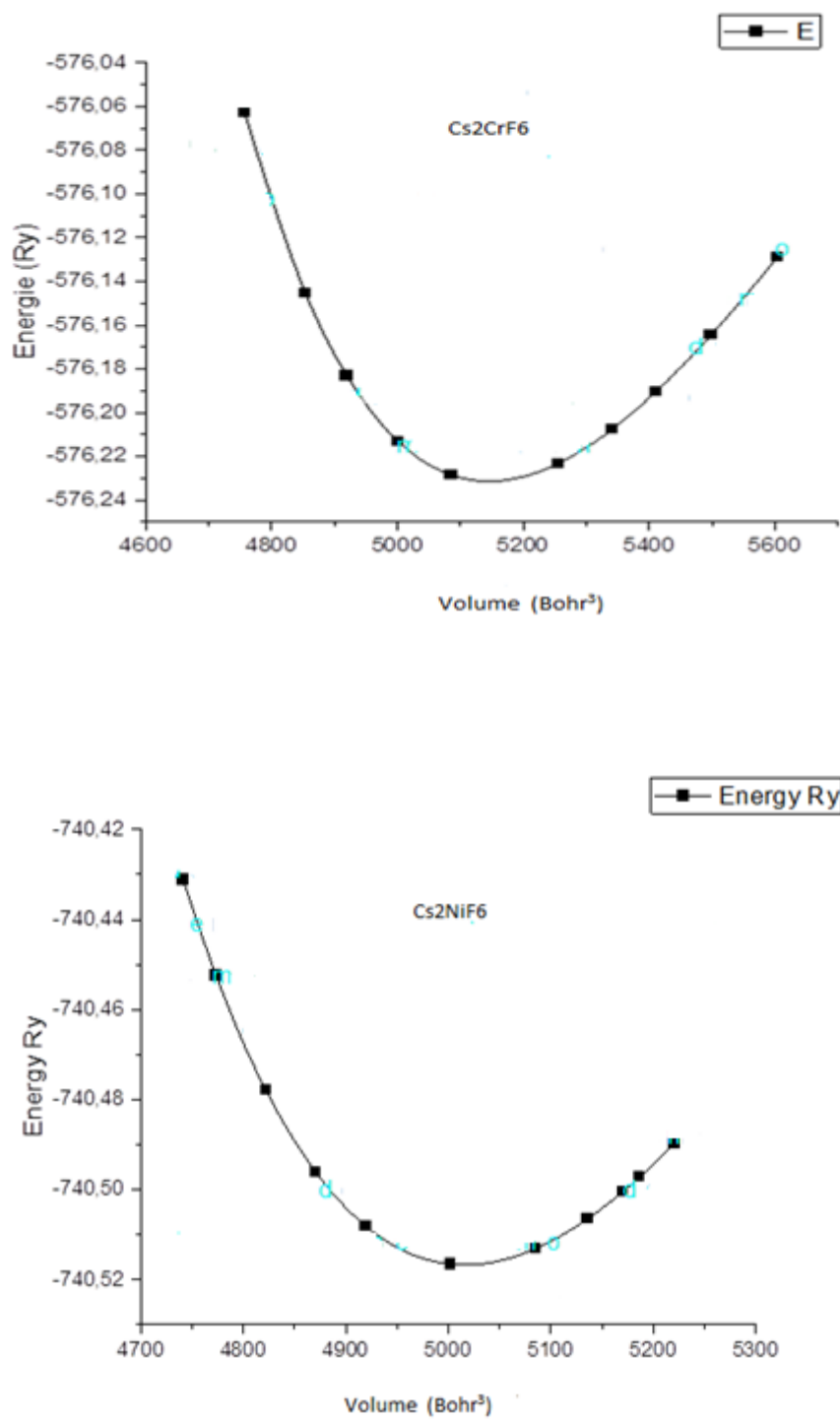


Figure III.1 : Variation de l'énergie en fonction de volume pour les composés Cs_2NiF_6 et Cs_2CrF_6 .

Tableau III.1 : La constante de réseau optimisée a_0 (Å) et le module de compressibilité B_0 (GPa) pour deux pérovskites Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 sont calculés à l'aide d'approches GGA-PBE dans le code Quantum Espresso avec les données expérimentales et d'autres valeurs théoriques.

Composé		(a_0)	B(GPa)	B'
Cs_2CrF_6	Present	9,10*	-	0
		9,14**	263,346	10,905
Cs_2NiF_6	Present	9,05011*	-	0
		9,0583**	244,582	16,923

* Valeur calculée par méthode BFGS

** Valeur calculée par méthode Birch-Munnaghan

III.5. Propriétés électroniques des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6

L'étude des propriétés électroniques, nous permet d'analyser et de comprendre la nature de liaison entre les différents atomes du système, évaluer les structures des bandes des composés en calculant leur énergie de gap[4] et elle est essentielle pour l'étude des transitions optiques et les photoémissions ainsi la réalisation des dispositifs en optoélectronique.

Les structures des bandes électroniques pour les deux composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 ont été calculées par la méthode PBE et représentées dans la figure III. 2.

Les structures des bandes pour les deux composés sont été calculées en utilisant la méthode PBE. Tous les calculs ont été réalisés en introduisant les paramètres du réseau d'équilibre qui ont été optimisés par l'équation d'état de Birch-Munnaghan. Les structures de bandes sont représentées dans la gamme énergétique entre -8 eV et 8 eV pour le composé Cs_2CrF_6 et de -7 eV à 10 eV pour le composé Cs_2NiF_6 .

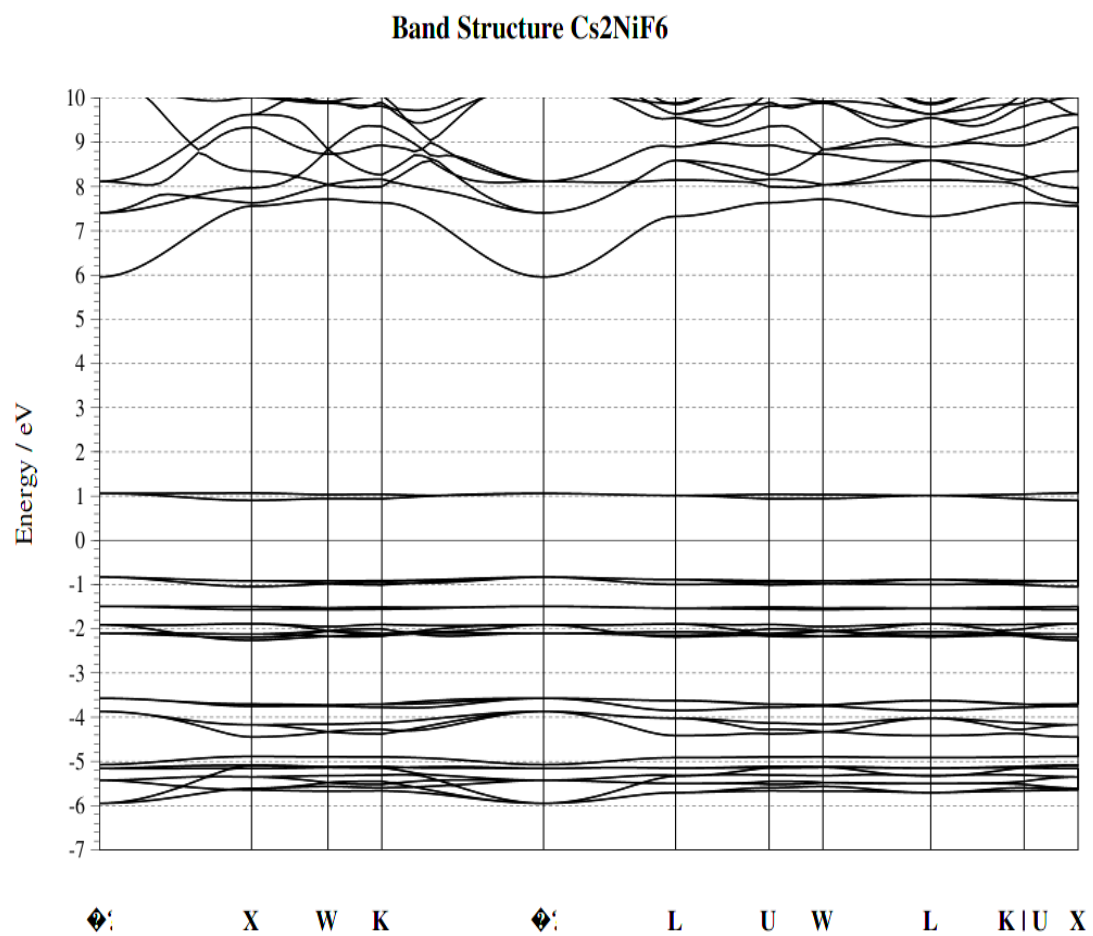
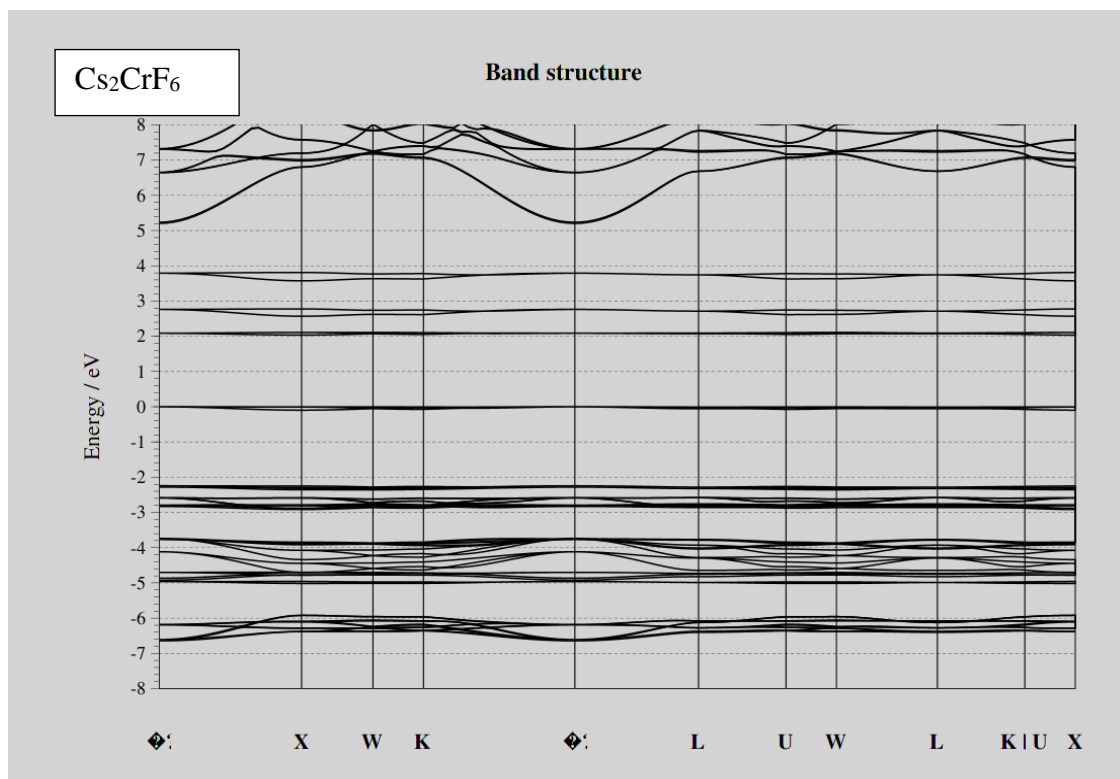


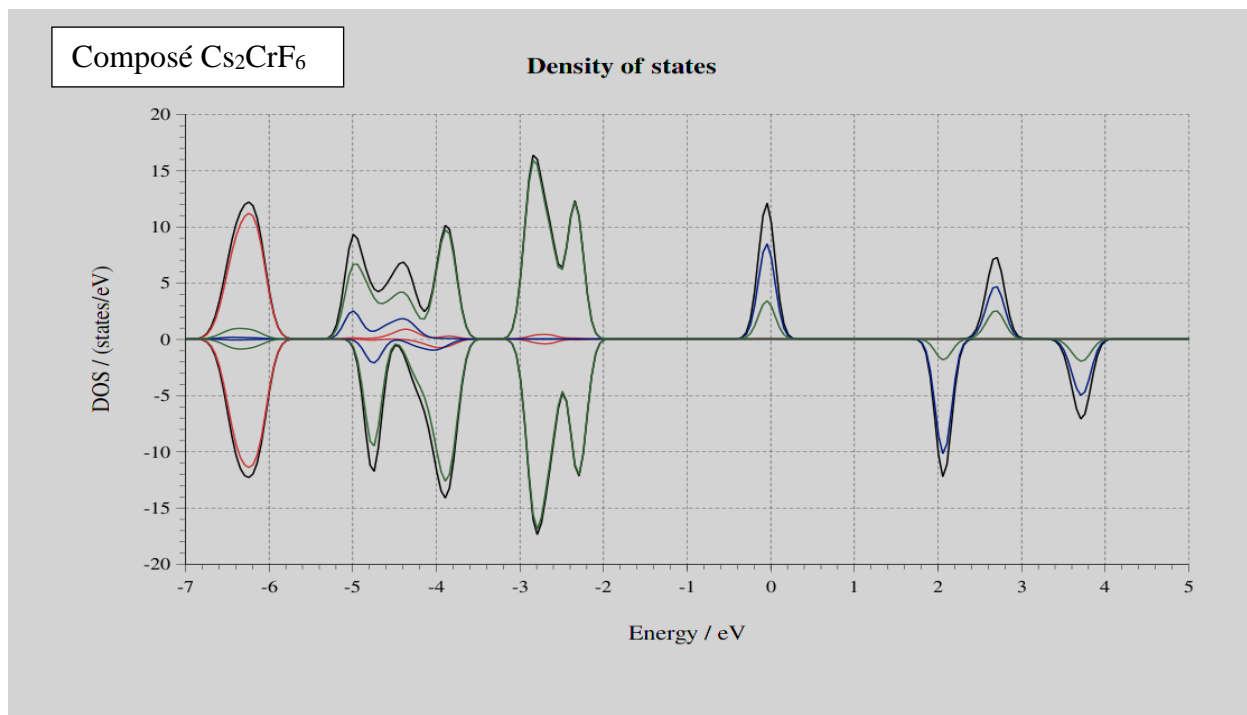
Figure III.2 : Structures des bandes électroniques des composés Cs₂CrF₆ et Cs₂NiF₆

En se basant sur les structures des bandes électroniques obtenues pour les deux composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 , on peut dire que le composé Cs_2CrF_6 présente un comportement semi-métallique, par contre, le composé Cs_2NiF_6 possède un comportement d'un semi-conducteur avec une énergie de gap de 1.8 eV.

III.6. Densité d'états électronique pour les composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

Le calcul de la densité d'états est un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes dans toute la zone de Brillouin et non seulement dans des directions privilégiées. Pour calculer la densité d'états de chaque composé, en utilisant l'approximation (PBE-GGA). La figure III.3 représente les densités des états totales et partielles obtenues par la (PBE-GGA) pour les composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 .



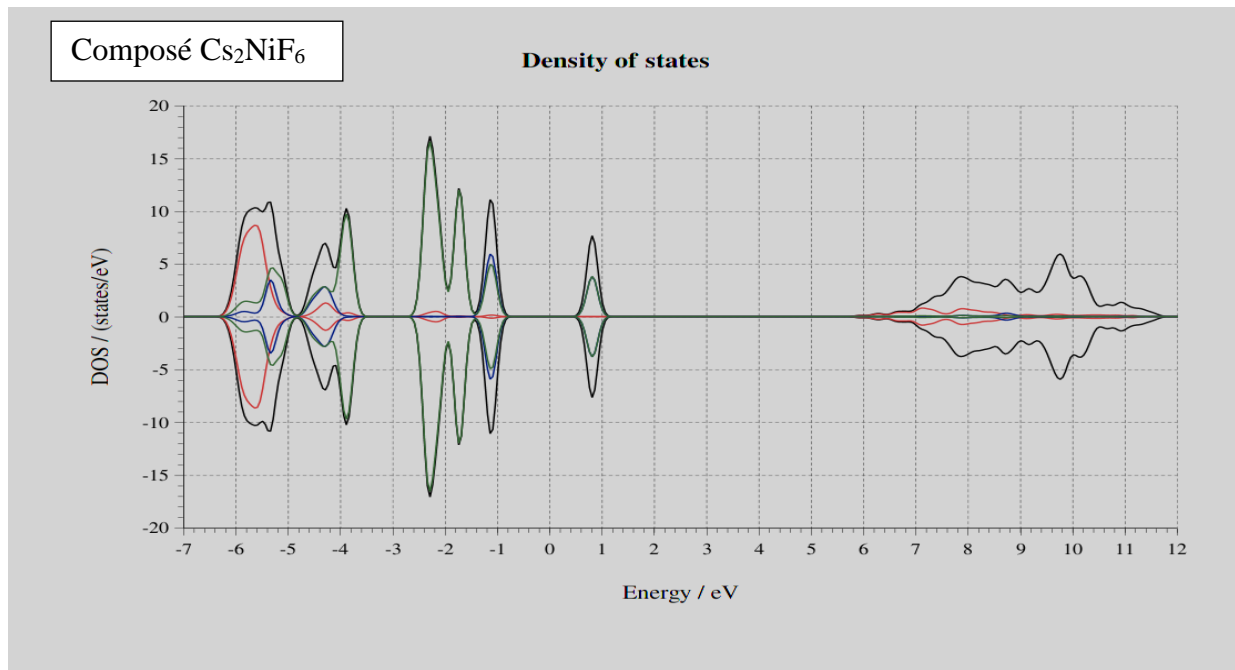


Figure III.3. Densités des états totales et partielles obtenues par la (PBE-GGA) pour les composés Cs₂CrF₆ et Cs₂NiF₆.

Les énergies de gap des deux composés obtenues par les densités des états sont en bon accord avec les résultats obtenus par les structures des bandes. Le composé Cs₂CrF₆ présente un comportement semi-métallique (métallique pour spin-up et semi-conducteur pour spin-down) et le composé Cs₂NiF₆ présente un composé semi-conducteur avec une énergie de gap d'environ 1.80 eV. Pour le composé Cs₂NiF₆, on peut constater que dans la bande de valence qui est proche de l'énergie de Fermi et qui varie entre -1.5 et -0.2 eV, la contribution de l'atome de Ni est majoritaire avec une modeste contribution de l'atome de F. Par contre, de -2.5 à -1.5 eV, la bande est dominée par l'atome F avec une contribution très faible de l'atome Cs. La densité des états pour le composé Cs₂CrF₆ au niveau de l'énergie de Fermi montre une forte contribution de l'atome de Cr avec une contribution de l'atome F moins importante que le Cr, avec l'absence de la contribution de l'atome Cs. La contribution de l'atome Cs est très faible.

III.7. Propriétés thermodynamiques des composés Cs₂CrF₆ et Cs₂NiF₆

L'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux solides permet de progresser rapidement dans la compréhension et la prédiction des comportements des matériaux existants

ou nouveaux et de disposer de données essentielles pour l'optimisation des processus d'élaboration des matériaux et l'analyse de leur comportement futur.

Ces calculs sont très souvent limités aux températures 0 K et pression 0 GPa, Le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code Gibbs a été utilisé pour déterminer les propriétés thermodynamiques des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 .

Dans le modèle quasi harmonique de Debye, l'énergie libre de Gibbs non-équilibre $G^*(\chi, P, T)$ est donnée sous la forme suivante :

$$G^*(\chi, P, T) = E(V) + PV(\chi) + F_{\text{vib}}(\theta(V); T)$$

Où :

$E(V)$: l'énergie totale, qu'est obtenue directement à partir du calcul ab-initio,

T : la température,

P : la pression,

V : le volume

$\theta(V)$ est la température de Debye.

PV : une quantité qui correspond à la condition de pression hydrostatique constante,

F_{vib} : (l'énergie libre de Helmholtz) c'est les contributions des vibrations de réseau à l'énergie libre

$$F_{\text{vib}}(\theta; T) = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right]$$

Où :

n : est le nombre d'atomes par cellule.

$D(\theta/T)$: représente l'intégrale de Debye,

En résoudre cette équation, on peut obtenir l'équation d'état thermique (EOS) :

Le module de compressibilité :

$$B(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)$$

La capacité calorifique :

$$C_V = 3nk \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta}{T} \frac{1}{e^{\theta/T} - 1} \right]$$

Le coefficient de dilatation :

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{BT V}$$

Où γ est le paramètre de Gruneisen, qui est défini comme suit[5-7] :

$$\gamma = -(\text{dln}(\theta(V)))/(\text{dln}(V))$$

III.8.Effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique α des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6

La figure III.4 représente l'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique des deux composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 à la pression 0GPa. Les résultats obtenus montrent que lorsque la température augmente entre 0 et 170 K, la valeur de coefficient de dilatation thermique augmente d'une manière rapide, ensuite sa valeur augmente très lentement en fonction de la température à partir de 200 K, ou sa variation dans cet intervalle de température ne dépasse pas 0.5 %. En plus, nous avons remarqué que la valeur de coefficient de dilatation thermique du composé Cs_2NiF_6 est très supérieure à celle du composé Cs_2CrF_6 , indiquant que le composé Cs_2NiF_6 est très sensible à la température que le composé Cs_2CrF_6 .

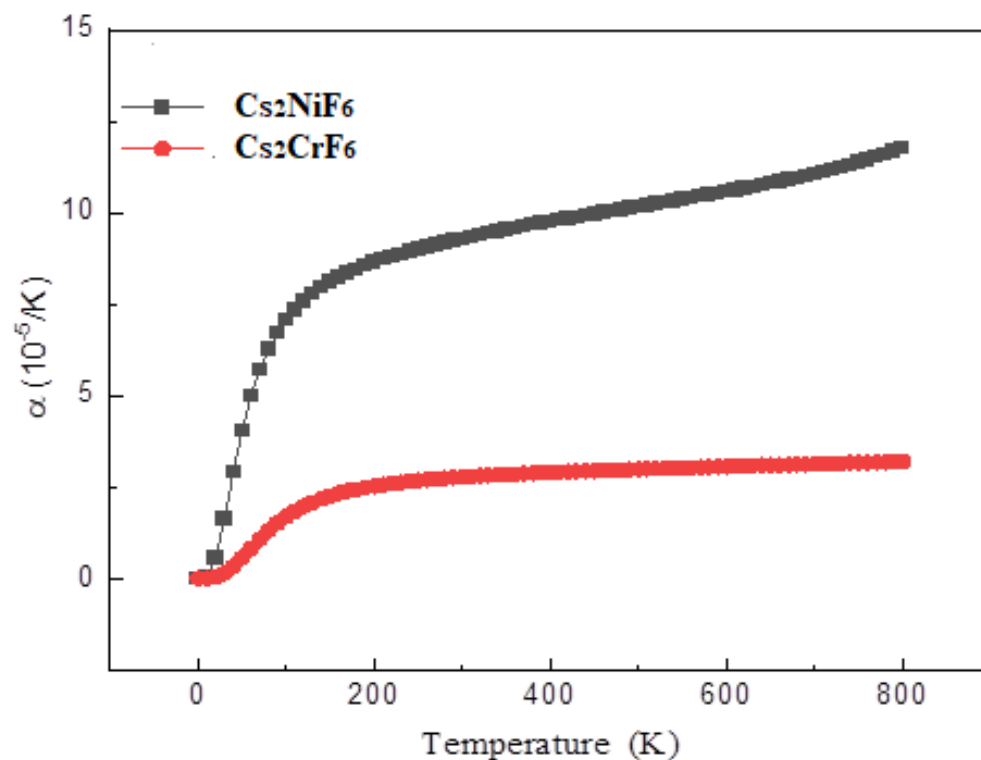


Figure III.4. Effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 .

III.9. Capacité calorifique des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6

La capacité calorifique des matériaux est un des paramètres thermiques les plus importants qui reflète leurs propriétés vibrationnelles.

Les propriétés thermodynamiques des deux composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 ont été calculées à partir d'un programme appelé Gibbs. Le modèle quasi-harmonique de Debye a été employé pour déterminer les différents paramètres thermodynamiques (C_V et C_P) pour les deux composés.

La capacité calorifique à volume constant C_V et la capacité calorifique à pression constante C_P pour les deux composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 ont été calculés dans l'intervalle de température allant de 0 à 1000 K. Les résultats obtenus pour les deux composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 sont représentés sur les figures III.5 et III.6. La variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température est représentée sur la figure III.5, et les résultats observés montrent que la capacité calorifique C_V est proportionnelle à T^3 à basse température comme l'indique la théorie de Debye. A des températures très élevées, la capacité calorifique C_V pour le composé Cs_2CrF_6 tend vers la limite de Dulong-Petit ($C_V \sim 3R$). Les mêmes conclusions ont été observées pour le composé Cs_2NiF_6 (voir figure III.5). Les valeurs calculées pour les composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 à $T = 0$ K sont 216 et 220 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, respectivement.

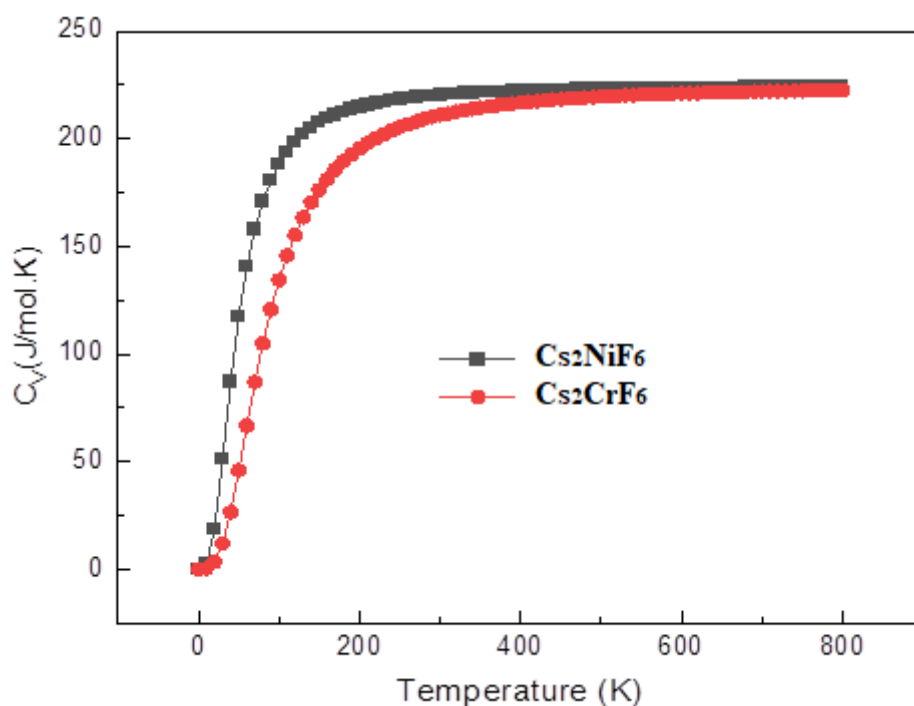


Figure III.5. Capacité calorifique à volume constant C_V des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 .

La variation de la capacité calorifique C_p en fonction de la température des deux composés est illustrée sur la figure III.6. Il est très facile d'observer que C_p en fonction de la température pour les deux composés suit presque le même comportement. On remarque que, dans la gamme des températures $T < 180$ K, la variation de C_p des deux composés en fonction de la température est très rapide. Par contre, à partir de la température de 200 K, la variation de C_p est très lente. On observe aussi que, la variation de C_p avec la température du composé Cs_2NiF_6 diffère de celle du composé Cs_2CrF_6 . Les valeurs calculées de C_p pour les composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 sont 232 et 284 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ respectivement. En comparaison avec le comportement de C_v en fonction de la température, C_p augmente graduellement avec la température contrairement à C_v qui converge vers une valeur constante (limite de Dulong-Petit), Les valeurs estimées de C_p pour les composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 sont 232 et 284 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectivement.

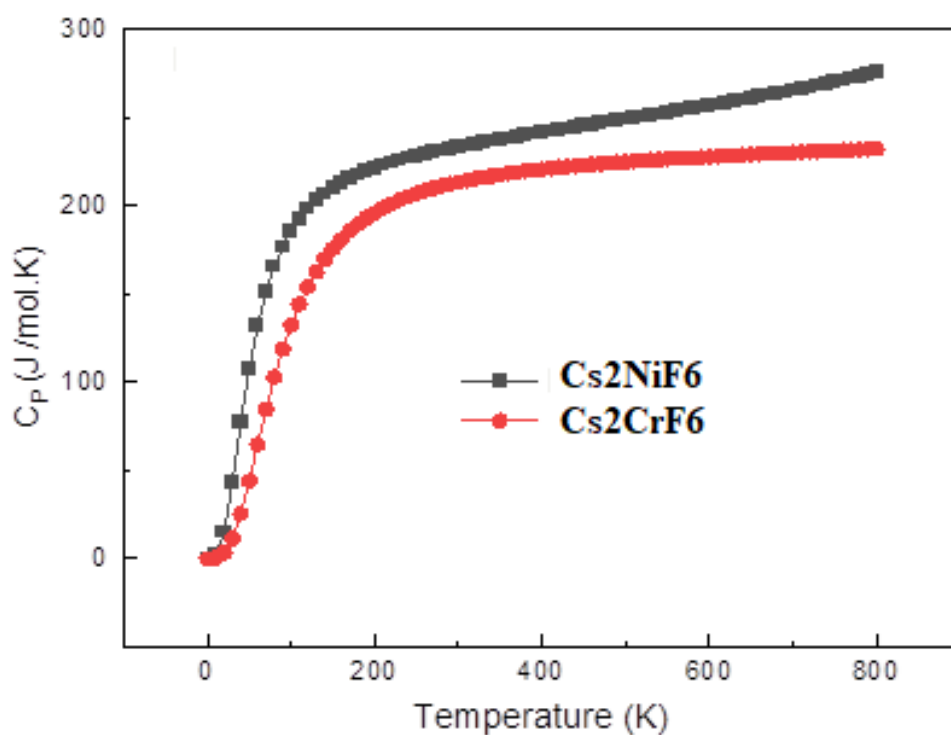


Figure III.6 : Capacité calorifique à pression constante C_p des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 .

III.10. Module de compressibilité des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6

Dans cette étude, l'effet de la pression sur le module de compressibilité (B) des deux composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 à la température $T=0$ a été aussi examiné. Les résultats obtenus pour les deux composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 , lorsque la pression varie entre 0 et 20 GPA sont représentés dans la figure III.7. La valeur de B pour les deux composés augmente en fonction de la pression d'une façon linéaire. Les valeurs obtenues pour le composé Cs_2CrF_6 sont plus importantes que celles calculées pour le composé Cs_2NiF_6 .

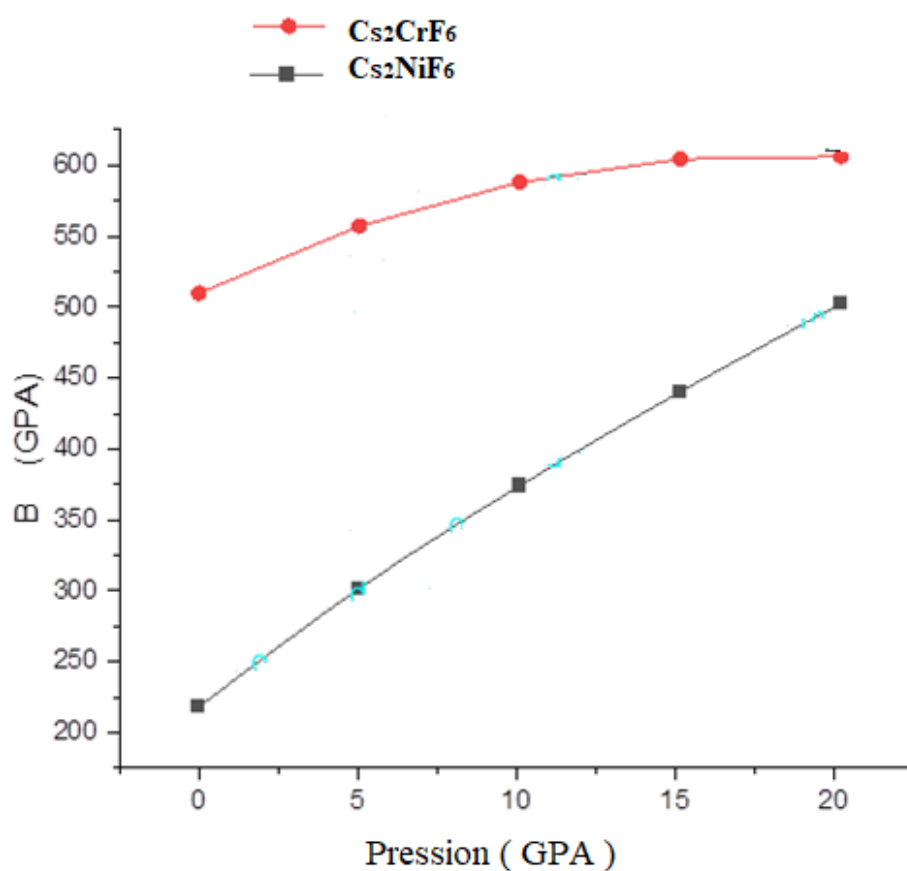


Figure III.7. Effet de la pression sur le module de compressibilité des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6

III.11. Propriétés élastiques des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6

La rigidité du cristal est définie par ses propriétés élastiques. Les constantes élastiques C_{ij} déterminent la réponse d'un matériau à des forces externes, elles jouent un rôle très important dans la résistance mécanique des matériaux. Elles nous fournissent également des informations sur le caractère de liaison entre les plans atomiques adjacents, comme elles

peuvent être une source d'information sur l'anisotropie dans le matériau et enfin la stabilité mécanique de la structure.

L'étude des propriétés élastiques des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 a été examinée par les calculs de leurs constantes élastiques C_{ij} . Ces calculs sont basés sur l'évaluation des composantes de tenseur de déformation pour des petites contraintes. Dans notre étude, en raison de leur système cubique, les matériaux n'ont que trois paramètres élastiques indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} pour les composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 .

La déformation hydrostatique nous permet d'évaluer le module de compression B qui est estimé par la relation suivante :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

Nous avons calculé aussi les paramètres suivants (E , G et ν) pour les deux composés LaMnO_3 et LaNiO_3 :

$$E = \frac{9BG}{3B + G}$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B}$$

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right]$$

Les paramètres C_{ij} sont calculés et présentés dans le tableau III.2. En se basant sur les paramètres C_{ij} nous avons calculé aussi le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , et le module de Young E , le coefficient de Poisson σ et B/G pour les deux composés étudiés et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau III. 2. Les constants élastiques C_{ij} (GPa), module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et rapport de Poisson ν pour les composés Cs_2MF_6 ($M= Cr$ and Ni).

Matériau	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	B/G	ν
Cs_2CrF_6	25.42	8.43	7.16	14,09	7,67	19,47	1,84	0,27
Cs_2NiF_6	22.15	7.62	8.07	12.46	7.74	19.23	1.61	0.24

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , le module de compression B , module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et rapport de Poisson ν pour les composés Cs_2MF_6 ($M= Cr$ and Ni) ont été reportés dans le tableau III.2.

Les résultats obtenues montrent que la valeur $C_{11}= 25,42$ est plus grande par rapport aux autres constantes C_{12} et C_{44} , indiquant une résistance au changement de longueur plus importante que les résistances aux changements de forme et du volume. En plus $C_{11} > C_{44}$, cela signifie que ces composés sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation de cisaillement.

Born a donné des critères de stabilité représentés par un ensemble de conditions qui doivent être satisfaites par les constantes élastiques pour le cristal soit stable. Pour un système cubique, ces critères sont donnés par les relations suivantes :

$$C_{11} + 2 C_{12} > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

Ces critères sont valables dans le cas où la pression est nulle.

Les valeurs obtenues de C_{11} , C_{12} et C_{44} dans cette étude indiquent que les composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 obéissent aux critères de stabilité, donc ils sont très stables mécaniquement. Malheureusement nous n'avons pas trouvé des résultats théoriques ou expérimentaux pour comparer les constantes élastiques C_{ij} pour les deux composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 .

Le coefficient de Poisson ν quantifie généralement la stabilité d'un cristal face à une contrainte de cisaillement. Pour que les forces entre les atomes soient des forces centrales il doit être compris entre 0,25 et 0,5. Les valeurs obtenues pour les composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 sont 0.27 et 0.24 respectivement. Donc, on constate que le composé Cs_2CrF_6 vérifié

la condition précédemment, ce qui montre que les forces interatomiques sont centrales. Par contre, pour le composé Cs_2NiF_6 , la valeur de ν est légèrement inférieure à la valeur minimale de la condition précédente, ce qui indique que le composé est proche aux critères exigés. Malheureusement nous n'avons pas trouvé des résultats expérimentaux pour comparer ces valeurs théoriques obtenues pour les deux composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 .

III. 12. Conclusions

Dans ce travail, une étude théorique sur les propriétés élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 a été effectuée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs de ces propriétés ont été réalisés à l'aide de code Quantum Espresso. L'approximation du gradient généralisé (GGA) basée sur la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) a été utilisée dans ces calculs. Les résultats obtenus sont résumés comme suit :

1. Les propriétés structurales des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 comme le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') ont été calculés en utilisant la méthode PBE.
2. L'étude des propriétés électroniques montre que le composé Cs_2CrF_6 se comporte comme un semi-métal, tandis que le composé Cs_2NiF_6 se comporte comme semi-conducteur avec une énergie de gap de 1.80 eV.
3. Les calculs des constantes élastiques des composés Cs_2CrF_6 et Cs_2NiF_6 ont montré que ces deux matériaux obéissent aux critères de stabilité, donc ils sont des matériaux stables mécaniquement
4. Les paramètres thermodynamiques tels que la capacité calorifique à volume constant C_V et à pression constante C_p et le coefficient de dilation thermique α des deux composés sont calculées et les valeurs obtenues ont été discutés. L'effet de la pression sur le module de compressibilité (B) a été aussi examiné.

Références

- [1].Perdew J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77(18), 3865(1996).
- [2].Otero-de-la-Roza A., Abbasi-Pérez, D., & Luaña, V., Gibbs 2 : A new version of the quasi harmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation. *Computer Physics Communications*, 182(10), 2232-2248, (2011).
- [3]. Dronskowski R., *Computational chemistry of solid-state materials: A guide for materials scientists, chemists, physicists and others*. John Wiley& Sons, (2008).
- [4].Zhao X. H., Tang, T. Y., Xie, Q., Lu, L. M., & Tang, Y. L., Density functional theory investigation of the mechanical, electronic and optical properties of Pb-free vacancy-ordered double perovskites K_2PdCl_6 and K_2PdBr_6 . *Physica Scripta*, 97(1), 015801, (2022).
- [5].Ksouri R., Maizi, R., Djaghout, I., Boudjahem, A. G., & Dardare, M., Ab Initio Study on Structural, Elastic, and Thermodynamic Properties of Manganese Chalcogenides MnX ($X= S$ and Se) in $NaCl$ Phase under Pressure. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 67(2), 193-200, (2022).
- [6].Rosato D., & Rosato D., 3 - DESIGN PARAMETER In D. Rosato & D. Rosato (Eds.), *Plastics Engineered Product Design* (pp. 161–197). Elsevier Science, (2003).
- [7].Belyadi H., Fathi E., & Belyadi F., Chapter Thirteen - Rock mechanical properties and in situ stresses, In H. Belyadi, E. Fathi, & F. Belyadi (Eds.), *Hydraulic Fracturing in Unconventional Reservoirs (Second Edition)* (pp. 215–231). Gulf Professional Publishing, (2019).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les matériaux pérovskites présentent une grande importance à cause de leurs diverses applications technologiques. En raison de leur importance, ces matériaux ont fait l'objet de recherches intenses au cours des dernières années. Notre travail est concentré sur l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, et thermodynamiques des composés Cs_6CrF_6 et Cs_6NiF_6 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) qui est implémentée dans le code Quantum Espresso. Les propriétés thermodynamiques de ces deux composés ont été calculées en utilisant le programme Gibbs2 qui est basé sur l'approximation quasi harmonique de Debye.

- ✓ Les paramètres de réseau (a_0) des deux composés ont été estimés, et les valeurs obtenues sont respectivement 9.10 (9.14) et 9.05 (9.058) Å pour Cs_6CrF_6 et Cs_6NiF_6 en utilisant l'équation d'état de Birch-Munnaghan (BFGS).
- ✓ Les calculs des constantes élastiques montrent que les critères de stabilité sont vérifiés, indiquent donc que les composés Cs_6CrF_6 et Cs_6NiF_6 sont stables mécaniquement.
- ✓ Les paramètres mécaniques qui caractérisent ces matériaux, tels que le module de Young et le coefficient de Poisson le module de compressibilité, le module de cisaillement, ont été calculés et discutés pour les deux composés.
- ✓ Les structures des bandes des composés montrent que le composé Cs_6CrF_6 se comporte comme un semi-métal, tandis que le composé Cs_6NiF_6 se comporte comme un semi-conducteur avec une énergie de gap de 1.80 eV.
- ✓ Les paramètres thermodynamiques (C_v , C_p et α) ont été déterminés en se basant sur l'approximation quasi harmonique de Debye. Les valeurs obtenues ont été discutées en détails.
- ✓ L'effet de la pression sur le module de compressibilité (B) des deux composés a été aussi examiné, et les résultats obtenus indiquent un comportement presque linéaire.

On souhaite avoir réussi de donner une idée globale sur les différentes propriétés de ces composés.

Ce travail sera une contribution qu'on espère importante pour l'étude de ces composés et un premier pas pour guider d'autres investigations sur d'autres propriétés physico-chimiques qu'on n'a pas traité.