

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université 8 mai 1945 Guelma

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

Mémoire de Fin d'Etudes
Master 2



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :
BELGRINI Yousra

**Etude des Propriétés Structurales, Elastiques, Electronique et
Thermodynamiques des composés Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6**

Sous la Direction de : Dr. MAIZI Rafik

Juin 2025

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie sincèrement Dieu, le Généreux, qui a enseigné à l'homme ce qu'il ne savait pas, et qui m'a accordé la force et la patience nécessaires pour accomplir ce modeste travail.

*J'exprime également ma profonde gratitude et ma sincère reconnaissance à mon estimé superviseur, **Dr Rafik Maïzi**, dont les directives précises et l'encadrement ont constitué les fondements sur lesquels ce travail s'est appuyé, ainsi que pour son soutien constant qui a eu un impact majeur sur l'avancement de cette recherche. J'apprécie profondément sa patience, sa gentillesse, son humilité, ainsi que ses conseils précieux, sa loyauté, sa disponibilité sans faille et son esprit scientifique élevé. Malgré ses nombreuses responsabilités, il m'a consacré une grande partie de son temps précieux, partageant généreusement avec moi ses vastes connaissances avec précision et bienveillance. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour son bon traitement et sa compréhension. L'esprit de coopération et d'encouragement qu'il a manifesté a eu un effet significatif sur l'aboutissement de ce travail. Je lui souhaite un succès continu dans sa carrière académique et professionnelle.*

Je tiens aussi à présenter mes humbles remerciements aux membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer ce modeste travail.

Mes remerciements vont également à tous mes professeurs du département des sciences de la matière.

J'exprime aussi ma sincère gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail, en appréciant leur rôle et leurs précieuses contributions.

Belgrini yousra

Dédicace

Je voulais tout d'abord, dire : louange à Allah qui m'a inspiré le courage et la capacité de faire et accomplir ce modeste travail.

À mon père

Je te remercie pour tout le soutien et l'amour que tu m'as porté depuis mon enfance et j'espère que ta bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de tes vœux tant formulés, le fruit de tes innombrables sacrifices, bien que je ne t'en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, t'accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne te déçoive.

À ma mère

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estime. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie.

À mes frères Ayoub et Nasreddin

Merci pour votre présence, votre soutien et votre affection tout au long de mon parcours. Je vous dédie ce travail en signe de gratitude, en espérant que Dieu vous comble de bonheur et de réussite.

À mes chères sœurs Soumia et Asma

Votre affection sincère, votre présence rassurante et vos paroles empreintes de douceur ont toujours été pour moi une source de réconfort et de force. Dans les moments d'effort comme dans ceux de doute, vous avez su m'encourager avec tendresse et bienveillance. Je vous dédie ce modeste travail en témoignage de mon amour profond et de ma gratitude sincère, en vous souhaitant du fond du cœur une santé durable, un bonheur complet et une réussite continue.

À mes chères amies

Vous avez été la lumière dans l'obscurité de mes jours, la main tendre tendue lorsque la fatigue m'accablait, et le rire sincère qui allégeait le poids du chemin. À chaque étape de ce parcours, vous avez été cette présence précieuse, ce soutien inestimable qu'on n'oublie jamais.

Je tiens à nommer tout particulièrement Manal, Bouchra, Nachoua, Sana, Chaïma, Meryem, Ikram, Imane. Compagnes du cœur et de la mémoire, qui ont partagé avec moi les moments de défi et de réussite, apportant chaleur à mes journées et réconfort à mon âme. Vous avez dans mon cœur une affection impérissable et une gratitude infinie.

À tout ceux que j'aime et ceux qui m'aiment

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié, à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des composés Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 . Les calculs ont été réalisés en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) selon l'approche de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), telle qu'implémentée dans le code Quantum ESPRESSO. Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E ainsi que le coefficient de Poisson ν ont été déterminés. Les résultats obtenus respectent les critères de stabilité mécanique pour les structures cubiques, ce qui indique la stabilité mécanique relative de ces composés. Enfin, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques des composés de l' A_2TiBr_6 ($A = \text{Li}, \text{Na}$), telles que le coefficient de dilatation thermique α et la capacité calorifique à volume constant C_V , dans un intervalle de température allant de 0 à 800 K. Les résultats obtenus ont été analysés et discutés.

Mots clés : DFT, GGA-PBE, Quantum ESPRESSO, propriétés électroniques, élastiques et thermodynamiques.

Abstract

In this work, we studied the structural, elastic, and thermodynamic properties of the compounds Li_2TiBr_6 and Na_2TiBr_6 using Density Functional Theory (DFT). The calculations were performed using the Generalized Gradient Approximation (GGA) according to the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) approach, as implemented in the Quantum ESPRESSO code. The elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} , bulk modulus B , Shear modulus G , Young's modulus E , and Poisson's ratio ν were determined. The obtained results satisfy the mechanical stability criteria for cubic structures, indicating the mechanical stability of these compounds. Finally, we investigated the thermodynamic properties of the A_2TiBr_6 compounds ($A = \text{Li}, \text{Na}$), such as the thermal expansion coefficient and the heat capacity at constant volume C_V , in a temperature range from 0 to 800 K. The obtained results were analyzed and discussed.

Keywords: DFT, GGA-PBE, Quantum ESPRESSO, electronic, elastic, and thermodynamic properties.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية الميكانيكية والحرارية لمركبي Na_2TiBr_6 و Li_2TiBr_6 باستخدام نظرية دالة الكثافة (DFT).

وقد أجريت الحسابات باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) وفقا لمنهجية Perdew- Burke – Ernzerhof (PBE)، كما هي مدمجة في كود Quantum ESPRESSO، وقد تم تحديد الثوابت المرنة C_{ij} ، ومعامل الضغط B ومعامل القص G ومعامل يونغ E، وكذلك نسبة بواسون ν .

وتظهر النتائج المحصل عليها أنها تحقق شروط الاستقرار الميكانيكي للهياكل المكعبة، مما يشير إلى استقرار ميكانيكي نسبي لهذه المركبات.

أخيرا، قمنا بدراسة الخصائص الحرارية لمركبات A_2TiBr_6 حيث (A=Li أو Na) مثل معامل التمدد الحراري والسعة الحرارية عند حجم ثابت C_V ، ضمن مجال حراري يتراوح من 0 إلى 800 كلفن، وقد تم تحليل النتائج التي تم الحصول عليها ومناقشتها.

الكلمات المفتاحية: Quantum ESPRESSO, GGA-PBE, DFT, الخواص الالكترونية, المرنة, و الحرارية الديناميكية.

Sommaire

Résumé.....	I
Abstract.....	II
ملخص	III
Liste des figures	VII
Liste des tableaux.....	IX
Liste des abréviations	X
Introduction.....	1
Chapitre I : Méthode de la physique quantique	5
I.1.Introduction.....	5
I.2.Equation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	5
I.3.Approximation de Born-Oppenheimer	6
I.4.Approximation de Hartree.....	7
I.5.Approximation de Hartree-Fock	7
I.6.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	8
I.7.Théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
I.8.Equation de Kohn et Sham.....	9
I.9.Résolution auto cohérente des équations de Kohn et Sham.....	10
I.10. Organigramme auto-cohérent.....	11
I.11.Fonctionnelle d'échange et de corrélation	11
I.12. Approximations utilisées en DFT	12
I.12.1Approximation de la densité locale (LDA).....	12
I.12.2. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	13
I.13.Méthode de Pseudo-potentiel	14
I.13.1Construction d'un pseudo-potentiel.....	14

Chapitre II : Propriétés Structurales, Électronique, Élastiques, Electronique et Thermodynamiques.	18
II.1.Introduction	18
II.2.Généralités sur la structure pérovskite	18
II.2.1.Description de la structure	18
II.2.2.Types de Pérovskites	20
II.2.2.1.Pérovskite simple :.....	20
II.2.2.2.Pérovskites complexes :	20
II.2.3.Cristallographie des pérovskites dérivées A₂MX₆	21
II.3.Propriétés structurales.....	23
II.3.1.Structures cristallines	23
II.4.Propriétés électroniques.....	26
II.4.1.Notion de gap.....	27
II.4.2. Densité d'états	28
II.4.3.Statistique de Fermi-Dirac	29
II.5. Propriétés élastiques	29
II.5.1.Constants élastiques	29
II.5.2.Modules d'élasticité	30
II.6.Propriété thermodynamique.....	32
II.6.1.Notion des phonons.....	32
II.6.2.Quelques phénomènes fondamentaux de la thermodynamique.....	33
Chapitre 3 : Résultats et discussions.....	38
III.1. Introduction	38
III.2. Description de code utilisé dans les calculs	38
III.2.1.Code Quantum Espresso	38

III.2.2.Algorithme Thermo_PW	39
III.2.3.Code de Gibbs	39
III.3.Détails de calcul	39
III.4.Tests de convergence :.....	39
III.4.1.Energie de coupure :.....	39
III.4.2.Point K :	40
III.5. Propriétés structurales	40
III.5.1.Optimisation des paramètres du potentiel	42
III.6.Propriétés électroniques.....	44
III.6.1.Structure des bandes d'énergie	44
III.6.2.Densité d'état.....	46
III.7.Propriétés élastiques	49
III.7.1.Calcul des constantes élastiques	49
III.8.Propriétés thermodynamiques	55
III.8.1.Influence de la température et de pression	55
III.8.2.Module de compressibilité.....	56
Conclusion	62

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	Algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.	7
Figure I.2	Organigramme du cycle auto-cohérent.	12
Figure I.3	Différents type des pseudo-potentiels.	15

Chapitre II

Figure.II.1	Deux représentations de la structure pérovskite ABO_3 cubique.	21
Figure.II.2	Distances entre le paramètre de maille de la pérovskite cubique et rayons ioniques.	22
Figure.II.3	Structure cristalline de pérovskite simple.	22
Figure.II.4	Maille conventionnelle de la structure double pérovskite de type $A_2BB'X_6$.	23
Figure.II.5	Maille conventionnelle d'une structure A_2MX_6 cubique à face centré.	24
Figure.II.6	Maille conventionnelle d'une structure tétragonale simple.	25
Figure.II.7	Structure cristalline du chlorure de sodium.	26
Figure.II.8	Structure cristalline du chlorure de césium.	26
Figure.II.9	Structure Zinc-Blende.	27
Figure.II.10	1 ^{ère} zone de Brillouin de la maille cfc avec les points et les lignes.	27
Figure.II.11	Structure des bandes d'énergies d'un cristal.	29
Figure.II.12	Gap du matériau.	30
Figure.II.13	Gap direct et indirect dans les semi-conducteurs.	30
Figure.II.14	Essai de cisaillement ou allongement relatifs nominaux.	33
Figure.II.15	Orientation de différentes déformations d'une éprouvette.	33

Chapitre III

Figure.III.1	Structure cristalline de A_2TiBr_6 ($A=Li/Na$).	44
Figure.III.2	Structure cristalline de Li_2TiBr_6 .	45
Figure III.3	Variation de l'énergie en fonction de volume des composés Na_2TiBr_6 et Li_2TiBr_6 .	46
Figure III.4	Bandes d'énergies le long de direction principale de symétrie à pression nulle pour Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 .	48
Figure.III.5	Densités d'états électroniques totale et partielles obtenues par (PBE-GGA) de composés Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 .	50
Figure III.6	Rapport de Pugh et coefficient de Poisson en fonction de la pression pour X_2TiBr_6 ($X = Li$ et Na).	56
Figure III.7	Constantes élastiques C_{ij} , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G et le module de Young E en fonction de la pression pour X_2TiBr_6 ($X = Li$ et Na).	57
Figure.III.8	Variation du coefficient de dilatation α avec la température à pression variable pour X_2TiBr_6 ($X = Li$ et Na).	60
Figure III.9	Variation de la chaleur spécifique C_v à volume constant avec température à pression variable pour X_2TiBr_6 ($X = Li$ et Na).	61

Liste des tableaux

Chapitre II :

Tableau II.1	Position atomique des structures cubiques à face centrée des composés A_2MX_6 .	27
Tableau II.2	Position atomique de la structure tétragonale simple des composés A_2MX_6 .	27
Tableau II.3	Points particuliers de la première zone de Brillouin.	30

Chapitre III :

Tableau III.1	Constante du réseau optimisée $a_0(\text{\AA})$, le module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivée B' pour les pérovskites Na_2TiBr_6 et Li_2TiBr_6 sont calculés à l'aide d'approches (GGA-PBE) par le code Quantum Espresso avec d'autres valeurs théoriques.	47
Tableau III.2	Valeurs des constantes élastiques calculées les deux composés	54
Tableau III.3	Les résultats obtenus de B , G , E , B/G et ν .	55

Liste des abréviations

DFT : La théorie de la densité fonctionnelle (*Density Functional Theory*).

LDA : L'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*).

GGA : Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*).

SCF : Self-Consistent Field.

XC : the exchange-correlation (l'énergie d'échange-corrélation).

Ecut: The cut-off Energy (Energie de coupure).

Nkpt: Nombre de points k (*Number of k points*).

EOS: Equation d'état (*Equation of state*).

PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof

QE: Quantum Espresso

K.S : Kohn Sham

OM : Orbital moléculaire

CLOA : Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

U.a : Unité atomique

PAW : Onde augmentée par projecteur

Ry : Rydberg

PZB : première zone de Brillouin

EOS : L'équation d'états

Cv : Capacité calorifique à volume constant

DOS : Densité d'états

BV : Bande de valence (Valence Band).

BC : Bande de conduction (Conduction Band).

Eg:Bande interdite (Energy band gap).

PP : Pseudo potentiel (Pseudo-potential).

EF: Energie de Fermi (Fermi energy).

Introduction générale



Introduction

La croissance exponentielle de la population mondiale, combinée à l'urbanisation rapide et la demande énergétique globale connaît une augmentation incroyable. L'électricité est un élément fondamental du développement économique et social. Elle est encore majoritairement produite à partir de ressources fossiles telles que le charbon, le pétrole et le gaz naturel. Ces sources non renouvelables sont responsables d'émissions massives de gaz à effet de serre, contribuant significativement au changement climatique et à la dégradation environnementale [1]. Dès lors, la transition vers des sources d'énergie renouvelables, notamment l'énergie solaire s'impose comme un enjeu majeur pour garantir un avenir énergétique durable et respectueux de l'environnement.

Les technologies photovoltaïques (PV) jouent un rôle crucial dans cette transition, en permettant la conversion directe du rayonnement solaire en électricité. Malgré leur domination sur le marché, les cellules photovoltaïques à base de silicium cristallin présentent des rendements énergétiques relativement modestes, de l'ordre de 15 à 18 %, ainsi que des coûts de fabrication élevés liés à des procédés énergivores et coûteux [2]. Depuis 2009, l'émergence des cellules solaires à pérovskite (CSP) a suscité un intérêt considérable grâce à leurs rendements spectaculaires, dépassant les 24 % en 2019, ainsi qu'à la simplicité relative de leur fabrication [3,4]. Ces cellules reposent sur des matériaux hybrides organiques-inorganiques de formule générale ABX_3 , où A représente un cation organique volatil (méthylammonium MA^+ , formamidinium FA^+), B un cation métallique divalent (souvent Pb^{2+}), et X un halogénure (I^- , Br^-).

Cependant, malgré leurs performances prometteuses, ces matériaux hybrides souffrent d'une stabilité insuffisante face aux facteurs environnementaux tels que l'humidité, la chaleur, l'oxygène et l'irradiation lumineuse. La volatilité des composants organiques entraîne une dégradation rapide des matériaux actifs, limitant ainsi la durabilité des dispositifs photovoltaïques à base de pérovskite [5,6]. Bien que de nombreuses stratégies, incluant la passivation de surface, l'encapsulation avancée et l'utilisation d'électrodes alternatives, aient été développées pour améliorer la stabilité, celles-ci restent insuffisantes pour assurer une pérennité à long terme nécessaire à une commercialisation à grande échelle [7].

Introduction générale

Dans ce contexte, la recherche s'est orientée vers des pérovskites entièrement inorganiques, caractérisées par une robustesse chimique et thermique supérieure. Plus particulièrement, les pérovskites dites « doubles » ou à structure vacante ordonnée de type A_2BX_6 , où A est un cation monovalent inorganique (Na^+ , Li^+ , Cs^+ ...) et B un cation métallique tétravalent stable, comme le titane (Ti^{4+}), apparaissent comme des alternatives prometteuses. Les composés Na_2TiBr_6 et Li_2TiBr_6 cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m, sont dotés d'une structure où les octaèdres isolés $[TiBr_6]^{2-}$ sont arrangés de manière symétrique, conférant aux matériaux d'une stabilité thermique et chimique remarquable [8].

Sur le plan électronique, ces composés affichent des bandes gaps directs ajustables, compris entre 0.8 et 1.8 eV, ce qui est idéal pour l'absorption du spectre solaire, conformément à la limite théorique de Shockley–Queisser. Leur architecture cristalline favorise une localisation efficace des états électroniques, minimisant les recombinaisons non radiatives et améliorant ainsi leur potentiel d'efficacité photovoltaïque. Par ailleurs, leur stabilité thermique à haute température ($> 200\text{ }^{\circ}C$), leur faible sensibilité à l'humidité, leur non-toxicité et leur compatibilité avec des techniques de dépôt à basse température qui rendent particulièrement adaptés à la fabrication de dispositifs photovoltaïques flexibles, durables et économiques. Ces matériaux peuvent aussi être intégrés dans des architectures tout multicouches afin d'optimiser la conversion d'énergie [9,10].

L'objectif principal de ce travail est d'effectuer une étude *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), visant à analyser en profondeur les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques des composés Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 . Une attention particulière est portée à l'impact de la substitution cationique $Li^+ \leftrightarrow Na^+$, notamment sur les paramètres cristallins, la stabilité et les réponses physiques des matériaux. Cette substitution ionique, en raison des différences de taille et de masse entre les cations, permet d'explorer les corrélations structurales et d'optimiser la conception de ces matériaux pour des applications photovoltaïques et fonctionnelles ciblées.

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

Introduction générale

Le premier chapitre met en évidence le principe de la DFT. En utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer qui ignore la masse des noyaux pour résoudre l'équation de Schrödinger basée sur l'approximation Hartree-Fock pour les électrons indépendants qui émergent dans un potentiel moyen. Ensuite, nous avons introduit le concept de fonctionnelle de densité électronique. Nous exposons ensuite les estimations employées pour étudier les possibilités d'échange et de corrélation.

Dans le deuxième chapitre, nous définissons les propriétés physiques, électroniques, élastiques et thermodynamiques.

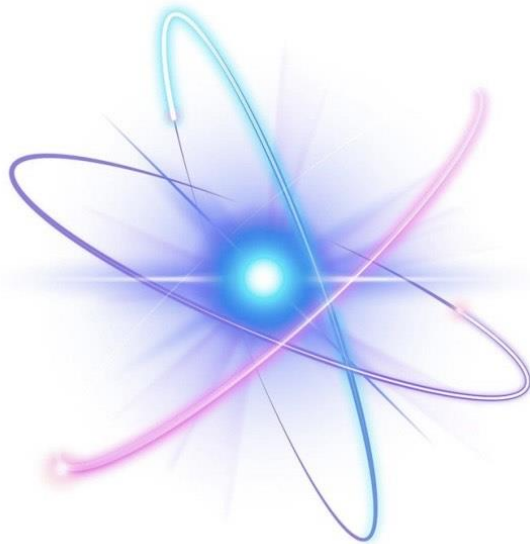
Dans le troisième chapitre, nous décrivons les calculs effectués ainsi que la discussion des résultats obtenus tels que les propriétés structurales comme l'énergie minimale, le paramètre du réseau, électroniques comme la structure des bandes et la densité d'états électroniques par le code Quantum Espresso, et thermodynamiques à l'aide du programme Gibbs2, ainsi qu'une comparaison avec certaines données expérimentales et théoriques.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

References

- [1] IPCC, Climate Change : The Physical Science Basis, Cambridge University Press. (2021).
- [2] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, A. W. Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 57), Progress in Photovoltaics, 29(1), 3–15. (2021).
- [3] NREL, Best Research-Cell Efficiency Chart, National Renewable Energy Laboratory. Disponible en ligne : <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. (2023).
- [4] S. De Wolf, J. Holovsky, S.-J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F. J. Haug, J.-H. Yum, C. Ballif, Organometallic halide perovskites: Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance, Journal of Physical Chemistry Letters, 5(6), 1035–1039. (2014).
- [5] N. Aristidou, I. Sanchez-Molina, T. Chotchuangchutchaval, et al., The role of oxygen in the degradation of methylammonium lead trihalide perovskite photoactive layers, Angewandte Chemie International Edition, 54(28), 8208–8212. (2015).
- [6] C. Eames, J. M. Frost, P. R. F. Barnes, et al., Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells, Nature Communications, 6, 7497. (2015).
- [7] A. Mei, Y. Sheng, M. Tian, et al., A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability, Science, 345(6194), 295–298. (2014).
- [8] H. Huang, L. Sun, Y. Yang, W. Li, X. Wang, Synthesis and characterization of inorganic double perovskites A_2TiBr_6 ($A = Na, Li$) for photovoltaic applications, Journal of Materials Chemistry C, 7(15), 4605–4612. (2019)
- [9] X. Li, M. Yu, J. Li, Structural and electronic properties of A_2TiBr_6 ($A = Na, Li$) double perovskites: A first-principles study, Journal of Applied Physics, 128(8), 085703. (2020).
- [10] J. Peng, T. Wu, J. Lu, Thermodynamic and elastic properties of vacancy-ordered double perovskites A_2TiBr_6 from first-principles, Materials Today Physics, 15, 100263. (2020).

Chapitre I :
Méthodes de la physique quantique



Chapitre I : Méthode de la physique quantique

I.1.Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche puissante de la mécanique quantique utilisée pour étudier les propriétés électroniques des systèmes à plusieurs corps[1]. Elle permet de calculer l'énergie fondamentale d'un système en fonction de la densité électronique, évitant ainsi la complexité des équations de Schrödinger à plusieurs particules qui introduite par Walter Kohn et Pierre Hohenberg. La DFT a révolutionné le domaine de la physique et de la chimie quantiques en proposant un cadre mathématique pour la description des états électroniques[2] et explication le comportement des atomes et des molécules. Le principe de base repose sur le fait que la densité électronique détermine complètement les propriétés du système.

I.2.Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux).L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\psi=E\psi \quad (I.1)$$

Où $\mathbf{H}$ est l'opérateur hamiltonien non relativiste du système.

ψ est la fonction d'onde (fonction propre) du système.

E est l'énergie totale du système.

Cette équation de base permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires pour les systèmes simples. La description de systèmes plus complexes nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre d'approximations.

L'hamiltonien total pour un système de N noyaux et n électrons s'écrit :

$$\hat{H}_{Total}=\hat{T}_n+\hat{V}_{n-n}+\hat{V}_{n-e}+\hat{V}_{e-e}+\hat{T}_e \quad (I.2)$$

Où $\hat{T}_n=-\frac{\hbar^2}{2} - \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n}$ est l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{T}_e=-\frac{\hbar^2}{2} - \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{m_e}$ est l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$ est l'énergie potentielle d'interaction noyaux-électron.

$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est l'énergie de répulsion entre les électrons.

$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$ est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$\vec{R}_i, M_n$: La position et la masse du noyau.

$\vec{r}_j, m_e$: La position et la masse de l'électron.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de particules en interaction, en utilisant généralement trois types d'approximation.

I.3.Approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est très grande par rapport à celle des électrons. Les noyaux sont donc considérés comme fixes, et leurs énergies cinétiques lourdes et par la suite sont fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique $\hat{T}_n$ des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux $\hat{V}_{n-n}$ qui devient une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle origine des énergies[3].

L'hamiltonien total devient alors :

$$\hat{H}_{Total} = \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{T}_e \quad (I.3)$$

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

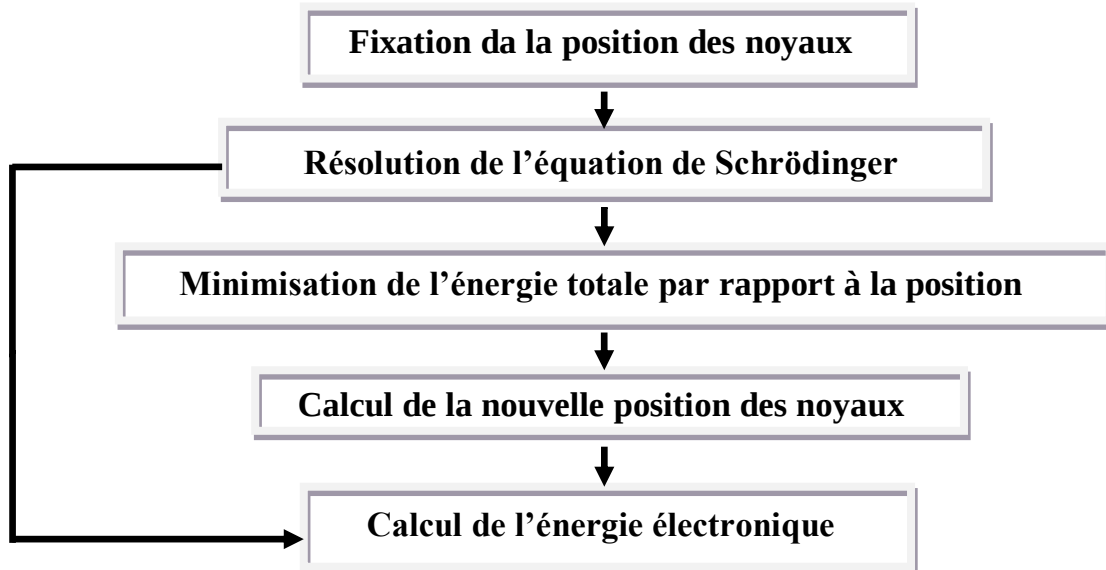


Figure I.1 : Algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

I.4.Approximation de Hartree

Le résultat de l'approximation de Born-Oppenheimer est un système composé de plusieurs électrons interdépendant, autrement dit, des électrons en interaction ce qui mène à un autre système à plusieurs corps, ce dernier étant difficile à résoudre. Donc, nous avons besoin d'une autre approximation[4].

Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de (N_e) corps à celui d'une seule particule[5], ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique ψ_e comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\varphi_i(\vec{r}_i)$:

$$\psi_i(\vec{r}_i) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)....\varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (I.4)$$

I.5.Approximation de Hartree-Fock

L'origine de la méthode de Hartree – Fock (HF) remonte à la fin des années 1930, peu de temps après la découverte de l'équation de Schrödinger en 1926 [6]. Cette méthode est une combinaison des théories de Hartree et de Fock.

En 1930, Slater et Fock [7] ont démontré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli car elle ne respecte pas l'antisymétrie par rapport à l'échange de deux électrons. La méthode Hartree utilisant le principe d'exclusion de Pauli et négligeant la quantique statistique après l'avènement des ordinateurs électroniques en 1950 qui est devenue largement employée. En chimie-physique computationnelle, cette méthode est approximativement utilisée pour la détermination de la fonction d'onde de l'état fondamental et de l'énergie du système quantique à plusieurs corps. Il suppose que la fonction d'onde exacte d'un système à N corps peut être approximée par le déterminant unique de Slater[8]. Pour un système de n électrons, la fonction d'onde ψ est donné par :

$$\psi_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_{N_e}(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_{N_e}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N_e) & \varphi_2(N_e) & \dots & \varphi_{N_e}(N_e) \end{vmatrix} \quad (I.5)$$

Avec $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est le facteur de normalisation.

φ_i Représentant une orbitale moléculaire.

$\vec{r}_i$ Les coordonnées spatiales et de spin de l'électron i.

I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT (Density Functional Theory) est aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées parce qu'elle est efficace dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) tant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. D'une part, les méthodes traditionnelles (Hartree-Fock et Post Hartree-Fock) utilisées dans les calculs de la structure électronique de la matière sont basées sur la fonction d'onde multiélectronique. La DFT tire ses origines des travaux de Llewellyn Thomas et de Enrico Fermi en 1927 et de Paul Dirac en 1930 [7-9-10] elle est basée sur la densité électronique en tant que la quantité fondamentale pour les calculs. Cette densité électronique dépend de trois variables de l'espace quelle que soit la taille du système. Alors que, la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (N est le nombre total de particules du système), il s'agit par conséquent d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement [1].

I.7. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, les travaux de Hohenberg et Kohn représentent un grand pas dans la résolution de l'équation de Schrödinger [1]. Ils ont proposé deux théorèmes de base pour la DFT.

- **Premier théorème de Hohenberg-Kohn**

Le premier postulat de théorème de Hohenberg et Kohn [11] consiste à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique soit :

$$E = E[\rho(r)]$$

- **Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn**

Hohenberg et Kohn ont démontré que l'énergie fondamentale totale atteint est un minimum pour la densité d'état fondamental ρ_0 par rapport à toutes les densités conduisant au nombre correct d'électrons.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho)$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

Le second théorème équivaut à un principe de minimisation qui peut être utilisé pour déterminer la densité fondamentale. A condition que, la forme de la fonctionnelle énergie est connue[12].

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

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (I.8)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HF}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.9)$$

$$\text{Avec : } \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle = F_{HF}[\rho] \quad (I.10)$$

$F_{HF}[\rho]$ Est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui regroupe un terme d'énergie cinétique avec d'autres termes correspondant aux interactions entre les électrons.

$\hat{V}_{ext}$ Correspond au potentiel externe créé par les noyaux atomiques.

Le fonctionnel $F_{HF}[\rho]$ est universel pour n'importe quel système d'électrons.

I.8. Equation de Kohn et Sham

L'approche de Kohn et Sham remplace un système à plusieurs électrons interagissant par un système fictif d'électrons sans interaction, manifestant une même densité électronique $\rho(r)$, en découplant tous les électrons au niveau de l'échange et de la corrélation[1]. Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (I.11)$$

Où $T_s[\rho(r)]$ Représente l'énergie cinétique de n électrons non interagissant avec la même densité que le système réel.

$E_H[\rho(r)]$ Désigne le terme de Hartree ou l'énergie d'interaction de Coulomb entre les électrons décrite à travers leur densité de charge définie par :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (I.12)$$

$V_{ext}[\rho(r)]$ Inclut l'interaction coulombienne électrons-noyaux, soit du potentiel externe.

$E_{XC}[\rho(r)]$ Représente l'énergie d'échange et de corrélation électronique.

L'équation de Schrödinger par l'approche de Kohn et Sham s'écrit :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.13})$$

Le terme ε_i représente les énergies de Kohn-Sham.

Où $V_{eff}(\mathbf{r})$ représente le potentiel effectif, il est donné par :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \hat{V}_{xc} \quad (\text{I.14})$$

Tel que $\hat{V}_{xc}$ représente le potentiel d'échange et corrélation et défini comme la dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ en fonction de la densité électronique.

$$\hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.15})$$

La densité électronique en tout point de l'espace est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.16})$$

I.9. Résolution auto cohérente des équations de Kohn et Sham

Pour simplifier les calculs, on résout les équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure (I-2). On commence par une densité d'essai ρ_i pour la première itération. Puis, on utilise une superposition des densités atomiques et on calcule les équations de Kohn-Sham, en effet, en résolvant les équations pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, on calcule la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence)[14], on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_i et de ρ_{out} la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.17})$$

i : Représente la $i^{ème}$ itération.

α : Un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par un schéma. Après la résolution

des équations de Kohn et Sham, l'énergie totale du système dans un état fondamental est donnée par :

$$E[\mathbf{p}] = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \iint \frac{p(\mathbf{r}')p(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} + E_{xc}[\mathbf{p}(\mathbf{r})] - \int \mathbf{p}(\mathbf{r}) \frac{\partial E_{xc}[\mathbf{r}]}{\partial \mathbf{p}(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.18})$$

I.10. Organigramme auto-cohérent

Le cycle auto cohérent est représenté dans la figure suivante :

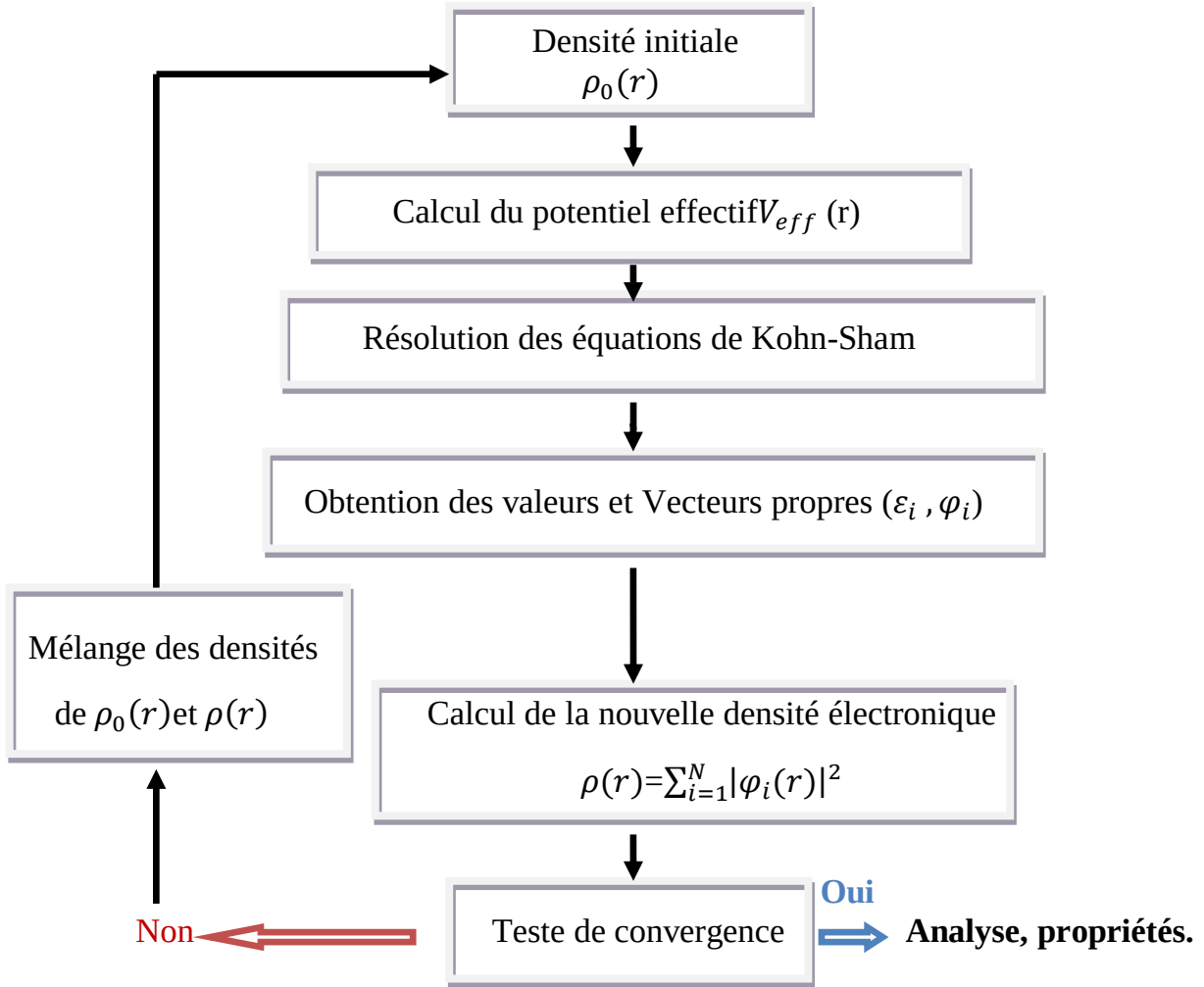


Figure I.2 : Organigramme du cycle auto-cohérent.

I.11. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange et de corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de KS difficile, Néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations de l'ordre local de la densité[14], c'est une énergie E_{XC} sous la forme :

$$E_{xc}(\mathbf{n}(\vec{r})) = \int d^3\mathbf{r} \mathbf{n}(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\mathbf{n}, \vec{r}] \quad (\text{I.19})$$

$E_{xc}(\mathbf{n}(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron au point $\vec{r}$ tandis que E_{xc} est l'énergie total correspondent.

I.12. Approximations utilisées en DFT

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange -corrélation E_{xc} . Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation afin de permettre la résolution des équations de Kohn-Sham. Nous distinguons trois classes de fonctionnelles disponibles. La première proposée est l'approximation de la densité locale (Local-Density Approximations LDA)[15] qui a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965, mais la philosophie était déjà présentée dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac [16]. Une deuxième approximation a été proposée afin d'améliorer le traitement de l'échange-corrélation au niveau de la LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prises en compte de la non-homogénéité, comme dans les approximations du gradient généralisé (Gradient Generalized Approximation GGA).

I.12.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale [1, 17] permet de transformer la DFT et la théorie à N corps, en une théorie exacte approchée mais très utile. On suppose que la densité électronique est traitée localement sous forme d'un gaz uniforme. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point r .
- La densité $n(r)$ est une fonction variant lentement par rapport à r .

Le formalisme de LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[n(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme. La partie fonctionnelle d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut s'écrire selon l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)] \quad (I.20)$$

Où ϵ_{xc}^{LDA} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme n .

Une extension de la LDA qui prend en compte le spin électronique est l'approximation de la densité de spin locale (LSDA). Dans ce cas, l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} tient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas.

$$E_{xc}^{LSDA}[S_{\downarrow}, S_{\uparrow}] = \int d^3r n(\mathbf{r}) E_{xc}^{hom}(S_{\downarrow}, S_{\uparrow}) \quad (I.21)$$

Avec E_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

LDA suppose que la fonctionnelle E_{xc} est purement locale qui est divisée en deux termes.

$$E_{xc}(n) = E_x(n) + E_c(n) \quad (I.22)$$

Avec $E_x(n)$ est l'énergie d'échange.

$E_c(n)$ est l'énergie de corrélation.

I.12.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Nous employons la connaissance de la densité inhomogène au point r dans un système réel. Par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tienne compte du taux de variation de $n(r)$. Les corrections de LDA utilisées dépendent des variations locales de la densité $n(r)$ à travers son gradient $\vec{\nabla}(r)$. Donc, l'approximation du gradient généralisé (GGA Generalized Gradient Approximation) a la forme suivante [18] :

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \epsilon(n(r), \vec{\nabla} n(r)) \quad (I.23)$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $(n(r), \vec{\nabla} n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Ernzerhof [19] en 1996.

En effet, la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie provient du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas exactement

égale au déterminant de Slater[20]. La bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on résout N équations.

I.13.Méthode de Pseudo-potentiel

La méthode des pseudo-potentiels est introduite pour simplifier les calculs. Elle consiste à réduire le système {noyaux + tous les électrons} à celui d'un système d'électrons de valence dans le pseudo-potentielle composé du potentiel du noyau et des électrons de cœur. Cependant, le calcul sera réduit uniquement aux électrons de valence qui seront choisis. Cette approximation est bien justifiée du fait que les orbitales de cœur ont une énergie plus basse et localisées près du noyau, elles sont peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Par ailleurs, elles sont difficiles à représenter sur une base car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau, ainsi elles déterminent au premier ordre les propriétés chimico-physiques. L'idée de base proposée par Fermi est alors la simplification des calculs de structures électroniques par élimination des états de cœur. L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo-potentiel effectif. Ce qui revient à remplacer un potentiel externe électrons-noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de cœur [19].

I.13.1Construction d'un pseudo-potentiel

Le pseudo-potentiel doit vérifier les propriétés suivantes :

- ❖ Il doit être additif, c'est à dire le pseudo-potentiel totale de plusieurs atomes est la somme des pseudo-potentiel des atomes individuels.
- ❖ Il doit être transférable pour les environnements chimiques différents utilisé le même pseudo-potentiel.
- ❖ Il induit des variations du potentiel plus faible que dans le cas du potentiel de cœur réel.
- ❖ Il est nécessaire d'avoir différents pseudo-potentiels pour les états s , p , d qui dépend du moment angulaire (pseudo-potentiel non-local). Ceci est illustré dans la figure (I.3).

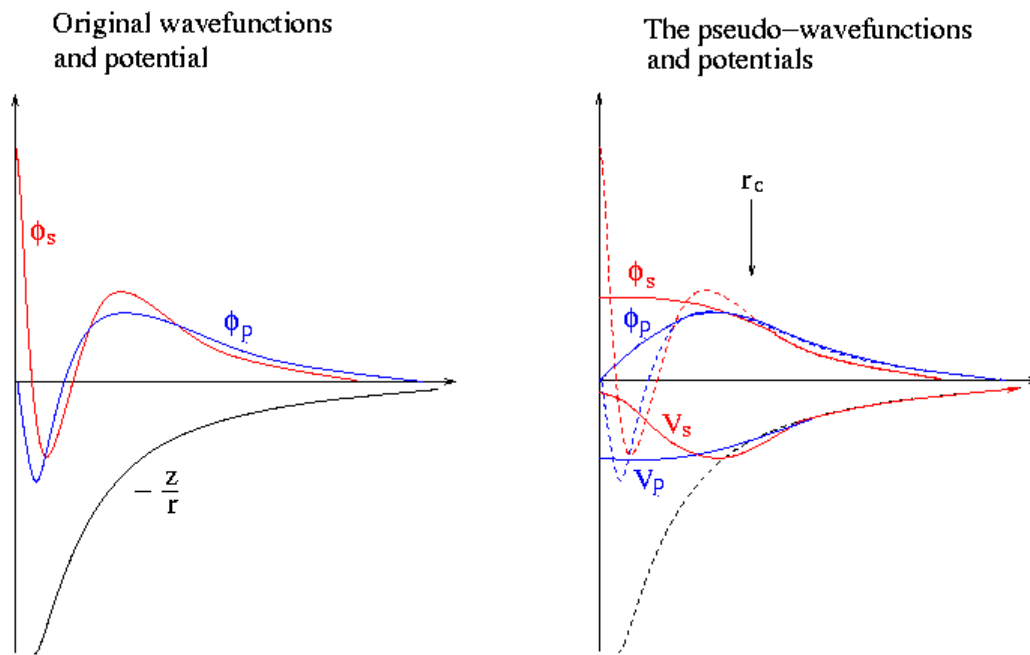


Figure I.3 : Différents type des pseudo-potentiels.

De nombreuses méthodes permettent de générer des pseudo-potentiels imposant ses propres conditions supplémentaires. Les méthodes de construction du pseudo-potentiel sont divisées en deux catégories [19] :

- ✚ Les méthodes de conservation de la norme.
- ✚ Les méthodes de non conservation de la norme. Parmi ces dernières, on trouve les pseudo-potentiels ultrasouples (USPP), largement utilisés pour leur efficacité dans les calculs ab initio.

Reference

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136, (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, self-consistent Equations Including Exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140, (1965).
- [3] K. Boucif. "Etude du premier principe des propriétés structurales et électroniques des composés BeX (X=S, Se et Te)". université de Ibn khaldoun de tiarat (2016).
- [4] S. Aouad, "Calcul ab initio des propriétés structurales, électronique, élastiques et dynamique des semi-conducteurs III-V à base de phosphore". Thèse de doctorat ; université de Badji Mokhtar Annaba (2009).
- [5] R. Yassa Kamsi, "Simulation ab initio et DFT des propriétés Structural et électronique des molécules de l'hépacène et limonoïdes Rubescin D et E", Yaoundé ; université de Yaoundé 1, (2020).
- [6] V. Fock, "Näherungsmethode zur lösung des quanteumechanischen" Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no 1-2, pp 126-148, (1930).
- [7] J. FANKAM, "Simulation ab initio et DFT des propriétés électroniques et thermodynamiques de deux isomères du dibromodinitrofluorescéine" Thèse de doctorat ; université de YAOUNDE I (2021).
- [8] C. Hansch and T. Fujita, "p- σ - π Analysis. A method for the correlation of biological activity and chemical structure," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 86, no. 8, pp. 1616-1626, (1964).
- [9] S. M. Free and J. W. Wilson, "A mathematical contribution to structure-activity studies," *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 7, no. 4, pp. 395-399, (1964).
- [10] C. Hansch and E. J. Lien, "Structure-activity relations in antifungal agents. A survey. *Journal of Medicinal Chemistry*," *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 14, no. 8, pp. 653-670, (1971).
- [11] S. Elgueroui. "Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de Carbure de Silicium SiC" ; université de Guelma (2021).
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **137**, A1697 (1965).
- [13] F. Kabeche. "Etude des propriétés structurales et électroniques d'un alliage ternaire $Zn_xCd_{1-x}Te$ pour les applications photovoltaïques" ; université de Tissemsilt (2022).
- [14] B. Belkhal. "Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques de l'antipérovskite $GeNCa_3$; université de Saida (2020).
- [15] P. A. M. DIRAC, *Proc. Cambridge Philos. Soc*, 26, 376 (1930).
- [16] E. Fermi, "Un méthode statistico per la determinazione di alcune priorietà dell'atome ", *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, p. 602-607 (1927,).
- [17] J. A. Sanjurjo et al, *Phys. Rev. B* 28. 4579 (1983).
- [18] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, *J. Phys. : condens-Matter*. 10 ,7995 (1995).
- [19] S. benyettou. "Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs", Thèse de doctorat ; université de Biskra.

[20]W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, (1965).

Chapitre II :
Propriétés Structurales,
Électronique, Élastique et
Thermodynamique.

Chapitre II : Propriétés Structurales, Électronique, Élastiques, Electronique et Thermodynamiques.

II.1. Introduction

Les propriétés physiques des matériaux deviennent importantes pour les chercheurs afin de trouver de nouveaux matériaux répondant aux besoins du développement technologique et de la civilisation humaine. La pérovskite occupe la majeure partie de la croûte terrestre, et l'étude des propriétés physiques de ces composés est hautement souhaitable en raison de leur importance technique [1].

La structure de type pérovskite occupe une place très importante dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû à son occurrence large, 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 un défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable[2].

II.2. Généralités sur la structure pérovskite

La structure pérovskite est l'une des structures les plus courantes dans les composés naturels de formule chimique générale ABX_3 , où **A** est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, **B** un métal de transition et **X** représente l'oxygène, le soufre ou un halogène[3]. Le minéral naturel, oxyde de titane de calcium $CaTiO_3$ est la première structure pérovskite qui a été découverte dans les montagnes de l'Oural de la Russie en 1839 par Gustav Rose[4]. Ensuite, elle a été nommée pérovskite en l'honneur du minéralogiste Lev Aleksevich Von Perovski[5].

II.2.1. Description de la structure

La structure pérovskite idéale est cubique de formule chimique ABO_3 comme le montre la figure II.1[6].

- Un cation **A** de grand rayon, avec une valence nominale variant entre +1 et +3 est un élément à caractère ionique.

- Un cation **B** de rayon plus faible, avec une valence nominale variant entre +3 et +5, est un élément de transition à caractère plus covalent.
- L'atome de l'oxygène **O** est un anion O^{-2} .

Les positions atomique dans la (Figure. II.1 (a, b)) sont données par la configuration suivante :

- Cation **A** est situé sur les sommets des cubes (0.0, 0.0, 0.0).
- Cation **B** est situé sur les centres des cubes (0.5, 0.5, 0.5).
- Anion **O** est situé sur les centres des faces des cubes (0.5, 0.5, 0.0).

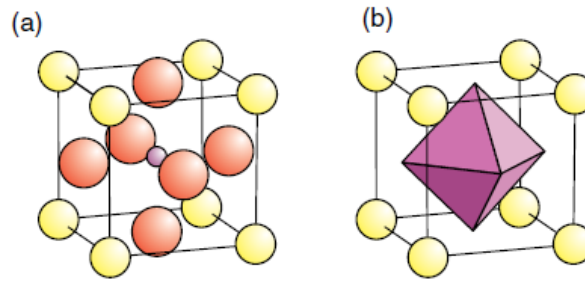


Figure. II.1 : Deux représentations de la structure pérovskite ABO_3 cubique.

La structure pérovskite ABO_3 est assez flexible, de telle sorte qu'elle se prête à une large gamme d'applications, selon le choix des positions des atomes A et B. La relation entre les longueurs **A-O** et **B-O** joue d'un rôle très important dans la détermination des propriétés élastiques du matériau[7]. La structure cubique idéale se caractérise par une distance dedemi paramètre de la maille $a/2$ entre les ions **B** et **O**, tandis que la distance entre les ions **A** et **O** est $a/\sqrt{2}$, ce qui donne la relation entre les rayons de **A** et **B** : $R_A + R_O = (R_B + R_O)\sqrt{2}$. Cette égalité n'est pas toujours respectée pour les composés pérovskites.

En 1926, Victor Moritz Goldschmidt [8] a proposé une idée sur la mesure de la stabilité structurale des pérovskites en fonction des distances interatomiques R_A , R_B et R_O par un facteur dit par la suite facteur de tolérance [6].

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

Les structures pérovskites dépendent du facteur t . Ainsi, si le facteur t est proche de 1, les contraintes sont faibles et la symétrie est cubique. Pour $t > 1$, la liaison **A-O** est

allongée et la symétrie est rhomboédrique, alors que, **pour** $0.84 < t < 0.9$, la liaison A-O est rétractée et la structure est plutôt tétragonale ou orthorhombique.

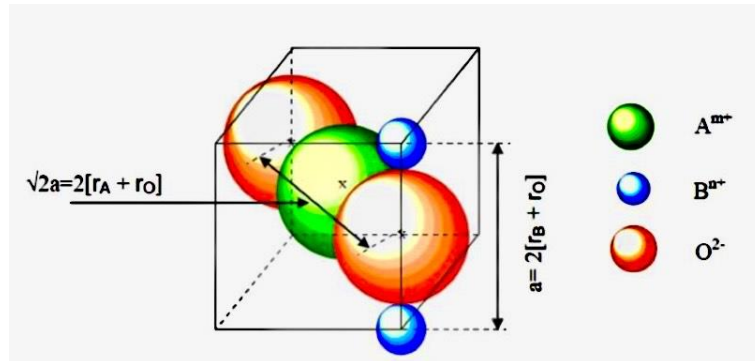


Figure. II.2 : Distances entre le paramètre de maille de la pérovskite cubique et les rayons ioniques.

II.2.2. Types de Pérovskites

II.2.2.1. Pérovskite simple :

Ce sont des structures leur sites A et B sont occupés par un seul type d'atome comme SrTiO_3 , BaTiO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3 ... [8], (voir figure II.3).

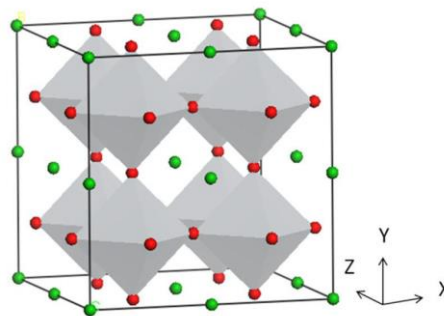


Figure. II.3 : Structure cristalline de pérovskite simple.

II.2.2.2. Pérovskites complexes :

Ce sont des pérovskites dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes, la distribution des cations pouvant être aléatoire ou ordonnée de type $\text{AB}_x\text{B}'_{1-x}\text{X}_3$ ou $\text{A}_x\text{A}'_{1-x}\text{BX}_3$. Citons par exemple les composés utilisés dans la fabrication des condensateurs : $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ [10], $\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [11].

- **Pérovskites doubles :**

Elles ont une structure cristalline similaire à celle des pérovskites simples [12]. Sauf le paramètre unitaire de la structure double pérovskite est deux fois celui de la pérovskite simple et de la formule générale $A_2(BB')X_6$, où A représente typiquement un métal alcalino-terreux et B, B' sont des métaux de transition, X est un anion halogénure [13,14]. Les pérovskites doubles les plus étudiées possèdent une structure cubique à faces centrées appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et avec un paramètre de maille allant jusqu'à 12Å [15] (voir figure II.4).

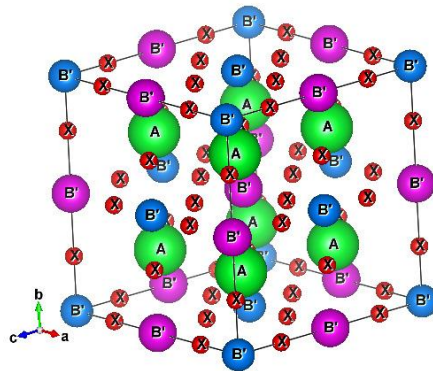


Figure II.4 : Maille conventionnelle de la structure double pérovskite de type $A_2BB'X_6$.

- **Pérovskites dérivées :**

La structure pérovskite dérivée fait récemment l'objectif de plusieurs recherches. Ses propriétés cristallographiques présentent des caractéristiques communes importantes qui sert à prévoir leurs stabilités. D'après Cai et al. [16] l'ensemble des matériaux de type A_2MX_6 cubiques se caractérisent par deux facteurs importants : le rapport ionique : $\tau = RA/RX$ et le facteur octaédrique défini comme le rapport entre le rayon de l'atome M et celui de l'atome X.

II.2.3. Cristallographie des pérovskites dérivées A_2MX_6

Deux structures cristallines peuvent être observées pour les composés A_2MX_6 [16].

- **Structure Cubique**

Les matériaux A_2MX_6 se cristallisent dans la structure cubique à face centrée dont le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et numéro 225.

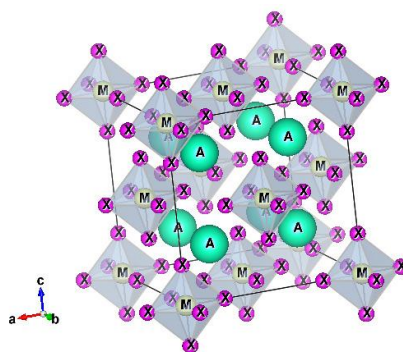


Figure II.5 : Maille conventionnelle d'une structure A_2MX_6 cubique à face centrée.

La maille conventionnelle contient 36 atomes qui correspond à quatre mailles élémentaires de 9 atomes ($Z=4$). Les positions atomiques des structures cubiques à face centrée des composés A_2MX_6 sont présentées dans le tableau 1.2. La quantité u qui précise la position des sites d'atome d'halogénure X est déterminée expérimentalement ou optimisé après l'état cristallographique d'équilibre. Les positions d'atomes selon les sites Wyckoff des pérovskites cubiques sont présentés sur la figure II.5[17] et tableau II.1.

Tableau II.1 : Positions atomiques des structures cubiques à face centrée des composés A_2MX_6 .

Atome	Site atomique	X	Y	Z
A	(8c)	0.25	0.25	0.25
M	(4a)	0	0	0
X	(24e)	0	0	0.25-u

• Structure tétragonale

Les composés A_2MX_6 peuvent se cristalliser dans la structure tétragonale simple de groupe d'espace $P4/mnc$ ($N^\circ 128$). Cette structure contient deux molécules dans la maille conventionnelle ($Z=2$) [18], voir figure II.6, dont les positions atomiques sont présentées sur le tableau 1.2.

Tableau II.2 : Positions atomiques de la structure tétragonale simple des composés A_2MX_6 .

Atomes	Site atomique	X	Y	Z
A	(4d)	0	0.25	0.5
M	(2a)	0	0	0
X_1	(4e)	0	Y	Z
X_2	(8h)	U	0.5-u	0

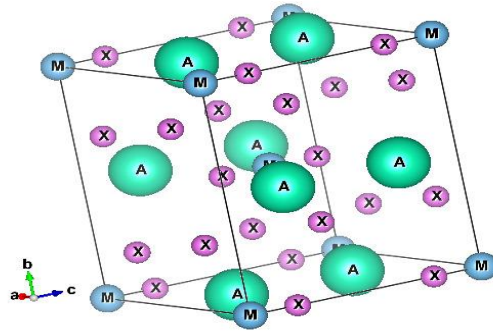


Figure. II.6 : Maille conventionnelle d'une structure tétragonale simple

Propriétés des solides

II.3. Propriétés structurales

II.3.1. Structures cristallines

La structure cristalline est complètement décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille. Ces atomes se répètent dans l'espace sous l'action des opérations de symétrie du groupe d'espace et forment ainsi la structure cristalline. Cette structure est un concept fondamental de nombreux domaines de la science et de la technologie[19]. On distingue plusieurs types de structures.

II.3.1.1. Structure chlorure de sodium (NaCl) (B1)

Les ions Cl^- constituent un réseau cubique à face centrées (cfc) ; ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête **a**. Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques du réseau, c'est-à-dire le centre du cube et les milieux des arêtes du cube [20]. Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arête **a**, autrement dit, deux sous-réseaux CFC décalés de $a/2$ selon l'arête.

Chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions Cl^- situé à la même distance, de même chaque anion Cl^- est entouré par 6 cations Na^+ . Son groupe d'espace est Fm-3m (n° 225)(voir figure II.7). Les coordonnées réduites du cation Na^+ et de l'anion Cl^- sont :

$$\begin{aligned} \text{Cl}^- &: (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) ; (0, 1/2, 1/2). \\ \text{Na}^+ &: (1/2, 0, 0) ; (0, 1/2, 0) ; (0, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 1/2). \end{aligned}$$

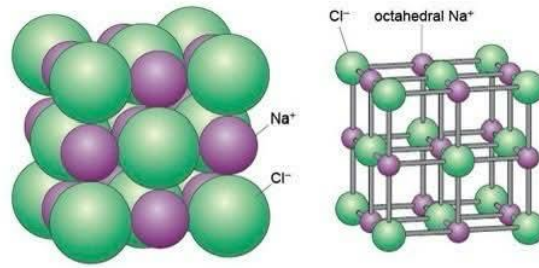


Figure II.7 : Structure cristalline du chlorure de sodium.

II.3.1.2. Structure cristalline du chlore de césium (CsCl)

Les ions Cl^- forment un réseau cubique simple (CS) : ils occupent les sommets d'un cube d'arête a . Les cations Cs^+ occupent le centre du cube, autrement dit, deux sous-réseaux cubiques simples décalés de $a\sqrt{3}/2$ [20]. Son groupe d'espace est Pm-3m (n°221)(voir figure II.8). Les coordonnées réduites du cation Cs^+ et de l'anion Cl^- sont

$$\begin{aligned}\text{Cl}^- &: (0, 0, 0). \\ \text{Cs}^+ &: (1/2, 1/2, 1/2).\end{aligned}$$

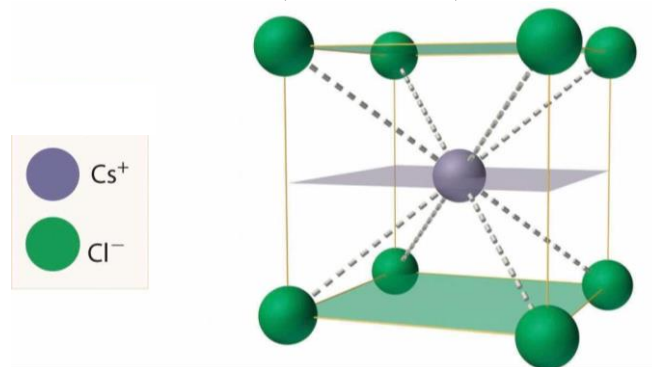


Figure. II.8 : Structure cristalline du chlorure de césium.

II.3.1.3. Structure cristalline de Sulfure de Zinc (ZnS ou Zinc blende)

Les ions S^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (cfc) dont la moitié des sites tétraédriques [20] est occupée par les ions Zn^{2+} , la distance Zn-Zn étant maximale. Autrement dit, deux sous - réseaux CFC de S^{2-} et Zn^{2+} décalés de $a\frac{\sqrt{3}}{2}$ suivant la diagonale du cube. Son groupe d'espace est F-43m (N° 216), voir figure II.9. Les coordonnées réduites du cation Zn^{2+} et de l'anion S^{2-} sont :

$$\begin{aligned}\text{S}^{2-} &: (0, 0, 0) ; (1/2, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2). \\ \text{Zn}^{2+} &: (3/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 3/4, 1/4) ; (1/4, 1/4, 3/4), (3/4, 3/4, 3/4).\end{aligned}$$

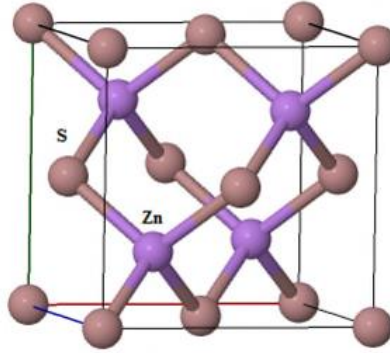


Figure. II.9 : Structure Zinc-Blende.

II.3.1.4. Zone de Brillouin (ZB)

Elle est un sous-ensemble de l'espace réciproque de volume minimal permettant de décrire entièrement les fonctions périodiques.

II.3.1.5. Première zone de Brillouin de la maille cfc

Elle est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. Cette première zone possède la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube dans la structure Rock-salt. Cet espace de réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes de haute symétrie [20], (voir figure II.10).

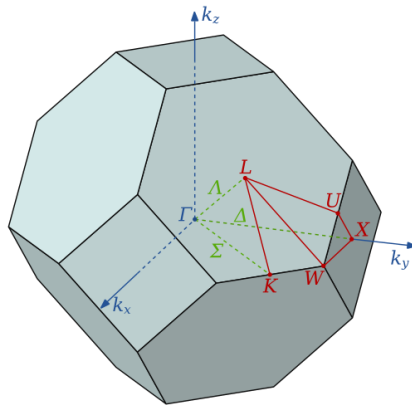


Figure. II.10 : 1^{ère} zone de Brillouin de la maille cfc avec les points et les lignes.

Les points de haute symétrie sont les points de croisement de chacune des lignes de haute symétrie avec les frontières de la première zone de Brillouin. Ces points Γ , K, X, L, W et Z sont représentés par le tableau II.3 dont les significations sont les suivantes :

Tableau II.3 : Points particuliers de la première zone de Brillouin.

Symbole	Description	Coordonnées
Point Γ	Le centre de la première zone de Brillouin.	$K_{\Gamma}(0.0.0)$
Point K	Le milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales.	$K_K = \frac{2\pi}{\alpha}(1.1.0)$
Point X	Le centre d'une face carrée de l'octaèdre appartenant à l'un des axes K_x, K_y, K_z avec l'une des faces carrées.	$K_X = \frac{2\pi}{\alpha}(\pm 1.0.0)$ $K_Y = \frac{2\pi}{\alpha}(0.\pm 1.0)$ $K_Z = \frac{2\pi}{\alpha}(0.0.\pm 1)$
Point L	Le centre d'une face hexagonale.	$K_L = \frac{2\pi}{\alpha}(1.1.1)$
Point W	Se trouve sur l'un des sommets des faces carrées.	$K_W = \frac{2\pi}{\alpha}(0.\frac{1}{2}.1)$
Point Z	Se situe sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre.	$K_Z = \frac{2\pi}{\alpha}(1.\frac{1}{2}.1)$

Les lignes de haute symétrie sont notées par Δ , Σ et Λ , telles que :

Δ : représente la direction $\langle 100 \rangle$ et relie le centre Γ au point X.

Σ : point appartenant au plan de symétrie $K_x = K_y$ ou $K_y = K_z$ ou $K_x = K_z$.

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 111 \rangle$, elle relie le centre de la zone Γ au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

II.4. Propriétés électroniques

Dans la nature, la matière peut être trouvée dans l'un des trois états : gaz, liquide et solide. La différence entre les matériaux réside dans la nature de liaison entre les différents atomes qui les constituent. Du point de vue électrique, les matériaux peuvent être répartis sur trois grandes catégories principales : conducteurs, isolants et semi-conducteurs. Nous nous limiterons à la présentation des semi-conducteurs, matière de base dans la fabrication de la majorité des composants électroniques[21].

Les propriétés électriques d'un matériau sont fonction des populations électroniques des différentes bandes permises. La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande. Sous l'effet du champ électrique appliqué au matériau l'électron acquiert une énergie cinétique dans le sens opposé au champ.

Dans un solide l'interaction entre les atomes donne naissance à des bandes d'énergie. Ces bandes d'énergie regroupent les états d'énergie qu'un électron peut occuper. Les

schémas de la figure II.11 montrent le comportement des bandes d'énergie de conducteur, d'isolant et de semi-conducteur[21].

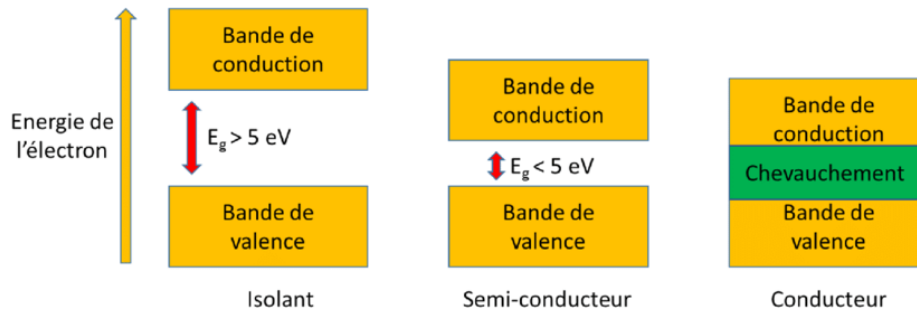


Figure. II.11 : Structure des bandes d'énergies d'un cristal.

Bande de conduction (BC) : Elle constitue l'ensemble des niveaux d'énergie qui peuvent être occupés par les électrons de conduction. Ce sont les électrons de cette bande qui sont responsables de la conduction d'électricité.

Bande de valence (BV) : Elle définit l'ensemble des niveaux d'énergie qui peuvent être occupés par les électrons de valence. La fonction des électrons de cette bande est d'assurer les liaisons de covalences entre les différents atomes d'un corps.

Bande interdite (BI) : Elle regroupe l'ensemble des états non permis. Les trois types de matériaux se distinguent par les largeurs de leurs bandes interdites.

En effet, un électron ne peut se déplacer sauf que s'il existe une place libre (un trou) dans sa bande d'énergie. Ainsi, un matériau dont les bandes d'énergie sont vides ou pleines est un isolant. Une telle configuration est obtenue pour des valeurs de gap supérieures à $\sim 5 \text{ eV}$, À de telles énergies, l'agitation thermique à 300K ne peut pas faire passer les électrons de la bande de valence à celle de conduction par cassure de liaisons électroniques. Les bandes d'énergie sont toutes vides ou toutes pleines [22].

II.4.1. Notion de gap

L'écart entre les bandes de valence et les bandes de conduction (gap) représente une caractéristique fondamentale des matériaux[23]. L'énergie de la bande interdite est la différence entre le niveau énergétique le plus bas de la bande de conduction et le niveau le plus élevé de la bande de valence, (voir figure II.12).

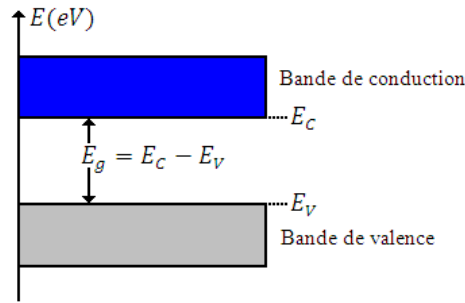


Figure. II.12 : Gap du matériau.

Chaque matériau possède un gap fixe à une température donnée et selon la nature du gap, il y a deux types de semi-conducteur, (voir figure II.13).

- **Semi-conducteur à gap direct**

Un semi-conducteur à gap direct, lorsque le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace K (correspond à la même valeur d'impulsion). C'est le cas de GaAs[23].

- **Semi-conducteur à gap indirect**

Un semi-conducteur à gap indirect, lorsque le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ne coïncident pas dans l'espace K (ne correspondent pas à la même valeur d'impulsion). C'est le cas de Si, Ge.

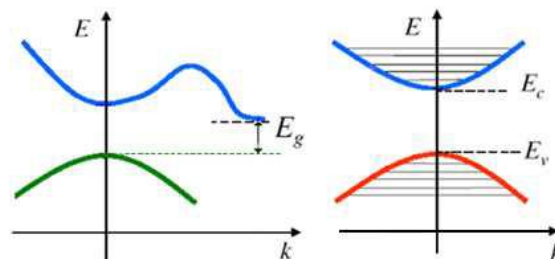


Figure. II.13 : Gap direct et indirect dans les semi-conducteurs.

II.4.2. Densité d'états

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. Elle quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. La plupart des propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau, en calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes [24].

II.4.3. Statistique de Fermi-Dirac

II.4.3.1. Niveau de Fermi

La valeur de l'énergie de Fermi E_F représente la frontière entre les états occupés et inoccupés pour tous les niveaux [25]. Pour $E < E_F$ sont occupés et $E > E_F$ sont libres au zéro absolu. Grâce à l'agitation thermique des atomes, les électrons reçoivent de l'énergie qui leur permet d'atteindre les niveaux supérieurs qui sont libres comme les conducteurs. La distribution est contrôlée par une probabilité d'occupation appelée statistique de Fermi-Dirac avec $KT=25,8.10^{-3}\text{eV}$ à 300 K, qui est décrite par la formule suivante :

$$F_{FD} = \frac{1}{1+\exp(\frac{E-E_F}{KT})} \quad (\text{II.2})$$

II.5. Propriétés élastiques

L'élasticité est la propriété d'un matériau solide à retrouver sa forme d'origine après avoir été déformé sous l'effet d'une contrainte (force) extérieure appliquée. En effet, lorsqu'un matériau est soumis sous une contrainte, une déformation linéaire est produite. Si la contrainte est supprimée, le matériau revient dans son état initial[26]. D'où, la déformation élastique est une déformation réversible qui intervient pour les faibles sollicitations. L'augmentation des sollicitations change le mode de déformation en rupture pour les matériaux fragiles ou en déformation plastique (irréversible et non linéaire) puis rupture pour les matériaux ductiles [26].

II.5.1. Constantes élastiques

Les constantes élastiques traduisent la capacité d'un matériau déformé en fonction d'une contrainte donnée (σ). En général, un matériau subit une déformation élastique si on lui applique une contrainte (dans les limites d'élasticité). Cette déformation (ε) est proportionnelle à la contrainte (σ) selon la loi de Hooke [26] :

$$\sigma = E. \varepsilon \quad (\text{II.3})$$

Où E est le module d'élasticité ou le module de Young qui est caractéristique du matériau.

Nous avons considéré un matériau élémentaire subissant de petites déformations, alors sa loi de déformation est linéaire et réversible tant que les sollicitations restent

faibles. Dans ce cas, la loi de Hooke peut être généralisée, en l'exprimant sous forme tensorielle ou matricielle. Les contraintes et les déformations sont définies localement par deux tenseurs d'ordre 2 et de dimension 3 [27]. Le tenseur des contraintes $[\sigma]$ et le tenseur des déformations $[\varepsilon]$ de composantes σ_{ij} et ε_{ij} respectivement, avec i et $j = 1, 2$ ou 3 . Selon la méthode développée par Nielson et Martin [28], le comportement élastique du matériau est modélisé par un tenseur $[C]$ d'ordre 4 et de dimension 3 de coefficients C_{ijkl} de telle sorte que la relation entre contraintes et déformations s'écrit :

$$[\sigma] = [C] \cdot [\varepsilon] \rightarrow \sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{II.4})$$

Le tenseur $[C]$ comporte $3^4 = 81$ coefficients, mais le tenseur $[\sigma]$ est symétrique ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$). Le tenseur $[C]$ vérifie les relations $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$. De plus, en supposant que le tenseur des contraintes $[\sigma]$ peut être dérivé d'une énergie potentielle, ce qui montre que le tenseur des constantes élastiques est invariant par permutation des paires d'indices : $C_{ijkl} = C_{klij}$ [27]. Ces relations ont permis de réduire le nombre de coefficients indépendants à 21 coefficients. Dans le cas de la structure cubique, le nombre des constantes élastiques se réduit à trois constantes indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} [28].

Ainsi, les tenseurs contrainte $[\sigma]$, déformation $[\varepsilon]$ et constantes élastiques $[C]$ sont donnés par :

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{33} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}, [\varepsilon] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{33} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}, [C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{II.5})$$

On aura trois constantes de rigidité C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ces constantes élastiques C_{12} et C_{44} agissent principalement sur la forme du cristal sous contrainte.

II.5.2. Modules d'élasticité

II.5.2.1. Module de compression (compressibilité)

La variation relative d'un volume du matériau sous l'effet d'une pression hydrostatique appliquée est exprimée par un module de compressibilité (Bulk modulus) donné en fonction des constantes élastiques [29] :

$$\mathbf{B} = \frac{1}{3} (\mathbf{C}_{11} + 2\mathbf{C}_{12}) \quad (\text{II.6})$$

II.5.2.2. Module de cisaillement

Le module de cisaillement ou de rigidité est une propriété physique intrinsèque de chaque matériau, qui intervient dans la caractérisation des déformations, sous un certain angle causé par des efforts de cisaillement, (voir figure II.14)[30].



Figure. II.14 : Essai de cisaillement ou allongement relatifs nominaux.

Le module de cisaillement (G) de Hill est exprimé par la relation suivante :

$$\mathbf{G} = \frac{\sigma}{\theta} = \frac{g_V + g_R}{2} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (\text{II.7})$$

Où g_V et g_R sont les modules de cisaillement de Voigt et de Reuss respectivement pour les structures cubiques exprimés par [29,30].

$$g_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad g_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}. \quad (\text{II.8})$$

II.5.2.3. Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson (ν) représente la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué ou à son allongement [30]. Son expression est donnée par :

$$\nu = \frac{(I_0 - I)/I_0}{(L_0 - L)/L_0} = -\frac{\Delta I/I_0}{\Delta L/L_0} \quad (\text{II.9})$$

La figure II.15 montre les déformations longitudinales et transversales que subit une éprouvette sous contrainte appliquée.

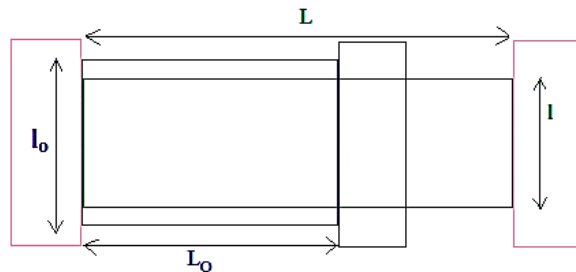


Figure. II.15 : Orientation de différentes déformations d'une éprouvette.

Il est exprimé en fonction des constantes élastiques ou en fonction du module de compressibilité (B) et celui de cisaillement de Hill (G)[30].

$$\nu = \frac{I_0}{2(C_{12}+C_{44})} = \frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)} = \frac{2B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{II.10})$$

Ce dernier est un nombre sans dimension compris entre 0 et 1/2.

II.5.2.4. Module de Young

Le module de Young aussi appelé module d'élasticité longitudinale ou module de traction est une constante reliant la contrainte de traction (σ) à la déformation (ε) d'un matériau tant qu'il est élastique et isotrope. On peut l'exprimer en fonction des constantes élastiques ou en fonction des modules de compressibilité (B) et de cisaillement (G) de Hill, par les formules suivantes [30] :

$$E = \frac{C_{12}(3C_{12}-2C_{44})}{(C_{12}+C_{44})} = \frac{9GB}{3B+G} \quad (\text{II.11})$$

Le module d'Young a la dimension d'une contrainte et se mesure généralement en GPa.

II.6. Propriété thermodynamique

Les propriétés thermodynamiques sont très importantes pour expliquer certaines caractéristiques des semi-conducteurs en particulier à des températures et pressions élevées. Un seul atome dans un récipient a un mouvement décrit par les lois usuels de la mécanique. Si, au contraire, on met un ensemble d'un gaz d'atomes, les lois de la mécanique restent certes valables, mais en plus apparaît un nouveau concept. La température existe pour les systèmes comprenant un grand nombre de particules [31]. La thermodynamique est donc une science phénoménologique. Les variables de base en thermodynamique sont des variables macroscopiques : P (pression), T (température)[32].

II.6.1. Notion des phonons

Les atomes d'un cristal ne sont pas fixes. Sous l'effet de la température ou d'une excitation électromagnétique, ils oscillent par rapport à une position d'équilibre (stable). Si un noyau se déplace, il en résulte une modification du nuage électronique qui est due à un effet d'écran (force de rappel exercée par des atomes voisins pour le ramener à cette position). Si les amplitudes d'oscillations sont faibles, harmoniques et les forces sont proportionnelles aux déplacements (loi de Hooke) [33].

Le phonon est une notion de mécanique quantique faisant appel au concept de dualité onde-corpuscule. Selon le contexte expérimental le phonon peut se manifester soit comme une onde, soit comme un paquet élémentaire. Si l'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière condensée car ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés physiques (comme la conductivité thermique) des solides [33].

II.6.2. Quelques phénomènes fondamentaux de la thermodynamique

II.6.2.1. Dilatation thermique

La dilatation thermique résulte directement de la modification de la distance moyenne entre les atomes (ou molécules) d'une substance en raison de la variation de la température. La dilatation linéaire désigne la variation d'une seule dimension d'un solide (longueur, largeur ou épaisseur). Elle peut varier en fonction des différentes directions, cependant, si la dilatation est identique dans toutes les directions (isotropes).

Le coefficient de dilatation thermique d'un solide α représente la capacité d'un matériau à se dilater ou à se contracter en fonction de la variation de température ou la tendance de la matière à changer de taille à différentes températures. Plus, le coefficient de dilatation est faible, moins la déformation du matériau sera importante. La dilatation thermique d'un corps résulte des variations de l'énergie potentielle, qui sont liées à la distance moyenne entre les atomes à une température T donnée. Lorsqu'un matériau est chauffé de manière uniforme, il présente une déformation qui est proportionnelle à la variation de température autour d'un point de fonctionnement donné. Ceci permet d'introduire un tenseur de dilatation thermique qui s'écrit [34] :

$$\epsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T \quad (\text{II.12})$$

ϵ_{ij} : Déformation.

α_{ij} : Coefficients de la dilatation thermique.

T : Variation de la température.

II.6.2.2. Loi de Dulong-Petit

Pour les solides cristallins, la loi de Dulong-Petit indique que la capacité thermique massique sans dimension prend la valeur 3. Effectivement, pour les éléments chimiques métalliques solides à température ambiante, les capacités thermiques vont

de 2.8 à 3.4 (le béryllium étant une exception notable à 2.0) [35]. Il faut noter que la capacité thermique théorique maximum pour des gaz multi-atomiques de plus en plus grands à des hautes températures approche aussi la limite Dulong-Petit de $3 R$ calculé par mole d'atomes. En théorie, les gaz avec des molécules larges ont quasiment la même capacité thermique à haute température que les solides, manquant la petite contribution qui vient de l'énergie potentielle et qui ne peut pas être stockée entre les molécules distinctes dans un gaz [36].

A toute température, la chaleur spécifique C_v est usuellement exprimée en fonction de la température de Debye θ_D . Dans l'approximation harmonique et à basse température, la relation reliant les deux précédentes quantités peut s'écrire sous la forme [35,36] :

$$C_v = 234 n K_B (T/\theta_D)^3 \quad (\text{II.13})$$

Où n : nombre d'atomes de l'échantillon.

K_B : constante de Boltzmann.

T : température.

θ_D : température de Debye.

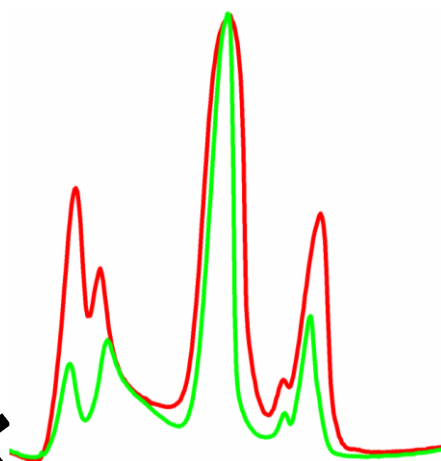
Référence

- [1] A. Maameri, "la structure électronique des pérovskites défectives en atome d'oxygène de type MNO_3^- (M=Ba, Sr) : calcul de premiers-principes", thèse de doctorat, Université d'Oran1 Ahmed Ben Bella.(2011).
- [2] M. Hfafs. "Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques des composés Cs_2MF_6 (M= Cr et Ni)". Mémoire de Master, Université Guelma, (2023).
- [3] M. Adjel et N. Hourri " Les structure pérovskite en feuillets ", Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, (2022).
- [4] Site web: fr.wikipedia.org/wiki/Gustav-Rose.
- [5] F.C. Hawthorne et R.B. Ferguson, The Canadian Mineralogist, 15, 36 (1977).
- [6] A. Tag, Thèse de doctorat, Université de Stif (2013).
- [7] S. AMISI , "Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure Pérovskite", Thèse de doctorat, Université de Liège (2013).
- [8] V. M. Goldschmidt, Die Naturwissenschaften 21, 477-485 (1926).
- [9] C. BEN BRIKA et S. SACY, "Effet de la substitution du Plomb par le Strontium sur la structure pérovskite des solutions solides : $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.025}\text{Sb}_{0.025}\text{O}_3$ ", mémoire de master (2021).
- [10] M. Rokosz, "Metrology of the electrocaloric effect based on an infrared imaging technique", (2016).
- [11] V. Isupov, "Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskites and their solidsolutions," Ferroelectrics, vol. 315, no. 1, pp. 123–147, (2005).
- [12] Y. Hui and F. Qiang, "Promising electronic structure of double perovskite $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$: Spin-polarized dft+u approach," IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 382, p. 022025, (2018).
- [13] P.-K. Kung, M.-H. Li, P.-Y. Lin, J.-Y. Jhang, M. Pantaler, D. C. Lupascu, G. Grancini, and P. Chen, "Lead-free double perovskites for perovskite solar cells," Solar RRL, vol. 4, no. 2, p. 1900306, (2020).
- [14] H. Liu and X. Yang, "A brief review on perovskite multiferroics," Ferroelectrics, vol. 507, no. 1, pp. 69–85, (2017).

- [15] M. Brik and I. Kityk, "Modeling of lattice constant and their relations with ionic radii and electronegativity of constituting ions of A_2XY_6 cubic crystals ($A = K, Cs, Rb, Tl$; $X =$ tetravalent cation, $Y = F, Cl, Br, I$)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 72, no. 11, pp. 1256–1260, (2011).
- [16] Y. Cai, W. Xie, H. Ding, Y. Chen, K. Thirumal, L. H. Wong, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, M. Sherburne, and M. Asta, "Computational study of halide perovskite-derived A_2BX_6 inorganic compounds: chemical trends in electronic structure and structural stability," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 18, pp. 7740–7749, 2017.
- [17] H. Krarcha. "Etude des propriétés Structurales, Électronique, optique et Vibrationnelles des composés à Bases des éléments de transition". Thèse de doctorat, Université de Guelma (2023).
- [18] S. Halilov, D. Singh, M. Gupta, and R. Gupta, "Stability and electronic structure of the complex K_2PtCl_6 -structure hydrides DMH_6 ($D = Mg, Ca, Sr$; $M = Fe, Ru, Os$)," *Physical Review B*, vol. 70, no. 19, p. 195117, (2004).
- [19] S. Boucenna. "Contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques et élastiques de la famille des chalcogénures de calcium CaX ($X = S, Se$ et Te)". Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas de Setif (2018).
- [20] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, 7ème ed., Paris (1998).
- [21] Cour de Prof. A. LOUCHENE. Faculté de technologie. Dpt. ELN Université Batna 2.
- [22] I. Chadli, "Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol-gel", Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra. (2017).
- [23] A. Besra. "AMÉLIORATION DES PERFORMANCES DES COMPOSANTS ÉLECTRONIQUES PAR SIMULATION". Mémoire de Magister, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA.
- [24] W. KARA MOHAMED. Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semi-conducteurs quasi binaires $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA (2012).
- [25] R. Haichour, "Étude des propriétés structurales et élastiques sous haute pression de $SrTiO_3$," Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2011).

- [26] J. L. Birman, Simplified lcao method for zinc blende, wurtzite, and mixed crystal structures Phys. Rev., vol. 115, pp. 1493–1505, (1959).
- [27] F. OUZIR. "Etude comparative des propriétés structurales, électroniques et optiques du composé GaAs par la méthode FP-LAPW". Mémoire de Master, Université de Tissemsilt, (2023).
- [28] Z. Sofiani, Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO, PhD Thesis, Université d'Angers, (2007).
- [29] V. Fock, Z. phys. 61, 126; 62, 795 (1930) .
- [30] Slater, J. C., Rev. 35, 210. (1930).
- [31] M. Souadkia. Etude des propriétés vibrationnelles des composés SiGe, SiSn et GeSn, Mémoire de magister, (2007).
- [32] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 182, 2232 (2011).
- [33] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arais.
- [34] S. K. Obwoya, Polycopié de cours, Physique du solide, Université Virtuelle Africaine,
- [35] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, 8th ed, Saunders College Publishing (1976).
- [36] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th edition, John Wiley & Sons, New York (2005).
- [36] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Compute. Phys. Commun. 158 (2004).

Chapitre III :



Résultats et

Discussions

Chapitre 3 : Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une étude théorique approfondie des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés Na_2TiBr_6 et Li_2TiBr_6 . Ces derniers appartenant à la famille des pérovskites et cristallisant en structure cubique. Cette étude repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en adoptant l'approche des pseudo-potentiels associée à une base d'ondes planes, ce qui constitue un cadre efficace pour une modélisation atomique précise des systèmes étudiés.

Les calculs ont été réalisés à l'aide du code Quantum ESPRESSO, c'est un logiciel open-source largement utilisé pour les simulations ab initio des matériaux. Ce dernier se distingue par sa flexibilité et sa capacité à décrire une large gamme de propriétés physiques des matériaux métalliques que pour les isolants.

Ensuite, nous effectuons des calculs qui suivis d'une analyse détaillée et d'une interprétation physique, tout en discutant leur cohérence avec les prédictions théoriques ou les travaux antérieurs disponibles.

III.2. Description de code utilisé dans les calculs

III.2.1. Code Quantum Espresso

Quantum ESPRESSO [1] est un logiciel de calcul dédié à l'étude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des matériaux. Il repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant une base d'ondes planes et des pseudo-potentiels pour représenter les noyaux atomiques. Le code applique des conditions aux limites périodiques pour modéliser les systèmes cristallins et les systèmes finis via l'utilisation de super cellules. Il est adapté aussi bien aux métaux qu'aux isolants. Quantum ESPRESSO prend en charge différents types de pseudo-potentiels, notamment les pseudo-potentiels à norme conservée (Norm-Conserving pseudo potentials NCPP) et les pseudo-potentiels ultra-doux (Ultra soft pseudo potentials USPP). De plus, plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation sont disponibles, telles que LDA, GGA, ainsi que des approches plus avancées comme les corrections de type Hubbard (+U), les fonctionnelles méta-GGA, et les fonctionnelles hybrides.

III.2.2. Algorithmme Thermo_PW

Thermo_PW[2] est un ensemble de pilotes Fortran de calcul parallèle et/ou automatique des propriétés des matériaux en faisant appel à des routines du code Quantum ESPRESSO. A l'aide du code Thermo_PW, nous pouvons faire des calculs de diverses propriétés des matériaux solides tels que les métaux, les semi-conducteurs, etc. Parmi les propriétés qu'on peut étudier avec le code Thermo_PW les propriétés élastiques.

III.2.3. Code de Gibbs

Le code de Gibbs[3] est un programme de données ou un ensemble de règles utilisées en thermodynamique pour caractériser et analyser les propriétés thermodynamiques d'un système, notamment lors de l'étude d'équilibre de phase. Ce code s'appuie sur le concept de l'énergie libre de Gibbs, qui combine l'enthalpie, l'entropie et la température pour déterminer la spontanéité des transformations.

III.3. Détails de calcul

Les propriétés structurales et électroniques des composés étudiés ont été explorées à l'aide de calculs ab initio, fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour cela, nous avons eu recours au logiciel Quantum ESPRESSO, qui utilise des pseudos potentiels afin de modéliser efficacement l'interaction des électrons de valence.

Par la suite, les constantes élastiques ont été obtenues via le programme Thermo_PW, tandis que les paramètres thermodynamiques ont été évalués à l'aide du code GIBBS, en se basant sur les résultats issus des simulations DFT.

III.4. Tests de convergence

Afin d'assurer la précision des résultats, des tests de convergence ont été menés en modifiant l'énergie de coupure (E_{cut}) ainsi que le maillage des vecteurs k dans l'espace réciproque.

III.4.1. Energie de coupure

L'énergie de coupure (E_{cut}) est un paramètre clé dans les calculs DFT, car elle contrôle la précision de la représentation des fonctions d'onde via les ondes planes.

Une valeur trop faible d' E_{cut} conduit à des résultats imprécis ou instables, tandis qu'une valeur élevée améliore la précision au prix d'un temps de calcul plus long.

Ainsi, un test de convergence est réalisé pour déterminer la plus petite valeur d' E_{cut} assurant des résultats stables et fiables qui permettant un compromis efficace entre précision et coût computationnel.

III.4.2. Point K

Pour assurer la fiabilité des résultats issus de la méthode DFT, nous avons réalisé une série de convergence sur deux paramètres essentiels : l'énergie de coupure (E_{cut}) et la densité du maillage k .

L'énergie de coupure fixe la précision du développement des fonctions d'onde planes. Une valeur trop faible dégrade la qualité des résultats, tandis qu'une valeur suffisante assure une bonne précision sans coût excessif. Nos tests ont montré que **50 Ry** est un bon arrangement, où l'énergie totale converge.

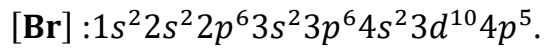
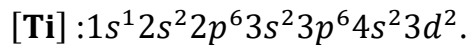
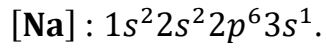
La densité du maillage k influence également la précision des calculs. Un maillage trop dispersé peut manquer des détails importants, alors qu'un maillage trop dense augmente considérablement le temps de calcul. Pour les composés Na_2TiBr_6 et Li_2TiBr_6 , nous avons observé que l'énergie totale devient stable à partir d'un maillage **8*8*8**. Autrement dit, on aura **512** points de symétrie dans la zone de Brillouin.

Par conséquent, tous les calculs ont été effectués avec la méthode (GGA-PBE), en fixant E_{cut} à **50 Ry** et le maillage k à **8* 8* 8** qui assurant un bon d'équilibre de précision et d'efficacité.

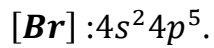
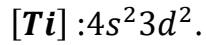
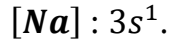
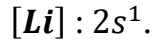
III.5. Propriétés structurales

Les deux composés ATiBr_6 ($A = \text{Na}_2$ et Li_2) cristallisent en structure de type B1. Le cation monovalent (Na^+ ou Li^+) est coordonné par douze ions bromure, tandis que le cation tétravalent Ti^{4+} est coordonné par six ions Br^- formant un octaèdre. Les anions Br^- présentent une coordination de 6[4]. Dans la structure cubique $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, l'atome A (Li ou Na) occupe la position de Wyckoff 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), tandis que les octaèdres TiBr_6 sont centrés sur les atomes de titane situés en position 4a (0, 0, 0). Sachant que la configuration électronique de chaque élément est :

[Li] : $1s^2 2s^1$.



Les états de valence sont considérés comme suit :



Par contre, les états de cœur sont considérés comme suit :

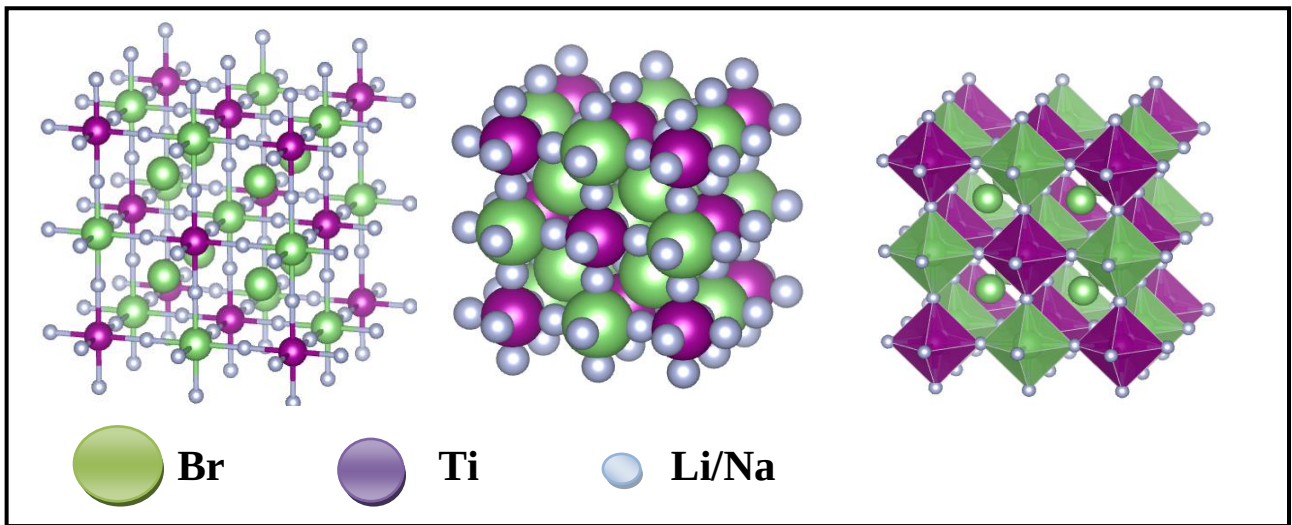
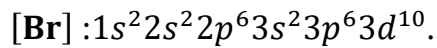
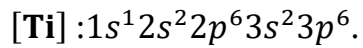
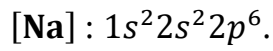
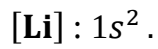


Figure III.1 : Structure cristalline de A_2TiBr_6 ($\text{A}=\text{Li/Na}$).

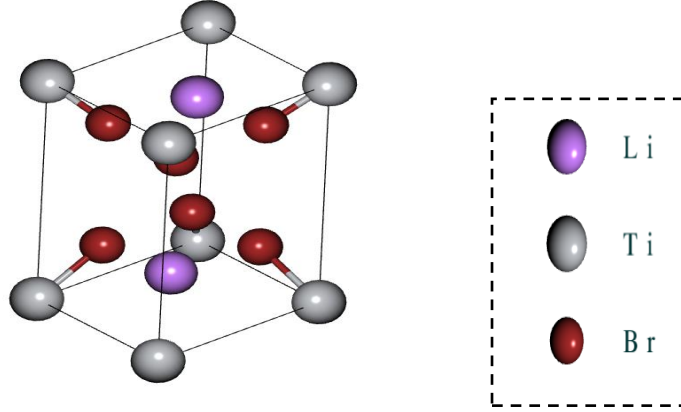


Figure III.2 : Structure cristalline de **Li₂TiBr₆**.

III.5.1. Optimisation des paramètres du potentiel

Pour calculer des propriétés physiques des matériaux, on doit en premier temps optimiser leurs structures, autrement dit, déterminer leurs propriétés structurales. L'optimisation structurale d'un matériau est la détermination de leurs paramètres structuraux à l'équilibre, en général, le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité (B) et de sa dérivée (B'). Dans cette étude, nous allons estimer le paramètre de la maille des deux composés par deux méthodes, la méthode BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) 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 au voisinage de la valeur expérimentale. Ensuite, les courbes des énergies en fonction du volume élémentaire ont été filtrées à l'aide de l'équation d'état (Equation Of State EOS) de troisième ordre qui donnée par[5] :

$$E(v) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{19} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{v} \right)^{3/2} - 1 \right]^3 \times B'_0 \left[\left(\frac{V_0}{v} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{v} \right) \right]^{2/3} \right\} \quad (\text{III.1})$$

Où V_0 : le volume de la maille à l'équilibre ; B_0 : le module de compressibilité donné par la relation :

$$B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (\text{III.2})$$

B' : sa dérivée par rapport à la pression

Le paramètre du réseau d'équilibre est évalué par le minimum de la courbe de l'énergie total en fonction du volume. Les résultats obtenus du paramètre de maille, le

module de compressibilité B et sa dérivé B' pour les composés Na_2TiBr_6 et Li_2TiBr_6 sont rapportés dans le tableau III.1.

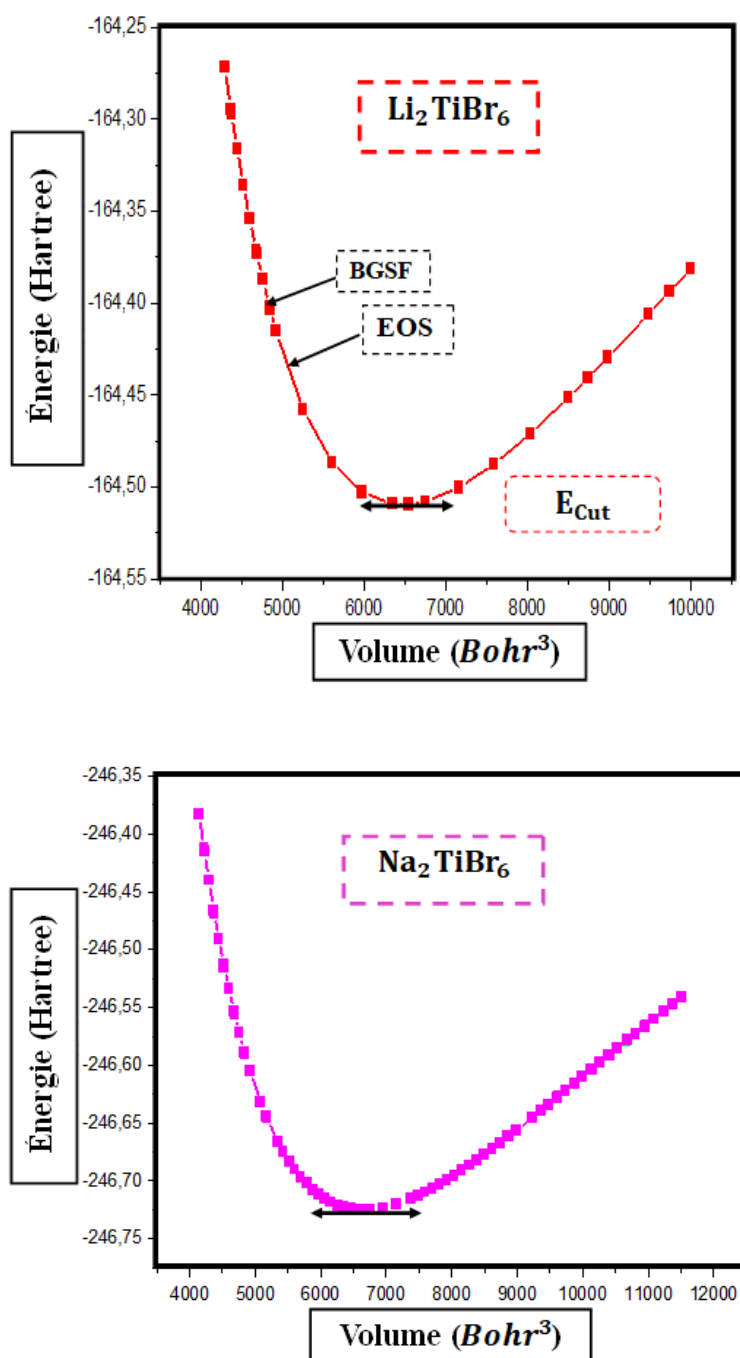


Figure III.3 : Variation de l'énergie en fonction de volume des composés Na_2TiBr_6 et Li_2TiBr_6 .

Tableau III.1 : Constante du réseau optimisée $a_0(\text{\AA})$, le module de compressibilité B_0 (GPa) et sa dérivé B' pour deux pérovskites Na_2TiBr_6 et Li_2TiBr_6 sont calculés à l'aide

d'approches (GGA-PBE) par le code Quantum Espresso avec d'autres valeurs théoriques.

Composés	$a_0(\text{\AA})$	$B_0(\text{GPa})$	B'	$V(\text{Bohr}^3)$	$a_0(\text{Théorie})[6]$
Li_2TiBr_6	9.872	17.69	4.57	6483.241	9.864
Na_2TiBr_6	9.987	17.27	4.66	6672.370	9.959

En comparant les paramètres de maille obtenus par nos calculs avec les données théoriques rapportées dans la littérature, on observe une très bonne concordance pour les deux composés. Les valeurs calculées du paramètre de maille pour Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques, ce qui reste tout à fait acceptable dans le cadre des approximations DFT. Cette légère sous-estimation est typique de l'approche GGA-PBE, mais elle n'affecte pas la validité générale des résultats. Ainsi, ces écarts minimes confirment la fiabilité des calculs effectués et la cohérence de la méthode employée.

III.6. Propriétés électroniques

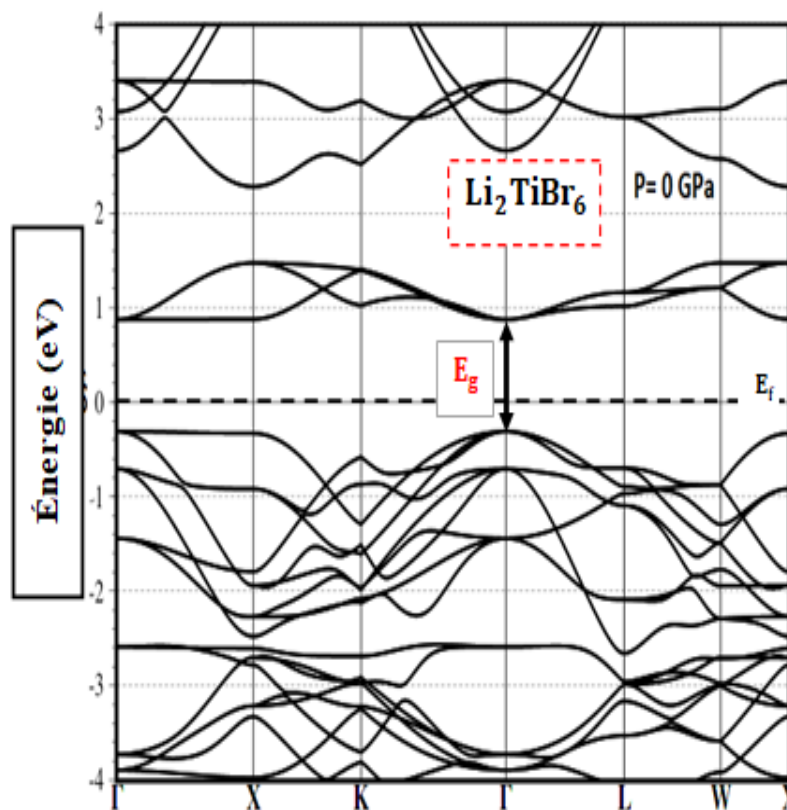
L'étude des propriétés électroniques est la première phase pour comprendre la nature d'un matériau et déterminer son comportement, conducteur, semi-conducteur ou isolant. En effet, ces propriétés sont étroitement liées aux caractéristiques physiques des matériaux, ce qui permet d'expliquer de nombreux phénomènes physiques. Pour cela, les énergies sont calculées en utilisant la méthode du champ auto-cohérent (Self-consistent Field (SCF), qui prend en compte avec précision les interactions électroniques. L'approximation (GGA-PBE) est privilégiée dans ces calculs car elle offre des meilleurs résultats pour les propriétés électroniques comparée à l'approximation LDA.

III.6.1. Structure des bandes d'énergie

Nous avons calculé la structure de bande suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin par l'approximation (GGA-PBE) en utilisant le paramètre du réseau optimisé. Ces calculs ont été réalisés pour déterminer la nature et la valeur de gap énergétique de ce matériau. La différence entre les structures de bande directe et

indirecte est très importante pour décider quels semi-conducteurs peuvent être utilisés dans les dispositifs nécessitant une sortie de lumière. A partir de la figure III.4 qui représente les structures des bands des solides Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 on peut tirer les critères suivants :

- Le niveau de Fermi est pris comme origine ($E_F = 0$).
- Le maximum de la band de valence (MBV) et le minimum de band de conduction (MBC) est situé au point Γ qui traduit ces composés comme des matériaux à gap direct.
- La valeur de l'écart d'énergie calculée est de **0.9 eV** pour Li_2TiBr_6 et de **1.1 eV** pour Na_2TiBr_6 respectivement. Ces valeurs de gaps énergétiques E_g indiquent que les composés ont un comportement semi-conducteur et plus proches des valeurs théoriques **0.92 eV** pour Li_2TiBr_6 et de **1 eV** pour Na_2TiBr_6 respectivement[6].



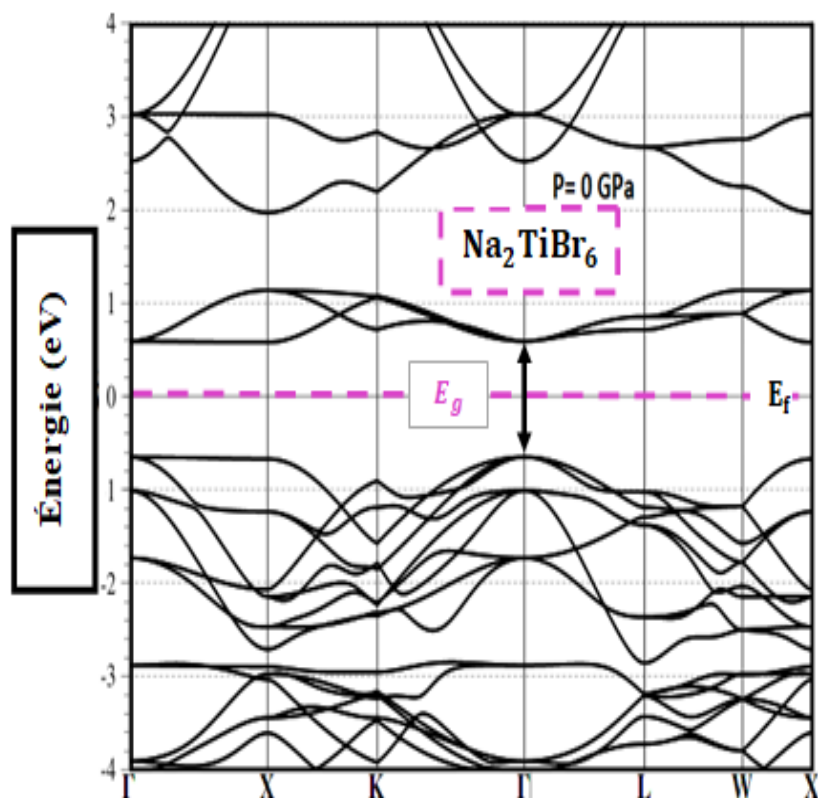


Figure III.4: Bandes d'énergies le long de direction principale de symétrie à pression nulle pour Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 .

La valeur de l'écart d'énergie que nous avons calculée a été comparée à d'autres valeurs théoriques rapportées dans la littérature. Les valeurs obtenues sont proches de celles trouvées dans les travaux antérieurs, ce qui confirme la fiabilité de nos résultats[6].

III.6.2. Densité d'état

L'analyse de la contribution des niveaux de la structure de bande électronique, dans la zone de Brillouin, il est essentiel de s'appuyer sur la densité d'états électroniques (Density of States - DOS). Cet outil fondamental permet de décrire la répartition des états électroniques en fonction de l'énergie, offrant ainsi une compréhension approfondie des interactions de liaison chimique entre les atomes d'un cristal.

Dans le but de caractériser la nature de la structure de bande électronique, nous avons calculé la densité d'états totale (TDOS) ainsi que les densités d'états projetées (PDOS) sur les orbitales s, p, d et f des éléments constitutifs. Ces résultats, obtenus pour une

variation d'énergie de -4 à +4 eV, sont illustrés dans la figure III.

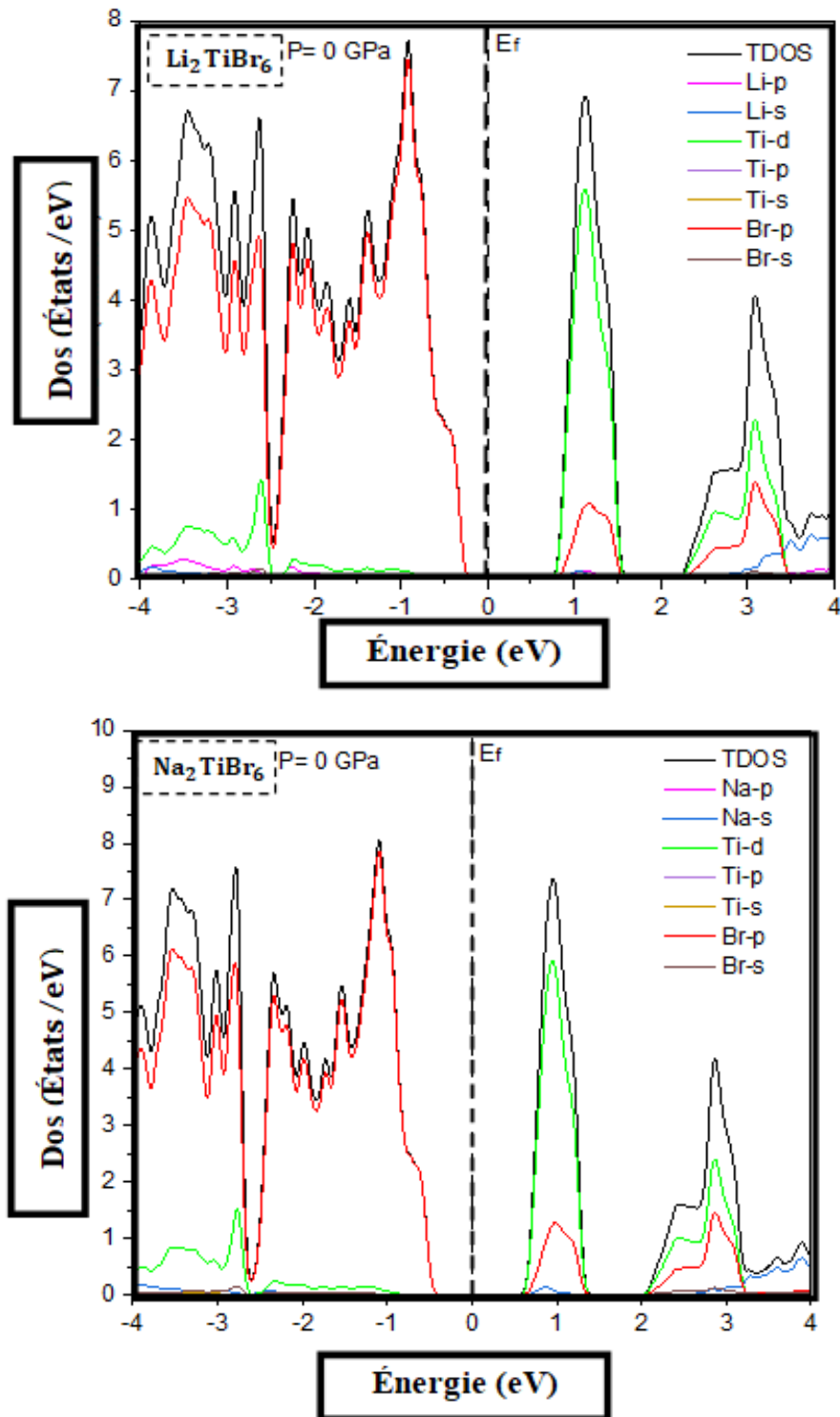


Figure III.5 : Densités d'états électroniques totale et partielles obtenues par (PBE-GGA) de composés Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 .

Remarques

- Le niveau de fermi situé dans une région appelée la band interdite de la densité nulle.
- Il existe trois régions séparées par la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction.

•Pour Li_2TiBr_6 :

On observe que la bande interdite possède un intervalle d'énergie de $[-0.2, 0.7]$ eV. Au-dessus du niveau de fermi on distingue deux régions :

La première région $[0.7 - 1.64]$ eV est principalement dominée par la contribution de l'état **Ti-d**.

La deuxième région $[2.28 - 4]$ eV, la densité d'états est dominée par les l'état **Ti-d**, suivie d'états de **Br-p**, avec une faible contribution des autres états.

Au-dessus du niveau de fermi les états **Br-p** dominent clairement, suivis des **Ti-d**, tandis que les autres états n'apportent qu'une contribution faible.

Donc, pour la bande de valence, nous distinguons une contribution forte de l'atome Br par rapport les atomes Ti et Li. Par contre, dans la bande de conduction, nous classons une contribution forte de l'atome Ti par rapport les atomes Br et Li.

•Pour Na_2TiBr_6 :

On observe que la bande interdite possède un intervalle d'énergie de $[-0.35, 0.42]$ eV. Au-dessus du niveau de fermi, on distingue deux régions :

La première région $[0.42 - 1.42]$ eV est principalement dominée par la contribution des états **Ti-d** suivie de celles des états **Br-p** et **Na-s**, tandis qu'aucune contribution significative des autres états n'est observée.

La deuxième région $[1.42 - 4]$ eV, la densité d'états est dominée par les l'état **Ti-d**, suivies d'états de **Br-p**, tandis que les autres états présentent une contribution très faible.

Au-dessus du niveau de fermi, les états **Br-p** dominent clairement la contribution, suivis des états **Ti-d**, tandis que les autres états présentent une contribution quasi-négligeable.

Donc, pour la bande de valence, nous distinguons une contribution forte de l'atome Br par rapport les atomes Ti et Na. Par contre, dans la bande de conduction, nous classons une contribution forte de l'atome Ti par rapport les atomes Br et Na.

III.7. Propriétés élastiques

L'étude des propriétés mécaniques des matériaux est d'évaluer leur stabilité face aux sollicitations externes. L'élasticité permet de comprendre le comportement d'un matériau sous l'effet des contraintes mécaniques, en décrivant la relation entre les déformations et les efforts appliqués. Pour cela, la détermination des constantes élastiques C_{ij} constitue une étape clé car elles fournissent des informations précieuses sur la rigidité, la résistance et la stabilité du réseau cristallin. Cette approche permet d'extraire les paramètres mécaniques et physiques nécessaires à la compréhension du comportement global du matériau.

III.7.1. Calcul des constantes élastiques

Les propriétés mécaniques des solides sont calculées en fonction de trois constantes élastiques indépendants appelées C_{11} , C_{12} et C_{44} [7] qui déterminent absolument le comportement élastique d'un monocristal cubique. Pour cela, nous effectuons le calcul ces constantes élastiques à l'équilibre et sous pression hydrostatique afin d'analyser la résistance de ce composé en structure NaCl [8].

La stabilité d'un réseau cristallin est assurée lorsque l'énergie élastique est positive, cette dernière représentant le travail nécessaire pour induire une déformation du cristal. Par ailleurs, en raison de la symétrie cubique, toute permutation des trois axes de coordonnées ne modifie pas les tenseurs d'élasticité selon la rigidité ou la fragilité, ce qui réduit le nombre de constantes élastiques indépendantes à trois C_{11} , C_{12} et C_{44} .

$$\begin{aligned} C_{11} &= C_{22} = C_{33} \rightarrow C_{11} \\ C_{44} &= C_{55} = C_{66} \rightarrow C_{44} \\ C_{12} &= C_{23} = C_{13} \rightarrow C_{12} \end{aligned}$$

La condition d'énergie positive du cristal cubique conduit à la condition positive du déterminant suivant :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} > 0 \quad (\text{III.3})$$

Cela signifie que :

- $C_{11} > 0$ Ceci est la première condition fondamentale : C_{11} doit être positif, car il représente la résistance du cristal à la compression ou à la traction le long des axes.
- $\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} \end{bmatrix} > 0 \Rightarrow C_{11}^2 - C_{12}^2 > 0 \Rightarrow (C_{11} + C_{12})(C_{11} - C_{12}) > 0$

Cela est vérifié si :

- ✓ $(C_{11} + C_{12}) > 0$: le matériau résiste à la compression globale.
- ✓ $(C_{11} - C_{12}) > 0$: le matériau est stable face aux déformations différentielles selon les axes.

$$\bullet \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} \end{bmatrix} > 0 \Rightarrow (C_{11} - C_{12})^2 [(C_{11} + 2C_{12})] > 0$$

Ainsi, les conditions suivantes doivent être satisfaites :

- ✓ $(C_{11} - C_{12}) > 0$: condition déjà mentionnée précédemment.
- ✓ $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$: liée à la résistance aux déformations volumiques et module de compressibilité (Bulk modulus).
- $C_{44} > 0$: C_{44} représente la résistance aux déformations de cisaillement.
- ✓ C_{44} doit être positif afin d'assurer la stabilité du matériau face aux forces de cisaillement.
- $B > 0$: modules de compressibilité B.

Par conséquent, les conditions de stabilité mécanique du cristal cubique en phase B1 des constantes élastiques sont :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \text{ et } (C_{11} + 2C_{12}) > 0, B > 0$$

Les C_{ij} calculées pour les deux composés cubiques Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 sont montrées dans le tableau III.3. Tous les C_{ij} calculées obéissent aux conditions de stabilité mécanique cubique ce qui signifie que ces composés sont stables à pression

nulle[9, 10]. À notre connaissance, il n'y a aucun résultat reporté dans la littérature sur les constantes élastiques de ces matériaux. Ces dernières peuvent être décrites à l'aide de trois constantes de rigidité indépendantes: C_{11} , C_{12} et C_{44} qui caractérisent le comportement élastique de ces matériaux d'un point de vue mécanique. Le coefficient élastique C_{11} représente la mesure de la résistance à la déformation sous l'effet d'une contrainte appliquée selon le plan (100), tandis que C_{44} traduit la résistance à la déformation sous l'effet d'une contrainte de cisaillement appliquée sur le même plan (100)[11, 12].

Tableau III.2 : Valeurs des constantes élastiques calculées les deux composés.

Constantes C_{ij} (GPa)	Li_2TiBr_6	Na_2TiBr_6
C_{11}	35,12	33,18
C_{12}	20,13	17,02
C_{44}	13,37	13,92
$C_{11} - C_{12}$	14,99	16,16
$C_{11} + 2C_{12}$	75,38	67,22

➤ Les résultats obtenus de Li_2TiBr_6 montrent que la valeur de C_{11} liée à la résistance à la compression le long de la direction principale est supérieure à celles de C_{12} et de C_{44} , ces paramètres représentant respectivement la résistance aux déformations transversales et au cisaillement du cristal.

➤ Les résultats obtenus de Na_2TiBr_6 montrent que la valeur de C_{11} associée à la résistance à la compression selon la direction principale est nettement supérieure à celles de C_{12} et de C_{44} , ces paramètres traduisant la résistance aux déformations transversales et au cisaillement.

Toutes les constantes élastiques C_{ij} calculées sont positives et satisfont aux critères de stabilité. Ces résultats confirment que les composés Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 présentent une bonne stabilité mécanique dans la structure cubique, puisque l'ensemble des constantes élastiques calculées respectent les conditions de stabilité qui traduisant ainsi la résistance de ces matériaux face aux sollicitations mécaniques telles que la compression et le cisaillement. En calculant les modules de compressibilité $\mathbf{B}$, de cisaillement $\mathbf{G}$, de Young $\mathbf{E}$ et le coefficient de Poisson ν en fonction des

constantes élastiques à partir des approximations de Voigt-Reuss-Hill (VRH) et la déformation hydrostatique nous permet d'évaluer les paramètres suivants :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III.4})$$

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \quad (\text{III.5})$$

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

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} - 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{C_{44} + 5(C_{11} - C_{12})} \right] \quad (\text{III.7})$$

Les relations ci-dessus de module de cisaillement, de module de Young, de coefficient de Poisson ainsi que le rapport B/G ont été calculés pour les composés Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 de structure cubique à pression et température nulles. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau III.3 ci-dessous.

Tableau III.3: Les résultats obtenus de B, G, E, B/G et ν

Matériels	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	B/G	ν
Li_2TiBr_6	35.12	20.13	13.37	25.13	10.60	27.88	2.37	0.31
Na_2TiBr_6	33.18	17.02	13.92	22.41	11.34	28.77	1.98	0.29

Les valeurs de G et E diminuent de Na_2TiBr_6 vers Li_2TiBr_6 tandis que les valeurs de B et le rapport B/G augmentent. De plus, la valeur de B est presque deux fois plus élevée que celle de G pour chaque composé, ce qui indique qu'ils sont plus résistants à la compression qu'au cisaillement. Le module de Young défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation. Il est utilisé pour fournir une mesure de la rigidité d'un solide d'une part et d'autre part, Frantsevich a suggéré l'utilisation du coefficient de Poisson pour distinguer entre la ductilité et la fragilité des matériaux. En appliquant ce critère aux composés Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 , on constate que leurs coefficients de Poisson (ν) sont 0.31 et 0.29 respectivement, tous les deux sont supérieurs au seuil critique de 0.25[13], ce qui indique que ces composés sont ductiles. Selon le critère de Pugh[14], un matériau est considéré comme fragile si le rapport B/G est inférieur à 1.75[15], et ductile s'il est supérieur à cette valeur. Par conséquent, les rapports B/G

calculés pour ces composés sont supérieurs à 1.75 qui confirment leur caractère ductile.

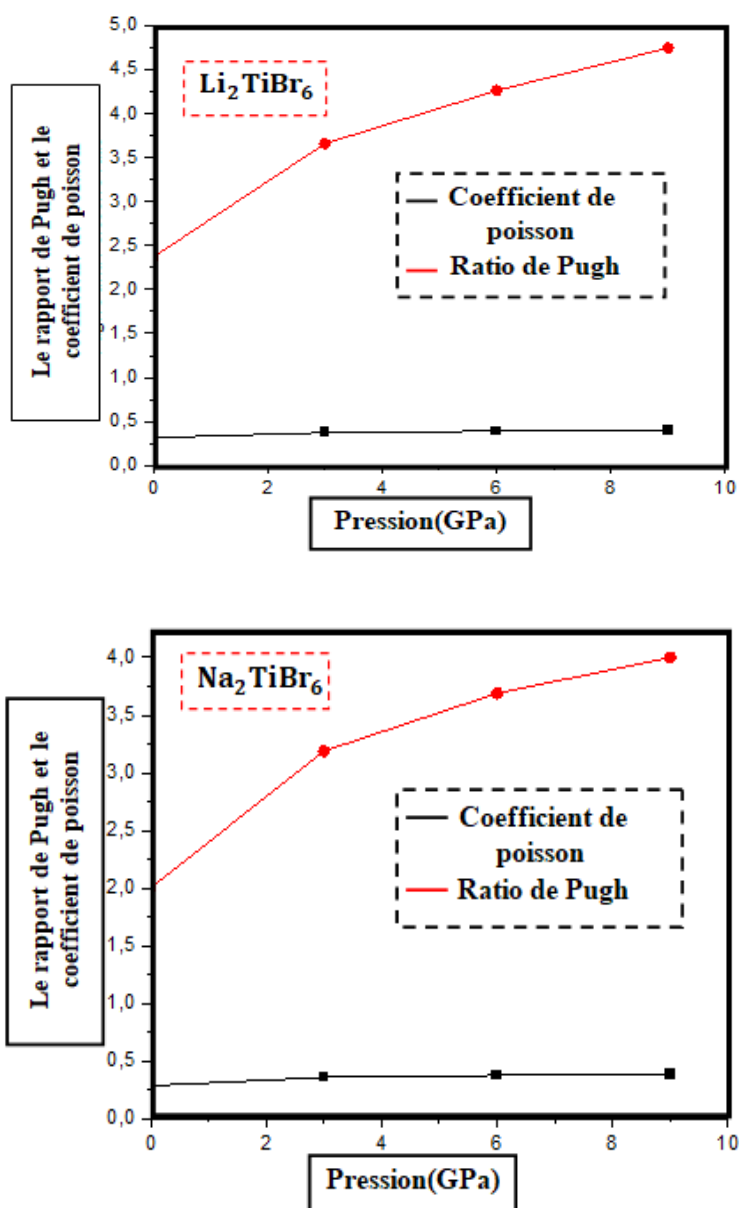


Figure III.6 : Rapport de Pugh et coefficient de Poisson en fonction de la pression pour X_2TiBr_6 ($\text{X} = \text{Li}$ et Na).

La figure montre l'évolution des rapports de Pugh (B/G) et de Poisson (ν) en fonction de la pression pour le composé Li_2TiBr_6 . On observe que le rapport de Pugh augmente progressivement avec la pression, passant d'environ 2,2 à 4,6 entre 0 et 9 GPa. Toutes ces valeurs sont supérieures au seuil critique de 1,75, indiquent clairement que le composé reste ductile sous l'effet de la pression, et que sa ductilité

s'améliore à mesure que la pression augmente. En parallèle, le coefficient de Poisson reste pratiquement constant aux alentours de 0,30 à 0,32, ce qui est également supérieur au seuil de 0,26 qui confirmant le comportement ductile du matériau. En plus, les deux critères, celui de Pugh et celui de Frantsevich (via ν) sont en accord et montrent que Li_2TiBr_6 conserve un caractère ductile sous toutes les pressions considérées.

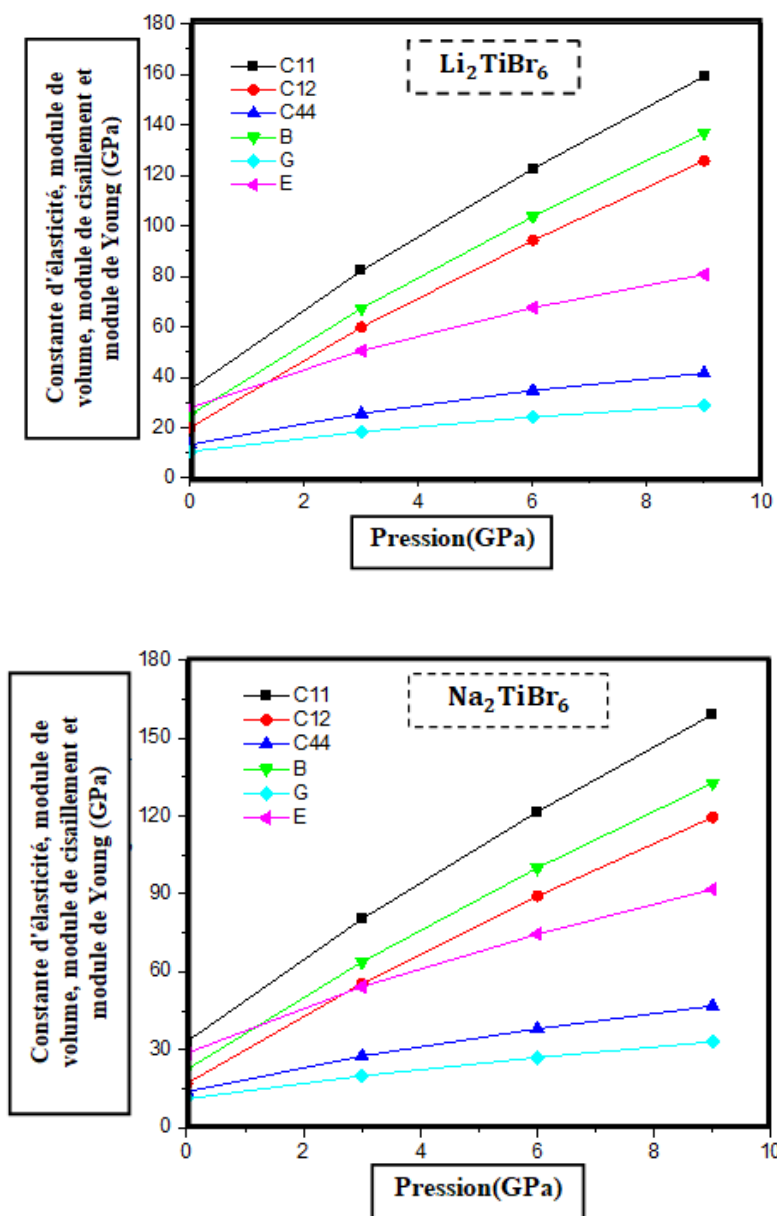


Figure III.7 : Constantes élastiques C_{ij} , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G et le module de Young E en fonction de la pression pour X_2TiBr_6 ($X = \text{Li}$ et Na).

Les figures III.7 présentent l'évolution des constantes élastiques (C_{11}, C_{12}, C_{44}) ainsi que des modules de compressibilité B, module de cisaillement G, et module de Young E pour les composés **Li₂TiBr₆** et **Na₂TiBr₆** en fonction des pressions (0, 3, 6, 9 GPa). Pour le composé **Li₂TiBr₆** on observe que toutes les grandeurs augmentent progressivement avec la pression, ce qui reflète un renforcement de la rigidité du matériau. En suite, C_{11} et C_{12} affichent une croissance importante, traduisant une meilleure résistance à la déformation linéaire, tandis que C_{44} augmente plus lentement, indiquant une amélioration modérée de la résistance au cisaillement. Le module de compressibilité B croît plus rapidement que le module de cisaillement G, ce qui suggère que le matériau devient plus résistant à la compression qu'au cisaillement. L'augmentation du module de Young E confirme également une rigidité globale accrue, indiquant que **Li₂TiBr₆** devient mécaniquement plus stable et ductile avec la pression. De même manière, pour le composé **Na₂TiBr₆** tous les paramètres étudiés augmentent avec la pression. Malgré la constante C_{11} représente la rigidité axiale, montre la plus forte croissance et suivie de C_{12} . En revanche, C_{44} et G évoluent plus lentement, signalant une plus faible sensibilité au cisaillement. Ces résultats confirment que **Na₂TiBr₆** devient également plus rigide et mécaniquement plus stable sous pression, un comportement typique des matériaux cristallins soumis à la compression.

III.8. Propriétés thermodynamiques

III.8.1. Influence de la température et de pression

Les propriétés thermodynamiques **X₂TiBr₆** (X = Li et Na) sont calculées en utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique et la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(\chi, P, T)$ qui est donnée par l'équation [17, 18] :

$$G^*(\chi, P, T) = E(\chi) + PV(\chi) + A_{vib}(\chi, T) \quad (\text{III.8})$$

Où $E(\chi)$ est l'énergie totale par unité de formule et χ un certain nombre de coordonnées, y compris les positions atomiques et les paramètres de cellule, $P(\chi)$ correspond à la pression hydrostatique constante, A_{vib} est l'énergie libre de Helmholtz incluant les contributions de la vibration du réseau sur le changement d'énergie et d'entropie, qui est généralement obtenu par les calculs de dynamique du réseau d'approximation quasi harmonique [19]. Le coefficient de Poisson ν est tiré des

constantes élastiques calculées, la fonction de Gibbs hors d'équilibre $G^*(V, P, T)$ en fonction de (V, P, T) peut être minimisée par rapport au volume :

$$\left(\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (\text{III.9})$$

En résolvant l'équation III.2, nous pouvons obtenir l'équation d'état thermique (EOS). Le module de masse isotherme, la capacité calorifique spécifique $C_{V, vib}$ à volume constant et température (T) et le coefficient volumique de dilatation thermique α sont donnés par :

$$C_{V, vib} = 3nk \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III.10})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V, vib}}{B_T V} \quad (\text{III.11})$$

Où γ est le paramètre de Gruneisen.

III.8.2. Module de compressibilité

III.8.2.1. Effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique α

L'analyse des coefficients de dilatation thermique linéaire α des composés **Li₂TiBr₆** et **Na₂TiBr₆** en fonction de la température, sous différentes pressions (0, 3, 6 et 9 GPa), révèle un comportement similaire influencé fortement par la pression appliquée. À pression nulle (**P = 0 GPa**), les deux matériaux présentent une dilatation thermique significative, avec une augmentation marquée de α à mesure que la température s'élève, notamment au-delà de 400 à 600 K. D'une part, **Na₂TiBr₆** atteint des valeurs légèrement plus élevées que **Li₂TiBr₆** et d'autre part, indiquant une plus grande sensibilité thermique à basse pression. En revanche, lorsque la pression augmente, une réduction progressive et notable de α est observée pour les deux composés. À 6 et 9 GPa, le coefficient devient presque constant et faible, traduisant une rigidité structurale accrue. Cette évolution montre clairement que la pression permet de limiter la dilatation thermique en stabilisant la structure cristalline. En effet, l'effet de la pression est un facteur clé pour ajuster la stabilité thermique des

halogénures **complexes**, rendant ces matériaux particulièrement adaptés à des applications technologiques exigeant une grande stabilité dimensionnelle à haute température (voir figure III.8).

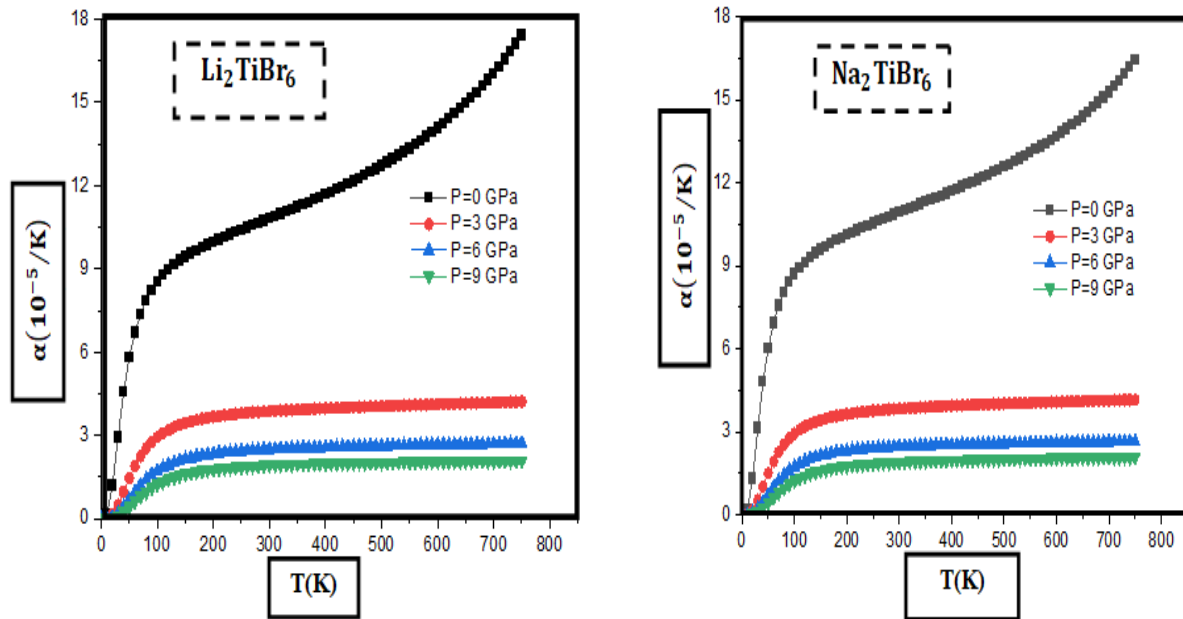


Figure III.8 : Variation du coefficient de dilatation α avec la température à pression variable pour X_2TiBr_6 ($X = Li$ et Na).

III.8.2.2. Capacité calorifique à volume constant C_v

La variation de la chaleur spécifique à volume constant (C_v) de X_2TiBr_6 ($X = Li$ et Na) en fonction de la température (T) a été représentée sur la figure III.7. Les résultats montrent qu'à basse température, la capacité calorifique sous la pression est proportionnelle à T^3 . A haute température, il a été trouvé que la valeur de la capacité calorifique à 800 K est supérieure à la limite de Dulong –Petit [20].

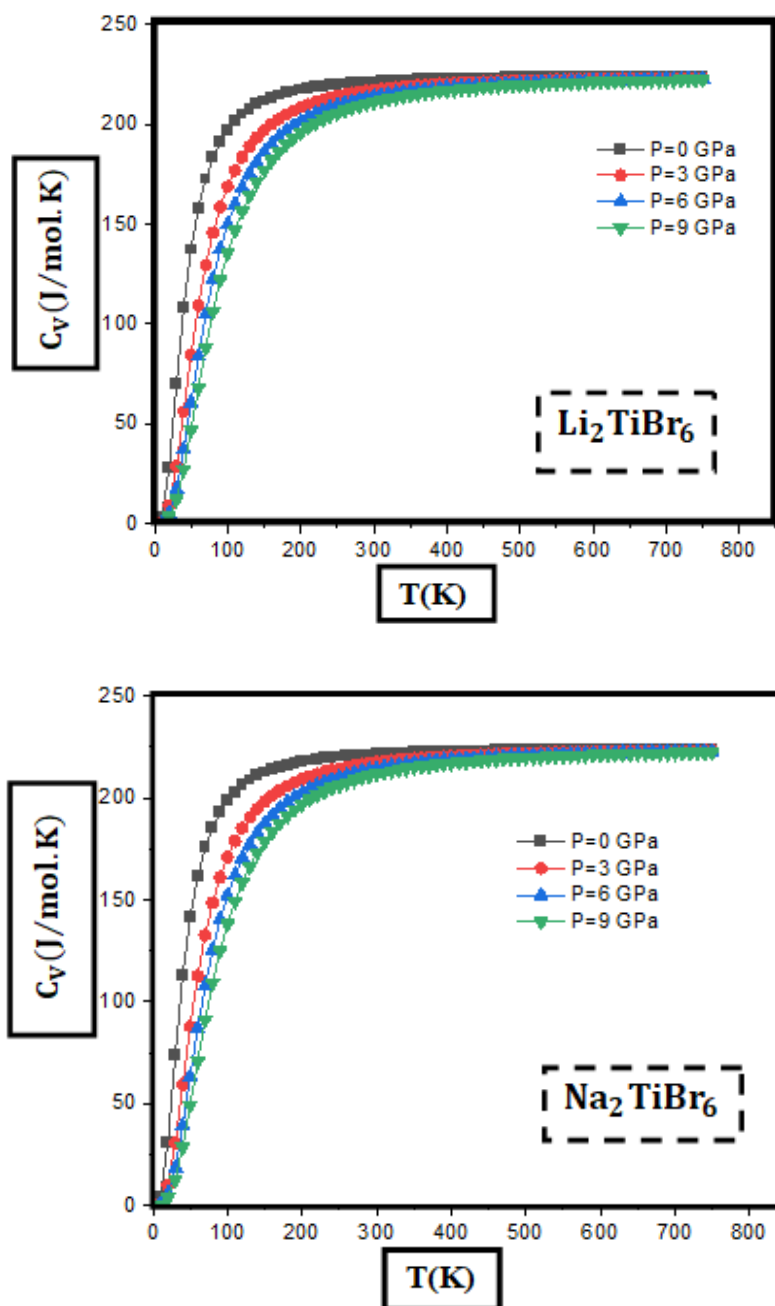


Figure III.8 : Variation de la chaleur spécifique C_V à volume constant avec température à pression variable pour X_2TiBr_6 ($\text{X} = \text{Li}$ et Na).

Les courbes de la figure III.8, C_V en fonction de la température pour les composés Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 sous différentes pressions (0, 3, 6 et 9 GPa) présentent un comportement thermique similaire. Dans les deux cas, C_V augmente rapidement avec la température et atteint une valeur limite proche de 210 J/mol.K à partir de 600 K, ce qui est cohérent avec le modèle de Debye. À basse température, la pression a un effet marqué : plus la pression augmente, plus C_V diminue, traduisant une

réduction des vibrations atomiques due à la compression du réseau cristallin. Cet effet est plus visible dans la plage 0–300 K. En revanche, à haute température, les effets de la pression deviennent négligeables et toutes les courbes convergent. On note cependant que **Li₂TiBr₆** présente des valeurs de légèrement plus élevées que **Na₂TiBr₆** à basse température, ce qui peut être lié à la différence de masse atomique ou à la dynamique vibratoire interne différente des deux structures cristallines.

L'analyse thermique des composés **Li₂TiBr₆** et **Na₂TiBr₆** met en évidence l'effet significatif de la pression sur leur capacité calorifique à basse température. Dans les deux cas, l'augmentation de la pression réduit, ce qui reflète une diminution des vibrations atomiques causée par la compression du réseau cristallin. À haute température, les effets de la pression deviennent négligeables, et les deux composés atteignent une valeur limite similaire de proche de la limite classique prévue par le modèle de Debye. Toutefois, **Li₂TiBr₆** montre une capacité calorifique légèrement plus élevée que **Na₂TiBr₆** dans la région des basses températures, ce qui pourrait s'expliquer par des différences structurelles ou dynamiques entre les deux matériaux. Enfin, les deux composés présentent un comportement thermique comparable et leurs réponses spécifiques à la pression offrent des indications précieuses pour le choix de matériaux dans des applications thermo-structurales sous contrainte.

Référence

- [1]Giannozzi, P. & All."QUANTUM ESPRESSO : un projet logiciel modulaire et open-source pour les simulations quantiques de matériaux. Journal of physics : Matière condensée, 21(39)", (2009).
- [2]https://dalcorsogithubio/thermo_pw/.
- [3]H. B.Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics (2nd ed.). Wiley. (1985)
- [4]H.KRARCHA."Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et vibrationnelles des composés à bases des éléments de transition". Thèse de Doctorat, Université de Guelma, (2023).
- [5]F. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 30. (1944).
- [6]R. Maizi, R. Ksouri, A. G. Boudjahem, M. Derdar, « Electronic, Structural, Elastic, and Thermodynamic Properties of X_2TiBr_6 ($X = Li$ and Na) under Pressure: A DFT Investigation », Russian Journal of Inorganic Chemistry, vol. 69, n° 3,(2024).
- [7]M.A.CHOUIAH, "Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites", Doctoral dissertation, Université de Mostaganem. (2019).
- [8] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Clarendon, Oxford), (1954).
- [9] B. Karki, G. Ackland, and J. Crain, “Elastic instabilities in crystals from ab initio stress-strain relations,” Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 9, no. 41, p. 8579, (1997).
- [10] F. Mouhat and F.-X. Coudert, “Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems,” Physical review B, vol. 90, no. 22, p. 224104, (2014).
- [11] Z.-j. Wu, E.-j. Zhao, H.-p. Xiang, X.-f. Hao, X.-j. Liu, and J. Meng, “Crystal structures and elastic properties of superhard Ir_2 and Ir_3 from first principles,” Physical Review, vol. 76, no. 5, p. 054115, (2007).
- [12] B. Rehmat, M. Rafiq, Y. Javed, Z. Irshad, N. Ahmed, and S. Mirza, “Elastic properties of perovskite-type hydrides $LiFeH_3$ and $NaFeH_3$ for hydrogen storage,

«International Journal of Hydrogen Energy, vol. 42, no. 15, pp. 10 038–10 046, (2017).

[14] V. Bannikov, I. Shein, and A. Ivanovskii, "Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ", *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 1, no. 3, pp. 89–91, (2007).

[15] S. Pugh, "Xcii. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals", *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, no. 367, pp. 823–843, (1954).

[16] I. Shein and A. Ivanovskii, "Elastic properties of quaternary oxypnictides $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ basic phases for new 26–52 K superconducting materials from first principles", *Scripta Materialia*, vol. 59, no. 10, pp. 1099–1102, (2008).

[17]. B. Weng, Z. Xiao, W. Meng, C. R. Grice, T. Poudel, X. Deng, Y. Yan. "Ingénierie de bande interdite de baryum bismuth niobate double pérovskite pour l'oxydation photo électrochimique de l'eau". *Adv. Matière énergétique*.7, (2017).

[18] U.V. Waghmare, K.M. Rabe, *Phys. Rev. B* 55, 6161 (1997).

[19]. A.P. Sakhya, G. Maibam, S. Saha, S. Chanda, A. Dutta, B.I. Sharma, R. K. Thapa et T.P. Sinha, *G. Appl. Phys.* 53,102 (2015).

[20]. A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10, 395 (1819).

Conclusion générale



Conclusion

Les matériaux de pérovskite continuent de susciter un vif intérêt en raison de leurs propriétés physiques exceptionnelles et de leur potentiel dans divers domaines technologiques tels que les cellules photovoltaïques, les dispositifs thermoélectriques et les matériaux à haute stabilité thermique. Dans ce cadre, notre étude a porté sur l'analyse théorique des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques des composés Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 , en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs ont été effectués à l'aide de la méthode PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) dans le code Quantum ESPRESSO, tandis que l'analyse thermodynamique a été réalisée via l'approximation quasi-harmonique de Debye en utilisant les programmes Thermo_PW et Gibbs.

Les résultats obtenus confirment la stabilité structurale des deux composés, révèlent une nature semi-conductrice intéressante pour des applications électroniques, et montrent un bon comportement mécanique et thermique à température ambiante et élevée. Ces caractéristiques de Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 font des candidats prometteurs pour remplacer les pérovskites hybrides instables, en particulier dans les environnements où la stabilité à long terme est primordiale.

À l'avenir, des investigations expérimentales seraient souhaitables pour valider ces prédictions théoriques et explorer plus en profondeur leur potentiel dans des dispositifs optoélectroniques, de stockage d'énergie, ou comme électrolytes solides dans les batteries de nouvelle génération.

Les résultats de calculs sont effectués dans le cadre de la théorie de DFT en basant sur la fonction PBE adaptée dans le code Quantum Espresso.

- Les conditions de constantes élastiques indiquent que les composés Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 sont stables mécaniquement.
- Nous avons calculé le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G et le rapport B/G . Ce dernier donne une idée que les composés de Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 peuvent être cités comme matériaux ductiles.

Conclusion générale

- Les propriétés électroniques montrent que les deux composés de Li_2TiBr_6 et Na_2TiBr_6 ont un comportement semi-conducteur, avec un gap direct au point Γ de 0.9 eV et 1.1 eV respectivement.