

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI D'OUM EL BOUAGHI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET SCIENCE DE LA NATURE ET DE LA VIE
DEPARTEMENT SCIENCE DE LA MATIERE

N° d'ordre :
Série :

THESE
PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT SCIENCE
SPECIALITE :
PHYSIQUE THEORIQUE
THEME

*Etude théorique des propriétés physiques des
composés ternaires cristallins avec la
stœchiométrie ABQ_N*

Par :

NASSAH YOUNES

Soutenue le : 01 / 07 /2024

Devant le jury :

Louardi REMACHE	Pr	Univ Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi	Président
Abdenmour Benmakhlouf	Pr	Université Amar Telidji Laghouat	Rapporteur
Lazhar Hadjeris	Pr	Univ Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi	Co-Rapporteur
Merad Mehmoud	Pr	Univ Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi	Examineur
Hamza Lidjici	Pr	Université Amar Telidji Laghouat	
Mohamed Bouchenafa	MCA	Université Amar Telidji Laghouat	

2023/2024

Dédicace

- ✓ *A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation, je voudrais lui dire mille fois merci. " Ma chère mère ".*
- ✓ *A celui qui m'a guidé en me rappelant que la volonté fait toujours les grands hommes. " Mon cher père".*
- ✓ *A Mes sœurs et Mon frère.*
- ✓ *A ma femme et mes enfants.*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, le professeur Benmakhlouf Abdenour, pour ses encouragements. Merci pour votre attention et votre excellente sympathie. Merci de m'avoir consacré du temps, même quand tu étais débordé. Merci pour vos nombreuses suggestions, pour votre suivi constant de mon travail de recherche, et pour me pousser toujours à être la meilleure version de moi-même. Vous m'avez offert les meilleures conditions possibles pour mener à bien cette thèse. J'ai eu beaucoup de chance de vous avoir comme directeur de thèse.

Je tiens à remercier le professeur. L. Hadjeris, mon professeur de mécanique quantique depuis ma deuxième année universitaire, pour son aimable acceptation de mon premier projet scientifique. Le travail a été une expérience fantastique et précieuse pour moi. Je tiens à exprimer ma gratitude pour toute votre aide, à la fois académique et non académique.

Je tiens également à remercier les membres de mon comité du jury de thèse : L. Remache, H. Lidjici, M. Merade, et M. Bouchnafa, pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de mon travail, leurs critiques et le temps qu'ils ont consacré à ma soutenance.

Mes plus sincères remerciements et ma gratitude vont à ma chère mère et à mon cher père pour tout leur soutien, leur présence et leurs encouragements durant les années universitaires . Ils ont toujours su dire le bon mot au bon moment.

Je remercie ma chère femme qui m'encourage jour et nuit.

à mes fils Nibras et Yazan qu'ils ont à mes côtés . Je voudrais leur dire toute ma tendresse à eux. Je voudrais leur dire toute mon affection pour eux.

Listes des tableaux

Tableau I.1. Exemple de pérovskites appartenant à différentes structures. (*) Désignent les pérovskites aux halogénures	10
Tableau I.2. Des pérovskites avec leurs facteurs de tolérance et leurs structures cristallines	15
Tableau I.3. Positions atomiques dans les pérovskites cubiques	16
Tableau I.4. Les positions atomiques dans la structure rhomboédrique du perovskite	17
Tableau I.5. Les positions atomiques dans la structure hexagonale de perovskite	19
Tableau I.6. Les positions atomiques dans la structure tétragonale des perovskites	20
Tableau I.7. Les positions atomiques dans la structure rhomboédrique du perovskite	21
Tableau.III.1. Paramètre de maille a , volume d'équilibre V et densité de masse ρ calculées en utilisant les approches LDA et GGA-PBE pour les systèmes pérovskites $ASiF_3$	69
Tableau.III.2. Rayons ioniques R_i , facteur de tolérance (t), énergie totale calculée E_{Tot} , l'énergie de cohésion E_{coh} et l'énergie de formation H_f pour les hypothétiques pérovskites $ASiF_3$	70
Tableau.III.3. Valeurs des constantes élastiques calculées C_{ij} , pression de Cauchy C_p , module de compressibilité B , module de cisaillement G , rapport B/G , module de Young E , coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie élastique A , vitesse moyenne du son v_m et température de Debye θ_D (K)	74
Tableau.III.4. Calcul de la largeur de la bande interdite (E_g) en utilisant à la fois les approximations GGA – PBE et HSE06 pour les pérovskites cubiques $ASiF_3$	81
Tableau III.5. Charge effective atomique, longueur de liaison et population de liaisons Mulliken calculée pour les pérovskites $ASiF_3$ en utilisant l'approximation GGA-PBE	87
Tableau.III.6. Masses effectives calculées des électrons (m_e^*) et des trous (m_h^*) pour les monocristaux $KSiF_3$ et $RbSiF_3$ par rapport aux données d'autres matériaux Isostructuraux	89
Tableau.III.7. Constantes de potentiel de déformation E_d , module d'élasticité C_{2D} et mobilité des porteurs de charge μ calculés pour les monocristaux $ASiF_3$ par rapport aux données d'autres matériaux isostructuraux.	90
Tableau.III.8. Valeurs de la fonction diélectrique $\epsilon(0)$ et indices de réfraction statiques calculés pour les cristaux $ASiF_3$	96
Tableau.III.9. Coefficient d'absorption $\alpha(10^4 cm^{-1})$ calculé dans un intervalle d'énergie de 1,65 eV à 3,26 eV pour les cristaux $ASiF_3$	100

Tableau IV.1. Rayons ioniques R_i , facteur de tolérance t , facteur octaédrique μ , l'énergie totale E_{Tot} , énergie cohésive E_{coh} et l'énergie de formation H_f pour les pérovskites hypothétiques AGaF_3	112
Tableau IV.2. n_A est l'état d'oxydation de A, r_i est le rayon ionique et le nouveau facteur de tolérance (τ_N) pour les pérovskites	113
Tableau IV.3. Paramètre de la maille élémentaire calculé a , volume de la maille élémentaire V , densité de masse ρ calculés en utilisant à la fois l'approche LDA et l'approche GGA-PBE pour les pérovskites cubiques AGaF_3	114
Tableau IV.4. Valeurs des constantes élastiques calculées C_{ij} , pression de Cauchy C_p , module de compression B , module de cisaillement G , ratio B/G , module de Young E , coefficient de Poisson σ , facteur d'anisotropie élastique A^U	117
Tableau IV.5. Calcul de la bande interdite E_g en utilisant les approximations GGA-PBE et HSE06 pour les pérovskites cubiques AGaF_3	122
Tableau IV.6. Charges effectives atomiques, longueur de liaison et population de liaison de Mulliken pour les pérovskites AGaF_3 calculés en utilisant l'approximation GGA-PBE	123
Tableau IV.7. Masse effective des électrons $m_{e_{\text{PBE}}}^*$ et des trous $m_{h_{\text{PBE}}}^*$ calculée pour les pérovskites cubiques KGaF_3 , RbGaF_3 comparés avec d'autres structures pérovskites	127
Tableau IV.8. Constantes des potentielles de déformation calculées (E_d), module d'élasticité C_{2D} et mobilité des porteurs (μ) pour les cristaux AGaF_3 comparées à d'autres données de matériaux isostructuraux	131
Tableau IV.9. Coefficient d'absorption calculé $\alpha(10^4 \text{cm}^{-1})$ dans la plage d'énergie de 1,65 eV à 3,26 eV pour les monocristaux AGaF_3 comparé aux données d'autres matériaux isostructuraux	135
Tableau IV.10 : Fréquences diélectriques électroniques statiques calculées et indices de réfraction statiques pour les cristaux simples de AGaF_3 comparés à d'autres données de matériaux isostructuraux	136

Liste des figures

- Figure I.1.** Évolution de la capacité installée de l'énergie solaire photovoltaïque en (GW) dans le monde au cours des années 2012 et 2022 6
- Figure I.2.** Evolution des performances record obtenues dans les diverses filières photovoltaïques, avec comme source le NREL 7
- Figure. I.3.** (A gauche) Une espèce minérale de pérovskite CaTiO_3 et (A droite) la représentation de la maille élémentaire de la structure oxyde de pérovskite CaTiO_3 9
- Figure I.4.** Représentation des octaèdres BX_6 dans la structure ABX_3 du groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. (a) Le cation A en bleu se trouve au sommet, les cations B en verre au centre du cube, tandis que les anions rouges au centre des faces. (b) Le cation A en bleu se trouve au centre de la maille, les cations B en verre au sommets du cube, tandis que les anions rouges au centre des arrêts. 11
- Figure I.5.** Structure à double perovskite $\text{Cs}_2\text{RbSbCl}_6$ dans le groupe d'espace (N° 225) $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Les cations Cs sont représentés en verre, les cations Rb en bleu, les cations Sb en jaune, tandis que les atomes rouges sont les anions Cl 12
- Figure I.6.** Cellule unitaire cubique anti-pérovskite A_3BX dans le groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, les cations A en bleu au centre des faces, au centre du cube le cation B tandis que les atomes rouges aux coins du cube sont les anions X 13
- Figure I.7.** (a) Représentation de la structure de pérovskite ABX_3 . (b) Représentation de la distorsion de la structure de pérovskite. Les atomes en vert et rouge représentent respectivement les atomes A et l'halogénure X, et les octaèdres bleus sont centrés sur les atomes B. (a) Schéma de rotation antiphase X_6 autour de l'axe pseudo-cubique X (perpendiculaire à la page). (b) Rotations autour de l'axe X en phase 16
- Figure I.8.** Maille unitaire de la pérovskite orthorhombique GdFeO_3 dans le groupe d'espace Pnma : représentation des cations A (sphères vertes), des cations B (sphères bleues) et de l'anion O (sphères rouges) 17
- Figure I.9.** Cellule unitaire pérovskite hexagonale de CsMnI_3 dans le groupe d'espace $\text{P6}_3 / \text{mmc}$. Les sphères vertes représentent les cations A, les sphères en bleu représentent les cations B et les sphères rouges représentent l'anion X 18
- Figure I.10.** Maille unitaire de pérovskite tétragonale de SrCuF_4 dans le groupe d'espace I4/mcm . Les sphères en vert représentent les cations A, les sphères en bleu représentent les cations B et les sphères rouges représentent l'anion X 20
- Figure I.11.** Structure pérovskite rhomboédrique de LiTaO_3 dans le groupe d'espace R_3c 21

Figure I.12. Processus de fabrication d'une cellule solaire en pérovskite et dépôt de différentes couches sur le substrat. Le type de configuration de la cellule solaire (a) structure planaire n-i-p et (b) structure planaire p-i-n (c) principe et mécanisme de fonctionnement de la cellule solaire pérovskite	23
Figure I.13. Schéma de fonctionnement d'un détecteur à semi-conducteur	24
Figure I.14. Configuration des diodes électroluminescentes (LED) à pérovskite	25
Figure I.15. Schéma de supercondensateurs basés sur les pérovskites halogénées	26
Figure I.16. La première image (à gauche) montre la structure cristalline de la pérovskite avant exposition à l'humidité. La deuxième image (à droite) montre la même pérovskite après exposition à l'humidité	27
Figure I.17. Mécanisme de réduction par photo-catalyse à l'aide de pérovskites halogénées métalliques	28
Figure II.1. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	53
Figure II.2. Pseudopotentiel et pseudo-fonction d'onde avec leur potentiel de tous les électrons et leur fonction d'onde	56
Figure III.1. Visualisation de la structure pérovskite cubique $ASiF_3$. Les atomes A, Si et F occupent les positions spécifiques de Wyckoff : $1b, 0, 0, 0$; $1a, 1/2, 1/2, 1/2$ et $3d, 1/2, 1/2, 0$; $0, 1/2, 1/2$; $1/2, 0, 1/2$, respectivement	67
Figure III.2. Représentation 3D de la dépendance à la direction cristalline du module de Young (en GPa ; panneaux de gauche) et leurs projections sur les plans $(x = y)$, (xy) , (xz) et (yz) pour les cristaux $LiSiF_3$, $NaSiF_3$, $KSiF_3$ et $RbSiF_3$	77
Figure III.3. Représentation tridimensionnelle de la dépendance à la direction cristalline du module de cisaillement (en GPa ; panneaux de gauche) et leurs projections sur les plans $(x = y)$, (xy) , (xz) et (yz) pour les cristaux $LiSiF_3$, $NaSiF_3$, $KSiF_3$ et $RbSiF_3$	78
Figure III.4. La structure de bande du composé pérovskite $LiSiF_3$ calculée en employant l'approximation GGA-PBE suivant les points de haute symétrie.	82
Figure III.5. La structure de bande du composé pérovskite $NaSiF_3$ calculée en employant l'approximation GGA-PBE suivant les points de haute symétrie	82
Figure III.6. La structure de bande du composé pérovskite $KSiF_3$ calculée en employant l'approximation GGA-PBE suivant les points de haute symétrie.	83
Figure III.7. La structure de bande du composé pérovskite $RbSiF_3$ calculée en employant l'approximation GGA-PBE suivant les points de haute symétrie	83
Figure III.8. La densité d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) du composé pérovskite $LiSiF_3$ calculée en employant l'approximation GGA-PBE	85

Figure III.9. La densité d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) du composé pérovskite NaSiF ₃ calculée en employant l'approximation GGA-PBE	85
Figure III.10. La densité d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) du composé pérovskite KSiF ₃ calculée en employant l'approximation GGA-PBE	86
Figure III.11. La densité d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) du composé pérovskite RbSiF ₃ calculée en employant l'approximation GGA-PBE	86
Figure III.12. Énergie totale dépendante de contrainte pour le pérovskite LiSiF ₃	91
Figure III.13. Énergie totale dépendante de contrainte pour le pérovskite NaSiF ₃	92
Figure III.14. Énergie totale dépendante de contrainte pour le pérovskite KSiF ₃	92
Figure III.15. Énergie totale dépendante de contrainte pour le pérovskite RbSiF ₃	93
Figure III.16. Positions de bord de bande dépendantes de la contrainte pour LiSiF ₃	93
Figure III.17. Positions de bord de bande dépendantes de la contrainte pour NaSiF ₃	94
Figure III.18. Positions de bord de bande dépendantes de la contrainte pour KSiF ₃	94
Figure III.19. Positions de bord de bande dépendantes de la contrainte pour RbSiF ₃	95
Figure III.20. Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le pérovskite LiSiF ₃ . Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible	97
Figure.III.21. Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le pérovskite NaSiF ₃ . Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible	98
Figure.III.22. Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le pérovskite KSiF ₃ . Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible	98
Figure.III.23. Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le pérovskite RbSiF ₃ . Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible	99
Figure III.24. Coefficient d'absorption calculé en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le composé LiSiF ₃ . Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible	100

- Figure III.25.** Coefficient d'absorption calculé en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le composé NaSiF_3 . Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible 101
- Figure III.26.** Coefficient d'absorption calculé en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le composé KSiF_3 . Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible 101
- Figure III.27.** Coefficient d'absorption calculé en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le composé RbSiF_3 . Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible 102
- Figure III.28.** Indice de réfraction calculé à l'aide de l'approximation GGA-PBE pour le composé LiSiF_3 . Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible 103
- Figure III.29.** Indice de réfraction calculé à l'aide de l'approximation GGA-PBE pour le composé NaSiF_3 . Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible 103
- Figure III.30.** Indice de réfraction calculé à l'aide de l'approximation GGA-PBE pour le composé KSiF_3 . Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible 104
- Figure III.31.** Indice de réfraction calculé à l'aide de l'approximation GGA-PBE pour le composé RbSiF_3 . Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible 104
- Figure IV.1.** Représentation tridimensionnelle de la dépendance de la direction cristalline du module de Young, du module de cisaillement, de la compressibilité linéaire et du coefficient de Poisson pour KGaF_3 120
- Figure IV.2.** Représentation tridimensionnelle de la dépendance de la direction cristalline du module de Young, du module de cisaillement, de la compressibilité linéaire et du coefficient de Poisson pour RbGaF_3 121
- Figure IV.3.** Structure de bande calculée de KGaF_3 le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin à la constante de réseau d'équilibre 125
- Figure IV.4.** Structure de bande calculée de RbGaF_3 le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin à la constante de réseau d'équilibre 125
- Figure IV.5.** Densité totale des états calculée (TDOS) et densité partielle des états (PDOS) pour le composé KGaF_3 sont représentées en utilisant la méthode GGA-PBE 126

Figure IV.6. La densité totale des états calculée (TDOS) et la densité partielle des états (PDOS) pour le composé RbGaF_3 sont représentées en utilisant la méthode GGA-PBE	126
Figure IV.7. Énergie totale dépendante de la contrainte de pérovskite KGaF_3	129
Figure IV.8. Positions de bord de bande dépendantes de la contrainte pour le KGaF_3	129
Figure IV.9. Énergie totale dépendante de la contrainte de pérovskite RbGaF_3	130
Figure IV.10. Positions de bord de bande dépendantes de la contrainte pour le RbGaF_3	130
Figure IV.11. Fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(\omega)$ calculée pour le composé KGaF_3	137
Figure IV.12. Fonction diélectrique réelle $\epsilon_2(\omega)$ calculée pour le composé KGaF_3	137
Figure IV.13. Fonction diélectrique réelle $\epsilon_1(\omega)$ calculée pour le composé RbGaF_3	138
Figure IV.14. Fonction diélectrique réelle $\epsilon_2(\omega)$ calculée pour le composé RbGaF_3	138
Figure IV.15. Coefficient d'absorption $\alpha(\text{cm}^{-1})$ pour le composé KGaF_3	139
Figure IV.16. Coefficient d'absorption $\alpha(\text{cm}^{-1})$ pour le composé RbGaF_3	139
Figure IV.17. L'indice de réfraction réel $n(\omega)$ pour le composé RbGaF_3	140
Figure IV.18. L'indice de réfraction imaginaire $k(\omega)$ pour le composé RbGaF_3	140
Figure IV.19. L'indice de réfraction réel $n(\omega)$ pour le composé KGaF_3	141
Figure IV.20. L'indice de réfraction imaginaire $k(\omega)$ pour le composé KGaF_3	141

Table des matières

Liste des tableaux	<i>i</i>
Liste des figures	<i>ii</i>
Introduction générale	1
Références	4

Chapitre: I

Généralités sur les pérovskites

Introduction	5
I.2. La montée en puissance de l'énergie solaire, des cellules de silicium aux pérovskites révolutionnaires	5
I.3. Bref historique sur les structures pérovskites	8
I.4. Les différentes classes des composés pérovskites	10
I.4.1. La structure pérovskite idéale de type ABX_3	10
I.4.2. La structure de double Perovskites $A_2BB'X_6$	11
I.4.3. La structure anti-pérovskite	12
I.5. Stabilité des structures pérovskites	14
I.5.1. Facteur de tolérance de Goldschmidt	14
I.6. Mécanisme de distorsion	15
I.6.1. Distorsions de la structure orthorhombique de pérovskite	17
I.6.2. Distorsions de la structure hexagonale de pérovskite	18
I.6.3. Distorsions de la structure tétragonale de pérovskite	19
I.6.4. Distorsion de la structure rhomboédrique de pérovskite	21
I.7. Les applications émergentes des matériaux perovskites	22
I.7.1. Les cellules solaires	22
I.7.2. Détecteurs de rayonnement	23
I.7.3. Diodes électroluminescentes (LED)	24
I.7. 4. Stockage d'énergie	24
I.7.5. Capteurs	25
I.7.6. Mémoire et dispositifs électroniques	25
I.7.7. Les catalyseurs	26
I.8. Propriétés électroniques des matériaux	26
I.8.1. Structure de bandes électroniques	26

I.8.2. Structure de bande électronique d'un semi-conducteur	27
I.9. Propriétés élastiques des matériaux	28
I.9.1. Les tenseurs	29
I.9.2. Le Tenseur de Contrainte : Pillier de l'Analyse Matérielle	30
I.9.3. Modules élastiques	31
I.10. Propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semi-conducteurs	33
I.10.1. La polarisation de la lumière et indice de réfraction	33
I.10.2. Le photon	33
I.10.3. Les phénomènes optiques	34
I.11. Conclusion	35
Références	36

Chapitre: II

Exploration des fondements théoriques des calculs de structure électronique.

II.1. Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	41
II.2. Équation de Schrödinger	41
II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	43
II.2.2. L'approximation de Hartree-Fock	43
II.2.3. Principe variationnel	45
II.2.3.1. Principe variationnel approché	45
II.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	46
II.3.1. Le 1 ^{er} théorème de <i>Hohenberg-Kohn</i> (HK)	47
II.3.2. Le 2 ^{ème} théorème de HK et équation de Kohn-Sham	48
II.3.3. Approximation de la densité locale (LDA)	50
II.3.4. Approximation de la densité locale Spin (LSDA)	51
II.3.5. Approximation généralisée du gradient (GGA)	52
II. 3.6. Calcul auto-cohérent	52
II.4. La méthode de pseudo-potentiel et des ondes planes (<i>PP-PW</i>)	54
II.4.1. Théorème de Bloch : conséquence de la périodicité du réseau de Bravais	54
II. 4.2. L'approximation du pseudo-potentiel	55
II.4.2.1. Pseudo potentiel ultra soft de Vanderbilt (<i>US-PP</i>)	56
II.4.2.2. Échantillonnage de la zone de Brillouin	57

II.5. Points spéciaux de Monkhorst et Pack	58
II.6. Pseudopotentiel à norme conservée	58
II.7. Succès de la DFT	59
II.8. Limites de la DFT	60
II.9. Conclusion	61
Références	62

Chapitre III

Propriétés physiques des composés perovskites $ASiF_3$ ($A = Li, Na, K, Rb$)

III.1. Introduction	65
III.2. Détails de calcul	65
III.3. Propriétés structurales et facteur de tolérance	67
III.4. Propriétés élastiques	71
III.4.1. Tenseur d'élasticité C_{ij} et module d'élasticité	71
III.4.2. Anisotropie élastique des composés $ASiF_3$	74
III.4.3. Température de Debye et vitesse du son	79
III.5. Propriétés électroniques des composés $ASiF_3$	80
III.5.1. Structure des bandes d'énergie	80
III.5.2. Densité d'état	84
III.5.3. Population de Mulliken	87
III.5.4. Masses effectives des électrons et des trous	88
III.5.5. Mobilité des porteurs de charge	89
III.6. Propriétés optiques	95
III.7. Conclusion	105
Références	106

Chapitre IV

Etude théorique des propriétés physiques des composés ternaires cristallins avec une stœchiométrie $AGaF_3$ ($A = K$ et Rb)

IV.1. Introduction	110
IV.2. Méthode de calcul	111
IV.3. Propriétés structurales et facteur de tolérance	111

IV.4. Propriétés élastiques	116
IV.5. Anisotropie élastique des composés $AGaF_3$	118
IV.6. Propriétés électroniques	122
IV.6.1. Structure de bande d'énergie électronique	122
IV.6.2. Densité des états (DOS)	122
IV.6.3. Masse effective des électrons et des trous	127
IV.6.4. Mobilité des porteurs de charge	128
IV.7. Propriétés optiques des composés $AGaF_3$	132
IV.8. Conclusion	142
Références	143
Conclusion générale	149

Introduction générale

Les pérovskites aux halogénures inorganiques suscitent un énorme intérêt technologique en raison de leurs propriétés et leurs applications uniques. Ces matériaux se caractérisent par un coefficient d'absorption élevé, de la longueurs de diffusion des porteurs de charge, des mobilités élevées des porteurs et des gaps énergétiques appropriés [1-3]. Les cellules solaires photovoltaïques ont été révolutionnées en adoptant des matériaux pérovskites aux halogénures ABX_3 comme photoabsorbants [4]. Les recherches menées sur les matériaux pérovskites ont permis d'atteindre un rendement de conversion de puissance électrique élevé d'environ 25 % en 2019 contre 3,8 % en 2009 [5-8]. L'application de ces matériaux ne se limite pas à la branche photovoltaïque, ils sont également utilisés dans les photodétecteurs, les batteries et les LED [9, 10]. De plus, ces matériaux semi-conducteurs sont peu coûteux et abondants sur terre. Pour cette raison, l'utilisation de ces matériaux dans les cellules solaires est adaptée et plus économique que la technologie photovoltaïque à base de silicium.

La plupart des composés pérovskites à haute performance contiennent du plomb (Pb), un métal hautement toxique et indésirable. En raison de ce problème, des matériaux alternatifs sont activement recherchés. Récemment, les cellules solaires en matériaux non toxiques et sans plomb (Pb) sont devenues plus importantes dans le domaine de la fabrication de dispositifs photovoltaïques. Lors de la recherche de composés chimiques sans plomb, de nombreux travaux ont été publiés dans ce contexte. Md Roknuzzaman et ses collègues ont présenté une étude théorique sur les composés $CsBX_3$ ($B = Sn, Ge$; $X = I, Br, Cl$). Le résultat était que ces pérovskites cubiques aux halogénures pourraient être un candidat potentiel pour des applications dans les cellules solaires et les dispositifs énergétiques optoélectroniques [11]. Des études de diffraction des rayons X sur poudre et de spectroscopie Raman montrent que les composés ABX_3 subissent des transitions de phase sous un effet de température et de pression élevées [12, 13]. En utilisant la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman, G. Thiele et al. ont étudié le comportement thermique des composés halogénures ternaires $CsGeX_3$ ($X = Cl, Br, I$). Cette étude suggère que $CsGeX_3$ est dimorphe. Le réseau L- $CsGeX_3$ à basse température cristallise dans la structure cristalline de type $FeBiO_3$, groupe spatial $R3m$ (n° 160) du système hexagonal, avec 3 unités de formule par cellule unitaire. Le H- $CsGeX_3$ à haute température forme la structure de type pérovskite cubique, groupe spatial $Pm\bar{3}m$ (N°. 221) [12]. Des travaux expérimentaux et théoriques ont montré que certaines pérovskites comme $CsGeX_3$ ($X=Br, Cl$) sont des semi-conducteurs avec une large bande interdite. En conséquence, ces matériaux ne sont pas parfaits pour les applications dans les cellules solaires, mais peuvent néanmoins présenter d'autres propriétés physiques intéressantes, telles

que des propriétés optiques non linéaires [14-16]. Dans des travaux récents, F. Valadares et al. fournissent un panorama énorme des propriétés structurales et électroniques pour un grand groupe de pérovskites aux halogénures cubiques ABX_3 . Parmi ces composés, certains pérovskites halogénures à base de silicium $ASiX_3$ ont un écart énergétique proche de 1,4 eV, ce qui les rend très favorables pour une utilisation dans une cellule photovoltaïque à jonction unique [17]. Dans une étude basée sur DFT, K. Sabine et al. ont réalisé une étude approfondie des pérovskites ABX_3 possibles. Les résultats des calculs ont montré que les masses de trous les plus faibles sont obtenues pour les pérovskites fluorées ABF_3 ($A=Cs, Rb$; $B=Ge, Sn, Pb$), ce qui indique la capacité de ces composés à présenter un transport rapide des trous et de faibles taux de recombinaison des porteurs. [3].

D'après nos informations, aucune publication expérimentale ou théorique n'a été trouvée sur les composés fluoroperovskites $ASiF_3$ à base d'alcalin. Par conséquent, une compréhension précise et explicite des propriétés physiques des halogénures de silicium fluorés ternaires $ASiF_3$ ($A = Li, Na, K$ et Rb) est nécessaire afin qu'il soit possible de découvrir leurs applications technologiques potentielles. Dans le présent travail, nous rapportons des études de calcul théorique des composés $ASiF_3$ et fournissons donc des informations intéressantes sur leurs propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques comme référence pour les études futures. Enfin, nous espérons que nos travaux susciteront l'intérêt des scientifiques expérimentaux pour la synthèse des matériaux $ASiF_3$ comme substitut potentiel au matériaux à base de plomb dans les matériaux photovoltaïques.

Cette thèse adopte une structure en quatre chapitres pour explorer les potentialités de nouvelles familles de pérovskites inorganiques. Le chapitre introductif reviendra sur l'émergence de ces matériaux fascinants à travers un survol historique depuis l'identification de la toute première pérovskite éponyme. Nous passerons en revue la diversité structurale rencontrée parmi ces composés de formule ABX_3 ainsi que leurs applications technologiques majeures, notamment dans les domaines de l'optoélectronique et du photovoltaïque. Ensuite, nous aborderons en profondeur la méthodologie de calcul utilisée dans ce travail dans le deuxième chapitre.. Celui-ci détaillera les concepts clés de la théorie de la fonctionnelle de densité qui, en remplaçant le problème à N corps par un système d'électrons indépendants en interaction avec un potentiel effectif, ouvre la voie à des simulations quantiques réalistes. Outillés de ce cadre théorique, le troisième chapitre, présente les propriétés relatives à une famille ciblée de pérovskites fluorées de formule $ASiF_3$ ($A = Li, Na, K, Rb$). Des études approfondies structurales, électroniques, élastiques et optiques de ces quatre composés seront ainsi présentées dans l'objectif d'évaluer leur potentiel applicatif dans le domaine de

l'optoélectronique et du photovoltaïque. Enfin, le quatrième et dernier chapitre se focalisera exclusivement sur deux composés isostructuraux KGaF_3 et RbGaF_3 . Nous mettrons en lumière le caractère semi-conducteur de ces matériaux prometteurs par leurs faibles masses effectives électroniques. Ces propriétés singulières laissent présager des performances photovoltaïques remarquables offrant une solution durable aux défis énergétiques contemporains. L'ensemble des résultats présentés exploite la théorie de la fonctionnelle de densité, telle qu'implémentée dans le code de calcul CASTEP.

Références

- [1] Liu M, Johnston M and Snaith H J 2013 *Nature* 501 395.
- [2] Snaith H J 2013 *J. Phys. Mater. Lett.* 4 3623.
- [3] Korbel S, Marques M A and Botti S 2016 *J. Mater. Chem. C* 4 3157.
- [4] Jong U-G, Yu C-J, Kye Y-H, Choe Y-G, Hao W and Li S 2019 *Inorg. Chem.* 58 4134.
- [5] Lee J-H, Deng Z, Bristowe N C, Bristowe P D and Cheetham A K 2018 *J. Mater. Chem. C* 6 12252.
- [6] Kojima A, Teshima K, Shirai Y and Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* 131 6050.
- [7] Kim H-S, Lee C-R, Im J-H, Lee K-B, Moehl T, Marchioro A et al 2012 *Sci. Rep.* 2 1.
- [8] Tong J, Song Z, Kim D H, Chen X, Chen C, Palmstrom A F et al 2019 *Science* 364 475.
- [9] Rahaman M Z and Hossain A M A 2008 *RSC Adv.* 8 33010.
- [10] Yi T, Chen W, Cheng L, Bayliss R D, Lin F, Plews M R et al 2017 *Chem. Mater.* 29 1561.
- [11] Roknuzzaman M, Ostrikov K, Wang H, Du A and Tesfamichael T 2017 *Sci. Rep.* 7 14025.
- [12] Thiele G, Rotter H W and Schmidt K D 1987 *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* 545 148.
- [13] Chung I, Song J-H, Im J, Androulakis J, Malliakas C D, Li H et al 2012 *J. Am. Chem. Soc.* 134 8579.
- [14] Schwarz U, Wagner F, Syassen K and Hillebrecht H 1996 *Phys. Rev. B* 53 12545.
- [15] Seo D-K, Gupta N, Whangbo M-H, Hillebrecht H and Thiele G 1998 *Inorg. Chem.* 37 407.
- [16] Huang L-Y and Lambrecht W R 2016 *Phys. Rev. B* 93 195211.
- [17] Valadares F, Guilhon I, Teles L and Marques M 2020 *J. Phys. Chem C* 124 18400.

Chapitre I

Généralités sur les pérovskites

I.1. Introduction

Découvertes il y a près de deux siècles, les pérovskites font aujourd'hui l'objet d'intenses recherches de par leurs innombrables potentialités. Les pérovskites font référence à une vaste famille de composés cristallins partageant une structure commune de formule ABX_3 . Leur structure, remarquablement flexible, leur confère des propriétés exceptionnelles, qui varient en fonction de leur composition [1, 2]. Par ailleurs, la possibilité d'existence des matériaux pérovskites à l'état métallique, isolante ou semiconductrice ouvre la voie à d'innombrables applications[3]. En révélant les mécanismes sous-jacents à la polyvalence des matériaux pérovskites, la recherche ouvre quotidiennement la voie à de nouveaux domaines d'applications prometteurs [6].

Grâce à leurs excellentes propriétés optoélectroniques et à leur faible coût de production, les pérovskites organométalliques marquent aujourd'hui le photovoltaïque de leur empreinte. Intégrées dans des cellules solaires, elles affichent déjà des rendements défiant les technologies dominantes, laissant présager une révolution [4]. Mais au-delà de l'énergie, les pérovskites font souffler un vent d'innovation dans des secteurs aussi variés que l'électronique, la catalyse ou l'optique quantique [5]. Les pérovskites présentent un potentiel considérable pour le stockage d'énergie. Leur capacité à intercaler réversiblement des ions lithium en fait des candidats de choix pour les batteries du futur, potentiellement plus performantes et sûres que les technologies actuelles au lithium-ion[1]. De plus, certaines pérovskites présentent des propriétés ferroélectriques remarquables qui pourraient être mises à profit dans le développement de mémoires non volatiles à accès aléatoire (ReRAM) plus denses et consommant moins d'énergie[2]. En électronique aussi, leurs propriétés de transport de charges laissent entrevoir la possibilité de fabriquer des transistors organiques performants. [3]. Leur caractère piézoélectrique ouvre également la voie à de nouvelles applications dans la récupération d'énergie issue de sollicitations mécaniques [4].

I.2. La montée en puissance de l'énergie solaire, des cellules de silicium aux pérovskites révolutionnaires

Le photovoltaïque a franchi des caps remarquables ces dernières années. D'abord réservé aux stations spatiales, il illumine désormais nos toitures et les centrales au sol. Les cellules solaires pérovskites sont sans aucun doute l'étoile montante dans le domaine du photovoltaïque. En effet, grâce à ses cellules flexibles, légères et hautement efficaces, il pourrait ouvrir la voie à un large éventail d'applications où les cellules en silicium traditionnelles sont trop lourdes et rigides. Le graphique présenté dans la **figure I.1** dépeint

comment le taux de production d'électricité grâce à l'utilisation de panneaux solaires a évolué avec le temps. Soulignant avec clarté la croissance marquée de l'électricité solaire. Ces résultats mettent en exergue le rôle central joué par les technologies solaires dans notre futur énergétique.

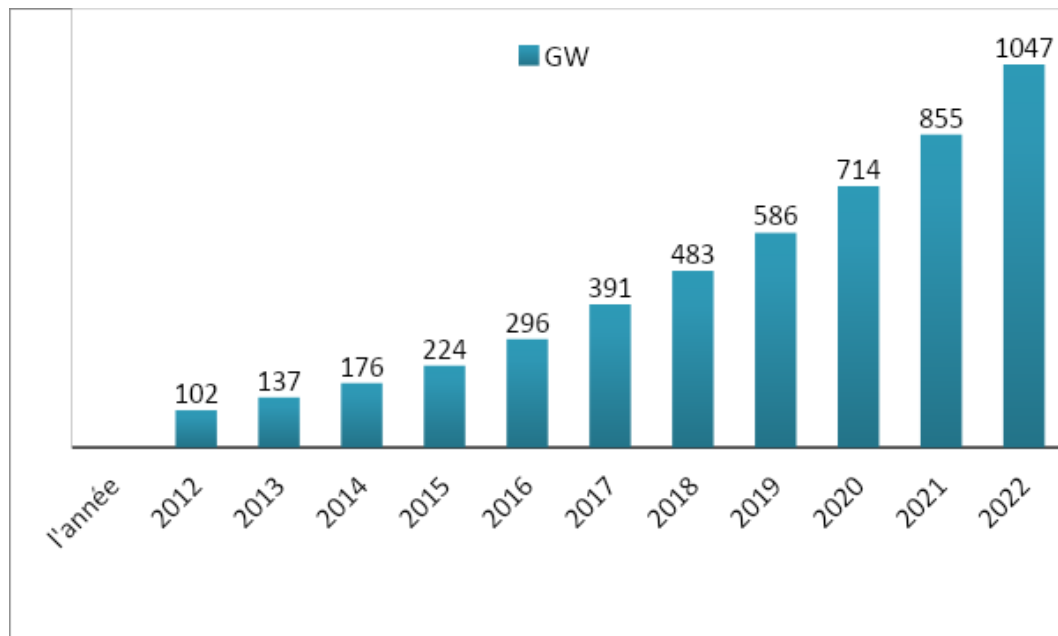


Figure.I.1. Évolution de la capacité installée de l'énergie solaire photovoltaïque en (GW) dans le monde au cours des années 2012 à 2022 [2].

La [figure.I.1](#) démontre le progrès des rendements records selon les technologies photovoltaïques au fil du temps. Entre 2012 et 2022, l'histoire du solaire a basculé discrètement, mais sûrement. La capacité installée a grimpé de manière exponentielle, gagnant près de 1047 GW en l'espace d'une décennie. Au départ avec seulement 102 GW, la croissance du photovoltaïque s'est accélérée par une myriade de facteurs. La baisse continue des coûts a fait entrer le solaire dans l'ère de la compétitivité économique. Dans le même temps, les subventions à la production verte se sont généralisées, propulsant la filière vers de nouveaux sommets. Mais c'est aussi la prise de conscience écologique qui a transformé notre regard sur cette énergie propre. Sur les toits comme dans les champs, le photovoltaïque s'est ancré dans nos paysages et notre quotidien, devenant l'apanage de millions de foyers [3]. Aujourd'hui, nul ne peut ignorer la métamorphose accomplie ; le solaire s'est imposé parmi les principales sources d'électricité, jetant les bases d'un avenir décarboné.

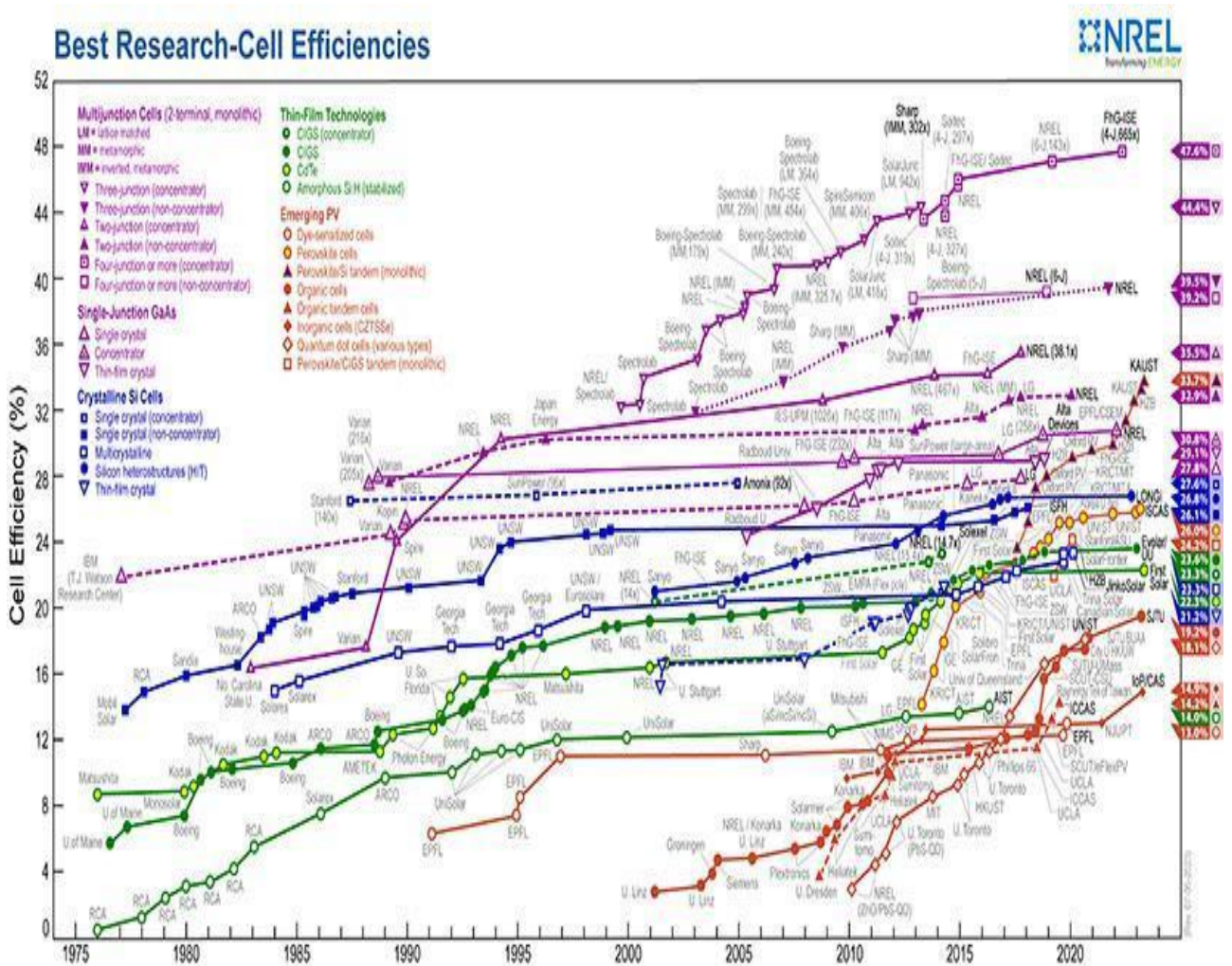


Figure.I.2. Évolution des performances record obtenues dans les diverses filières photovoltaïques, avec comme source le NREL [4].

Dans sa quête incessante de performances, le photovoltaïque continue de repousser ses propres limites. Sous l’observation minutieuse du laboratoire américain de référence, le silicium cristallin, matériau central du marché, affiche désormais un rendement de 26,7 % lorsqu’il est dopé au gallium. Mais ce n’est que le début : les cellules multi jonctions dopées aux terres rares flirtent avec la barre symbolique des 47.6 %. Quant au tellure de cadmium, il dépasse les 30% grâce à sa structure en triple jonction. Dans la course aux meilleurs watts, même la filière des semi-conducteurs de type II-VI prend l’ascendant. Ignorés hier, l’antimoine et l’indium nous offrent désormais un rendement record à 28,8 %.

Actuellement, les pérovskites organométalliques, si prometteuses, représentent une avancée significative dans le domaine de fabrication des cellules solaires. Leur potentiel est manifesté à travers l’atteinte d’un rendement record de 25,5 %, marquant l’apogée de leur bref parcours. L’abondance des éléments chimiques employés dans la synthèse des pérovskites,

conjugée à la facilité de production des panneaux photovoltaïques à base des pérovskites, engendre une notable diminution des coûts de fabrication. Cette baisse des coûts pourrait positivement impacter les prix de vente des panneaux, favorisant ainsi la généralisation des installations solaires et encourageant une utilisation plus répandue de l'énergie solaire. Cette tendance pourrait contribuer de manière significative à la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

Bien que les panneaux solaires en pérovskite offrent de nombreux avantages, ils ont des défauts importants. Les cellules photovoltaïques en pérovskite actuelles sont instables et ont une durée de vie limitée, ce qui réduit leur durabilité. En conséquence, ils ne peuvent pas encore être commercialisés de manière efficace. Il est donc essentiel de continuer la recherche pour créer des matériaux en pérovskite plus stables, afin qu'ils puissent éventuellement remplacer le silicium.

I.3. Bref historique sur les structures pérovskites

Découvert dans les montagnes de l'Oural en 1839 par le minéralogiste russe L.A. Perrvoski [5,6], c'est lui qui donna à cette substance le nom célèbre que nous connaissons aujourd'hui : la pérovskite. Au cours de son exploration d'une carrière proche du village de Perovsk, dans la région de Sverdlovsk, c'est là que Perrvoski fit une découverte surprenante d'un minéral avec une teinte grise pâle qui demeurait inconnue à ses yeux. Une fois de retour à Saint-Pétersbourg, il se concentra plus en détail sur l'étude des propriétés cristallographiques et chimiques. En examinant le minéral en question sous différents angles, il fut constaté qu'il possédait une structure cubique particulière. Dans cette configuration spécifique, on retrouvait ainsi les atomes de calcium aux coins du cube, tandis que ceux de titane occupaient sa partie centrale. Par ailleurs, les bords étaient constitués des éléments d'oxygène. Cette organisation cristalline était unique et jamais observée dans un autre minéral auparavant.

Devant la Société minéralogique de Russie, Perovski présenta sa découverte en 1841. Sa formulation chimique étant établie comme $CaTiO_3$, ce minéral fut baptisé en son honneur « pérovskite ». De cette manière, il se transforma en membre pionnier d'une famille hors du commun de minéraux dotés de structures particulières. La [figure I.3](#) illustre une espèce minérale de pérovskite $CaTiO_3$ trouvée dans les montagnes de l'Oural.

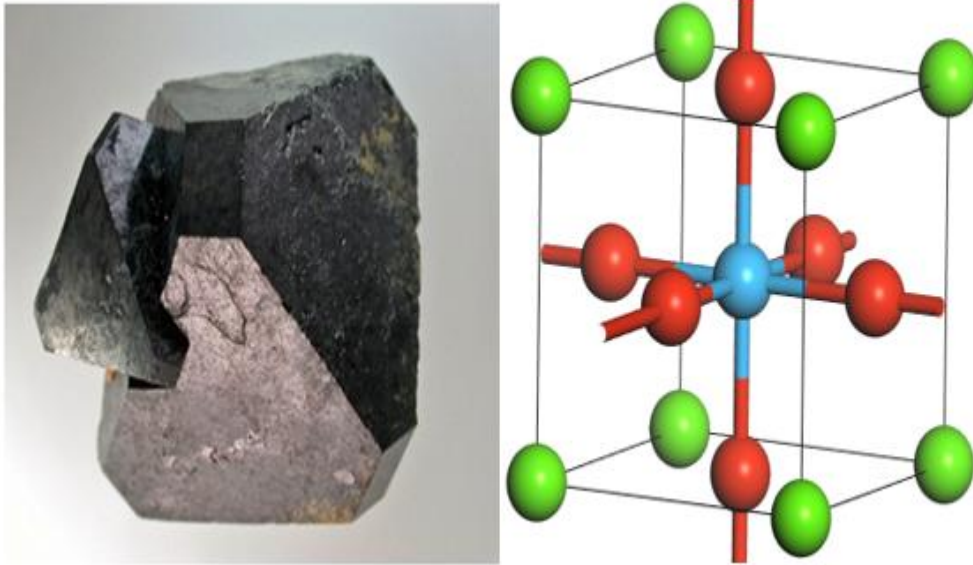


Figure I.3. (A gauche) Une espèce minérale de pérovskite CaTiO_3 et (A droite) la représentation de la maille élémentaire de la structure oxyde de pérovskite CaTiO_3 [20].

Les premières études portant sur les pérovskites ont initialement ciblé les propriétés structurales et optiques des composés titanates [7]. Ces composés, grâce à leurs structures adaptables, se révèlent essentiels pour le développement de diverses applications technologiques, notamment dans le domaine crucial des catalyseurs [8], des batteries [9], des matériaux thermoélectriques [10,11], des diélectriques [12], des supraconducteurs [13], de la magnétorésistance colossale (CMR) [14].

En général, les pérovskites possèdent la formule chimique ABX_3 et peuvent exister sous forme de fluorures, de chlorures, d'hydroxydes, d'arséniures et de composés intermétalliques, démontrant leur polyvalence structurale et chimique. Des mesures expérimentales ont montré que ces composés peuvent cristalliser dans plusieurs phases, telles que la structure cubique [15], orthorhombique [16], tétragonale [17], rhomboédrique [18] et hexagonale [19]. Cette diversité de compositions élargit leurs possibilités d'application dans différents domaines de la science des matériaux et de la technologie [24].

Au cours des dernières décennies, les pérovskites halogénées ont été largement reconnues comme étant des matériaux prometteurs pour les dispositifs photovoltaïques [20-23]. Les pérovskites halogénées (PHs) possèdent la formule générale ABX_3 , avec les compositions majoritaires suivantes : A sont les cations K^+ , Rb^+ , Cs^+ ... et B sont les cations métalliques, Sn^{+2} , Ge^{+2} , Si^{+2} et X sont les anions halogénures F^{-1} , Cl^- , Br^- et I^- [25].

Tableau I.1. Exemples de pérovskites appartenant à différentes structures. (*) Désignent les pérovskites aux halogénures.

Cubique	Tétragone	Orthorhombique	Hexagonal
*KMnF ₃	*TiMnCl ₃	*NaMgF ₃	LaNiO ₃
*KFeF ₃	PdTiO ₃	NdGaO ₃	KNbO ₃
KTiO ₃	BiAlO ₃	GdFeO ₃	BaRuO ₃

I.4. Les différentes classes des composés pérovskites

Dans la famille des matériaux pérovskite, on distingue différentes classes, telles que les pérovskites simples de type ABX_3 , et les doubles pérovskites de type $A_2BB'X_6$. Cette diversité englobe également les structures dites anti-pérovskite.

I.4.1. La structure pérovskite idéale de type ABX_3

On peut observer deux types de structure pérovskite idéale ; la première structure correspond à la formule générale ABX_3 . Dans cette structure, l'ion A se situe aux sommets du cube, l'ion B se situe au centre du cube et les ions X occupent le centre des arêtes du cube, comme illustré dans la [figure I.4\(a\)](#). L'ion A est généralement un grand cation monovalent ou divalent comme le calcium Ca^{+2} ou le plomb Pb^{+2} . L'ion B est un petit cation comme le titane Ti^{+4} ou l'étain Sn^{+4} . Les ions X sont des anions comme l'oxygène O^{-2} qui forment un octaèdre autour du cation B. Cette structure cubique possède une symétrie de groupe spatial $Pm\bar{3}m$ (N°221).

La seconde structure pérovskite idéale, illustrée dans la [figure I.4\(b\)](#) a pour formule générale $A'B'X'_3$. Dans cette structure inverse de la précédente, c'est l'ion A' qui occupe cette fois le centre du cube, les ions B' sont situés aux sommets du cube et les ions X occupent toujours le centre des arêtes. Cette structure est plus rare que la première, mais peut exister pour certains matériaux spécifiques. L'arrangement et la coordination des ions est similaire à la première structure, seule la position des ions A et B est inversée.

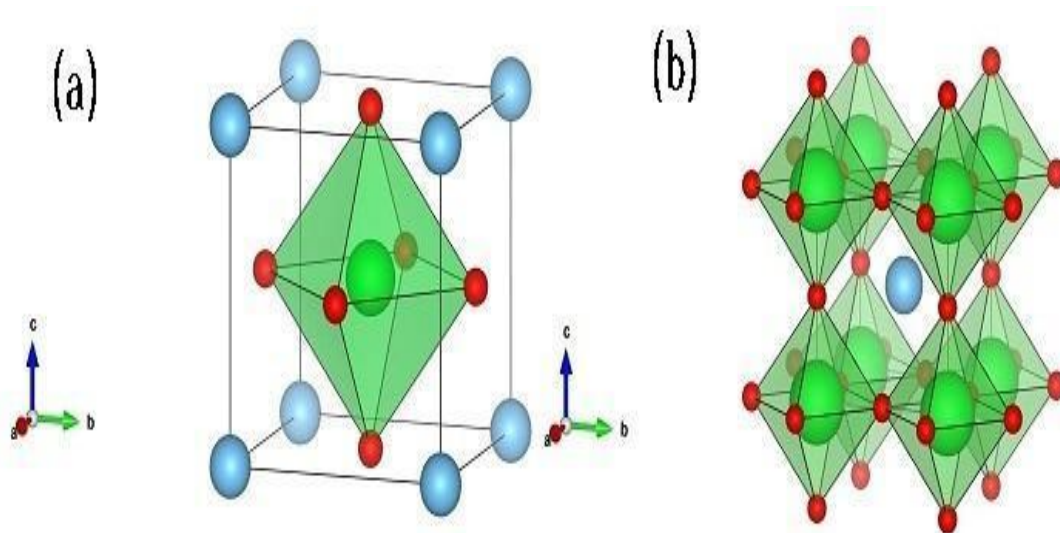


Figure I.4. Représentation des octaèdres BX_6 dans la structure ABX_3 du groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. (a) Le cation A en bleu se trouve au sommet, les cations B en verre au centre du cube, tandis que les anions rouges au centre des faces. (b) Le cation A en bleu se trouve au centre de la maille, les cations B en verre au sommets du cube, tandis que les anions rouges au centre des arêtes.

Conformément à la représentation de la [figure I.4](#), la structure des pérovskites est composée d'octaèdres BX_6 empilés et reliés par leurs sommets. Cette disposition atomique confère aux pérovskites leurs caractéristiques distinctives et influence leurs propriétés physiques et chimiques variées. Les cations A se situent dans la cavité cuboctaédrique formée par huit octaèdres BX_6 , tandis que les cations B présentent une coordination de six voisins.

I.4.2. La structure double pérovskite $A_2BB'X_6$

Les doubles pérovskites forment une classe prometteuse de matériaux présentant une structure cristalline particulière de type général $A_2BB'X_6$. Cette structure dérive de la célèbre pérovskite $CaTiO_3$, mais avec une occupation ordonnée des sites A et B par deux cations différents. Les cations A/A' sont généralement des métaux alcalins ou alcalino-terreux de taille élevée, tandis que les cations B/B' incluent des métaux de transition. L'anion X peut être de l'oxygène, du chlore, du brome ou un atome d'iode.

Cette organisation en couches confère aux doubles pérovskites des propriétés remarquables pour diverses applications. Certaines formulations présentent ainsi des performances photovoltaïques très intéressantes, d'autres s'illustrent en catalyse ou en électronique de spin grâce à des transitions de phase sous champ magnétique.

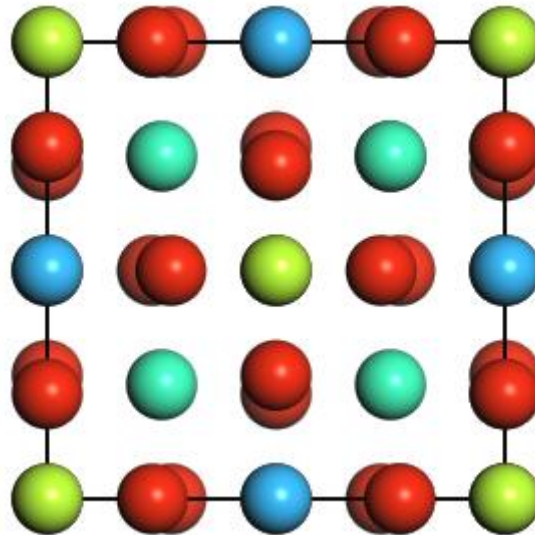


Figure I.5. Structure double pérovskite $Cs_2RbSbCl_6$ dans le groupe d'espace (N° 225) $Fm\bar{3}m$. Les cations Cs sont représentés en verre, les cations Rb en bleu, les cations Sb en jaune, tandis que les atomes rouges sont les anions Cl.

La flexibilité de la structure cristalline des composés double pérovskite permet de nombreuses substitutions cationiques. Ce comportement leur permet de devenir de bons candidats pour l'ingénierie des matériaux. La synthèse de ce type de matériaux soulève encore des défis, mais les progrès réalisés ces dernières années laissent entrevoir un potentiel considérable à développer. Les cristaux double pérovskites trouvent également des applications dans les domaines du magnétisme, de la ferroélectricité, de l'optique non linéaire, du multiferroïsme et de la piézoélectricité [26,27].

I.4.3. La structure anti-pérovskite

Les matériaux anti-pérovskites sont des composés inorganiques qui présentent une structure semblable à celle des pérovskites, mais avec des anions et des cations occupant différentes positions [28]. La figure I.6 illustre une structure cubique fondamentale des anti-pérovskites classée dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (N° 221) [29]. Au cours de la dernière décennie, l'intérêt des chercheurs pour les antipérovskites a considérablement augmenté en raison de leur utilité dans diverses applications industrielles [30]. L'une des raisons principales de leur utilité industrielle réside dans leur large plage de bandes interdites [31]. Grâce à leurs bonnes propriétés thermoélectriques, les anti-pérovskites présentent un énorme potentiel pour résoudre la crise énergétique en convertissant la chaleur résiduelle en énergie électrique [32].

La structure anti-pérovskite est une structure cristalline particulière qui dérive de la célèbre structure pérovskite ABX_3 par une inversion des positions cationiques et anioniques. Alors que dans la pérovskite les atomes B sont entourés octaédriquement par les atomes X, dans la structure antipérovskite ce sont les atomes A qui se situent au centre des faces et les anions X occupent les sommets, alors que le cation B occupe le centre de la maille cubique. Les matériaux antipérovskites sont caractérisés par des propriétés physiques et chimiques très intéressantes. Leurs performances en tant que cellules solaires ou encore leur potentiel à stocker de l'hydrogène sont également sources d'intérêt.

La synthèse des anti-pérovskites reste néanmoins complexe du fait de la forte répulsion entre les cations et les anions. Des nouvelles voies de synthèse sont donc à l'étude pour stabiliser un plus grand nombre de compositions. La compréhension des relations entre la structure et leur propriété dans ces systèmes ouvrirait la voie à de multiples applications technologiques encore inexploitées.

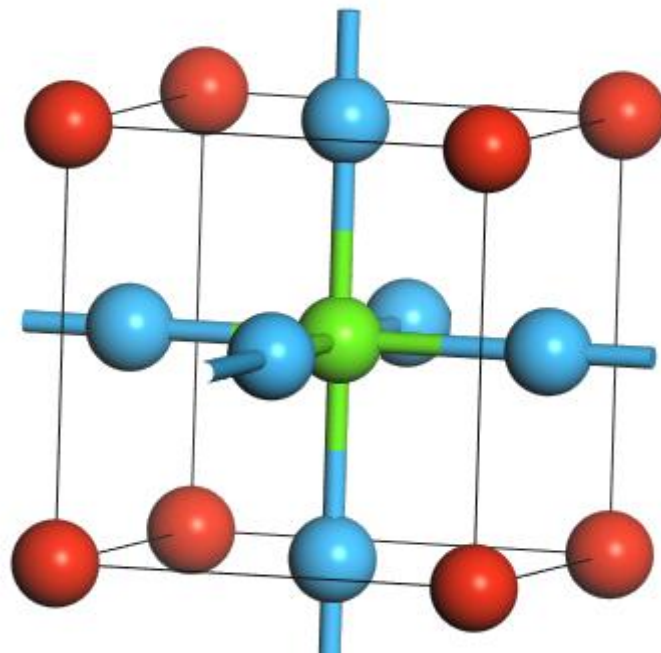


Figure I.6. Cellule unitaire cubique anti-pérovskite A_3BX dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, les cations A en bleu au centre des faces, au centre du cube le cation B, tandis que les atomes rouges aux coins du cube sont les anions X.

Les anti-pérovskites possèdent généralement des bandes interdites suffisamment larges pour garantir un coefficient Seebeck élevé, tout en demeurant assez étroites pour maintenir une conductivité électrique adéquate, idéales pour des applications thermoélectriques [33]. De plus, ces composés démontrent des propriétés physiques fascinantes comme

magnétorésistance géante, résistivité quasi insensible à la température et magnétostriction exceptionnelle [34-36].

Ces fonctionnalités singulières laissent entrevoir un vaste potentiel applicatif dans les domaines des technologies de l'information et de la communication, de la conversion énergétique et des applications magnétiques.

I.5. Stabilité des structures pérovskites

La structure pérovskite idéale est en fait plutôt rare à trouver. Les types les plus courants avec des formes déformées sont ceux dans lesquels la rotation des octaèdres BO_6 brise la symétrie, par l'effet dit « stérique », puis la symétrie est décrite par un autre groupe d'espace, par exemple $Pbnm$. Comme le $GdFeO_3$, où la description de leur symétrie se trouve dans le groupe d'espace $Pbnm$. La rotation $GdFeO_3$, comme on l'appelle dans la littérature, est due à la faible taille moyenne $\langle r_A \rangle$ des cations placés sur le site A, provoquant la rotation des octaèdres BO_6 pour remplir l'espace libre restant [37].

En plus de ces distorsions stéréoscopiques, il existe des distorsions électroniques que l'on peut trouver. Par conséquent, des considérations stériques sont prises en compte pour déterminer la stabilité de la structure. Dans le cas idéal, lorsque les ions A, B, et X sont en contact les uns avec les autres, les longueurs de liaison semblent être directement liées au paramètre de cellule unitaire cubique 'a' à travers les relations suivantes [38].

$$\begin{cases} d_{A-X} = \frac{a\sqrt{2}}{2} \\ d_{B-X} = \frac{a}{2} \\ r_A + r_B = 2(r_B + r_X) \end{cases} \quad (I. 1)$$

Cependant, ces relations ne sont pas toujours respectées et pour mesurer cet écart à l'idéalité, Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité qui définit la taille maximale du cation A via un facteur dit « facteur de tolérance ».

1.5.1. Facteur de tolérance de Goldschmidt

Parmi les divers facteurs qui pourraient affecter la stabilité des matériaux pérovskites, la transition de la structure cristalline est un facteur important qui a reçu moins d'attention. Les matériaux de composition ABX_3 peuvent adapter différentes structures cristallines en fonction de la taille et de l'interaction du cation A et des octaèdres BX_6 partageant les coins. Le facteur de tolérance de Goldschmidt (t) [39] est un indice empirique fiable pour prédire la structure formée [28]. Le facteur de tolérance de Goldschmidt est calculé en utilisant l'expression suivante :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (I.2)$$

Où r_A est le rayon du cation A, r_B est le rayon du cation B et r_X est le rayon de l'anion. En général, les matériaux avec un facteur de tolérance de 0,9 à 1,0 ont une structure cubique idéale. Un facteur de tolérance de 0,71 à 0,9 donne une structure de pérovskite déformée avec des octaèdres inclinés. Les structures non pérovskites se forment lorsque le facteur de tolérance est supérieur ($t > 1$) ou inférieur ($t < 0,71$) [39]. La règle a été développée pour la pérovskite oxyde, mais la tendance est toujours valable pour les matériaux pérovskites halogénures hybrides inorganiques-organiques [40,41]. Les matériaux pérovskites halogénures hybrides inorganiques-organiques ont tendance à former une structure orthorhombique lorsque $t < 0,8$, une structure cubique lorsque $0,8 < t < 1$ et une structure hexagonale lorsque $t > 1$. Plus d'une structure est généralement trouvée pour un matériau pérovskite avec une composition chimique donnée, en fonction de la température et des méthodes de préparation. Le **tableau I.2** représente une liste des matériaux pérovskites répartis selon le facteur de tolérance de Goldschmidt.

Tableau.I.2. Des pérovskites avec leurs facteurs de tolérance et leurs structures cristallines.

Facteur de tolérance	Structure	Explication	Exemples
> 1	Hexagonal	A est trop gros ou B est trop petit	BaNiO ₃ [42]
0.93-1.02	Cubique	Les ions A et B ont une taille idéale	SrTiO ₃ [43] BaTiO ₃ [42]
0.71-0.9	Orthorhombique Où Rhomboédrique	Ions A trop petits pour tenir dans les interstices d'ions B	GdFeO ₃ [44] CaTiO ₃ [42]
< 0.71	Différentes structures	Les ions A et B ont des rayons ioniques similaires	FeTiO ₃ [42]

I.6. Mécanisme de distorsion

Si l'on s'intéresse à des problèmes de déformations structurales à de faibles déplacements du cation B (*cas du BaTiO₃*) ou des rotations coopératives d'octaèdres (*cas du*

CaTiO_3), la description de la structure pérovskite est très utile. En effet, selon les tailles relatives des cations A et B et le type de rotation, la symétrie peut être par exemple cubique, rhomboédrique, orthorhombique ou encore quadratique [45].

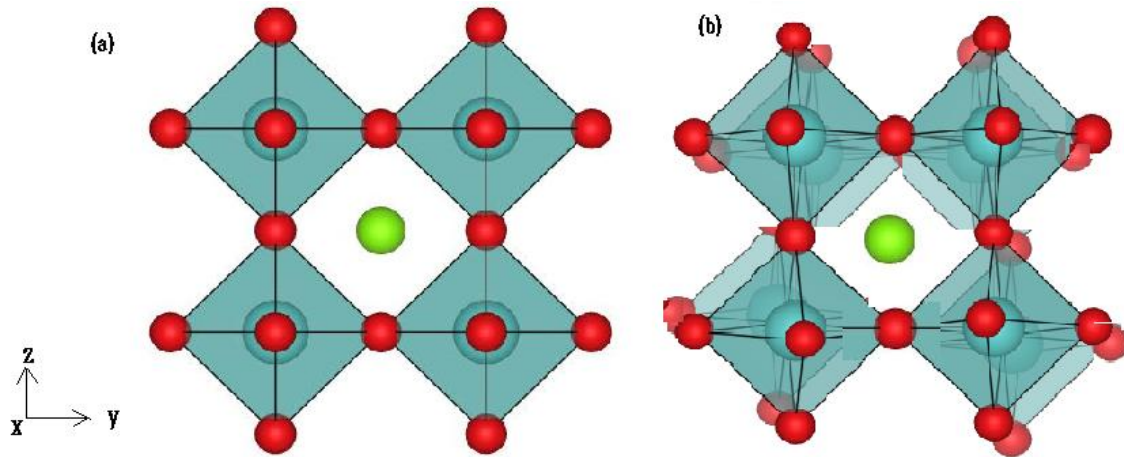


Figure I.7. (a) Représentation de la structure de pérovskite ABX_3 . (b) Représentation de la distorsion de la structure de pérovskite. Les atomes en vert et rouge représentent respectivement les atomes A et l'halogénure X , et les octaèdres bleus sont centrés sur les atomes B . (a) Schéma de rotation *antiphase* AX_6 autour de l'axe pseudo-cubique X (perpendiculaire à la page). (b) Rotations autour de l'axe X en phase.

La majorité des pérovskites ABX_3 ont des structures qui sont des versions déformées de la phase cubique idéale. Cette distorsion est caractérisée dans la grande majorité des composés par des rotations coordonnées et de courte période des octaèdres BX_6 , qui forment la base du réseau pérovskite [46,47]. La figure 1.7 représente la structure cubique idéale et sa distorsion suivie par la rotation des octaèdres BX_6 . Les positions atomiques de la structure pérovskite idéale sont indiquées dans le tableau I.3.

Tableau I.3. Positions atomiques dans les pérovskites cubiques [48].

Site	Location	coordonnées
A cation	(2a)	(0, 0, 0)
B cation	(2a)	(1/2, 1/2, 1/2)
O anion	(6b)	(1/2, 1/2, 0) (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)

I.6.1. Distorsions de la structure orthorhombique de pérovskite

La structure orthorhombique présentée dans la [figure 1.8](#) est formée à la suite de la distorsion de la structure cubique. L'inclinaison des octaèdres BX_6 provoque ce processus. En effet, la plupart des oxydes de pérovskite ont la structure dite de type $GdFeO_3$ [49, 50] ; un polymorphe orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma, caractérisé par des rotations d'antiphase autour de l'axe pseudo-cubique [110] et des rotations de phase autour de [001].

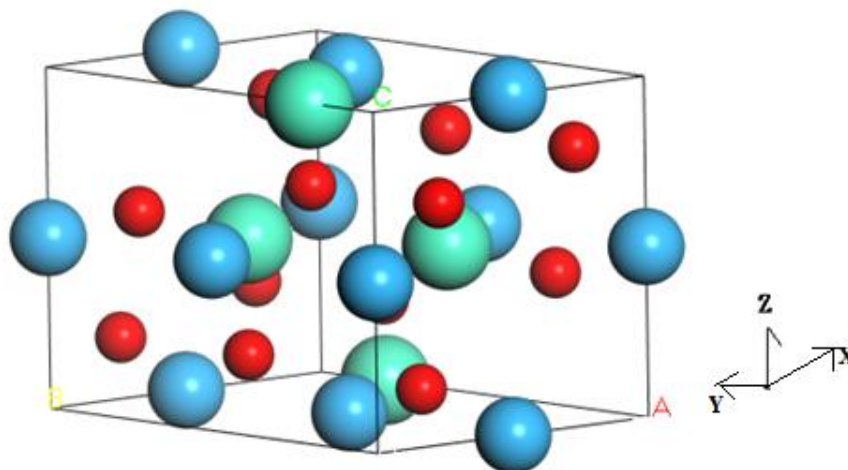


Figure I.8. Maille unitaire de la pérovskite orthorhombique $GdFeO_3$ dans le groupe d'espace Pnma : représentation des cations A (sphères vertes), des cations B (sphères bleues) et de l'anion O (sphères rouges).

Dans le cas de la structure orthorhombique de $GdFeO_3$, lorsque le facteur de Goldschmidt (t) est inférieur à 1, cela indique que le cation A est de petite taille. Cette situation conduit généralement à une distorsion de la structure afin d'optimiser les distances de liaison entre le cation A et les anions X.

Tableau.I.4. Les positions atomiques dans la structure rhomboédrique du pérovskite [48].

Sites	Location	Coordonnées
A cation	(4c)	$\pm[(u, v, 1/4), (1/2-u, v+1/2, 1/4)]$
B cation	(4d)	$(1/2, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (0, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)$
O(1) anion	(4c)	$\pm[(m, n, 1/4), (1/2-m, n+1/2, 1/4)]$
O(2) anion	(8d)	$\pm[(x, y, z), (1/2-x, y+1/2, 1/2-z), (-x, -y, z+1/2), (x+1/2, 1/2-y, -z)]$

I.6.2. Distorsions de la structure hexagonale de pérovskite

Le facteur de tolérance des pérovskites à structure hexagonale est généralement supérieur à un ($t > 1$). Cela se produit principalement lorsque les cations A ou B sont de grande taille ou de petite taille. Les variations de rayon atomique entraînent une diminution de la symétrie de la structure cubique des pérovskites, ce qui conduit à la formation de pérovskites à structure hexagonale. A titre d'exemple, le composé CsMnI_3 cristallise dans une structure hexagonale de type $P6_3/mmc$ [51]. Cette structure peut être décrite comme une succession de cuboctaèdres CsI_{12} liés par leurs coins et faces. Chaque cation Cs^{+1} est entouré par 12 atomes d'iode I formant un cuboctaèdre CsI_{12} . Par ailleurs, chaque cation Mn^{+2} est au centre d'un octaèdre MnI_6 . Les octaèdres MnI_6 partagent leurs coins et leurs faces avec six cuboctaèdres CsI_{12} adjacents ainsi que deux autres octaèdres MnI_6 équivalents.

Le [tableau I.5](#) résume la disposition des atomes dans la maille hexagonale de la pérovskite. D'après la [figure I.9](#), la stabilité du réseau hexagonal avec octaèdres liés par les faces est plus faible que celle avec octaèdres connectés par les sommets.

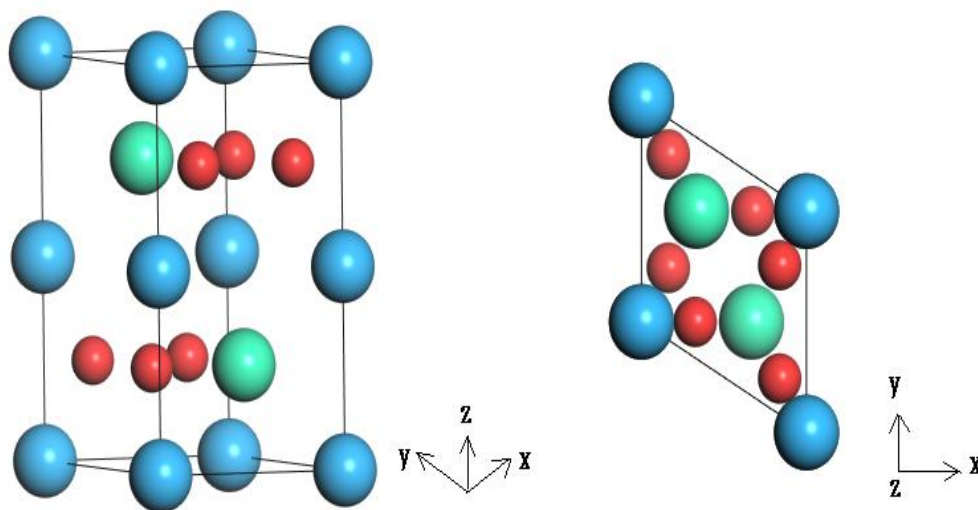


Figure I.9. Cellule unitaire Pérovskite hexagonale de CsMnI_3 dans le groupe d'espace $P6_3 / mmc$. Les sphères vertes représentent les cations A, les sphères en bleu représentent les cations B et les sphères rouges représentent l'anion X.

Tableau.I.5. Les positions atomiques dans la structure hexagonale de pérovskite.

Sites	Location	Coordonnées
A cation	2a	(0,0,z)
B cation	4b	(1/3,2/3,z)
B cation	6c	(x,0,z)
O(1) anion	6c	(x,0,z)
O(2) anion	6c	(x,0,z)
O(3) anion	2a	(0,0,z)
O(4) anion	4b	(1/3,2/3,z)

I.6.3. Distorsions de la structure tétragonale de pérovskite

Le composé $SrCuF_4$ cristallise dans une structure pérovskite tétragonale caractérisée par le groupe d'espace $I4/mcm$. Les paramètres de maille déterminés sont $a = 5,66 \text{ \AA}$ et $c = 10,58 \text{ \AA}$, révélant une compression selon l'axe c . Cette distorsion tétragonale s'explique par l'arrangement adopté par les octaèdres formés des atomes de fluor entourant les cations métalliques. On observe notamment une déformation significative au niveau des octaèdres de cuivre CuF_6 . Dans ce système, le strontium Sr^{+2} se situe au centre d'un octaèdre régulier de fluor F^- , avec une distance Sr-F de $2,49 \text{ \AA}$ pour les huit liaisons équivalentes.

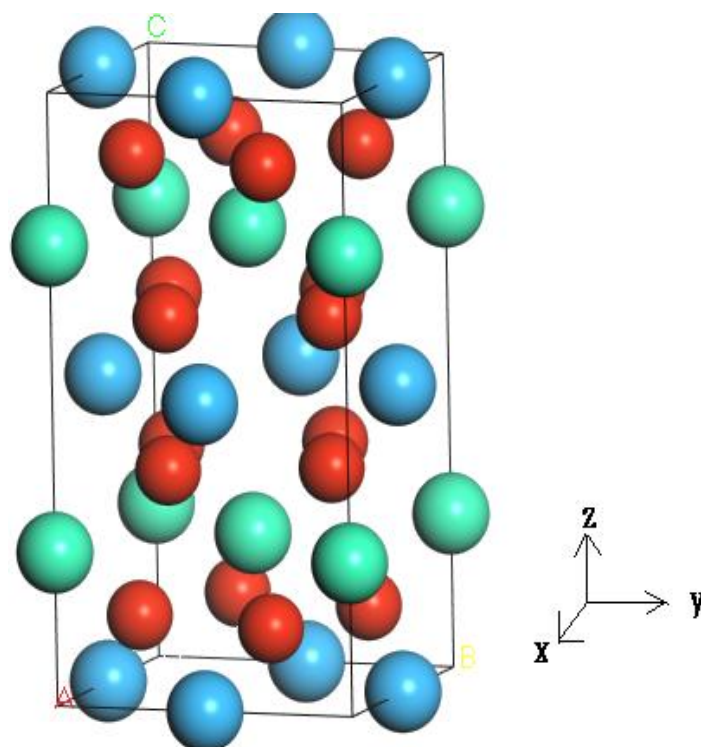


Figure I.10. Cellule unitaire pérovskite tétragonale de SrCuF_4 dans le groupe d'espace $I4/mcm$. Les sphères en verre représentent les cations A, les sphères en bleu représentent les cations B et les sphères rouges représentent l'anion X.

Le cuivre Cu^{+2} prend place au centre d'un plan carré formé par quatre atomes F^- , à une distance de 1,89 Å. Quant aux anions fluor F^- , ils adoptent une géométrie plane trigonale légèrement distordue, liés à deux cations Sr^{+2} et un cation Cu^{+2} équivalents.

Cette structure spécifique, avec alternance d'octaèdres compressés de cuivre et d'octaèdres réguliers de strontium, confère donc au composé SrCuF_4 son caractère tétragonal au sein de la famille des pérovskites.

Tableau I.6. Les positions atomiques dans la structure tétragonale des perovskites [52].

Sites	Locations	Coordonnées
A cation	(4a)	(0,0,1/4)
B cation	(4d)	(1/2,0,1/2)
O anion	(16I)	(x,y,z)

I.6.4. Distorsion de la structure rhomboédrique de pérovskite

Il est rapporté que de nombreuses pérovskites adoptent une structure orthorhombique déformée de groupe d'espace $Pnma$ (ou $Pbnm$) à température ambiante [55-57]. La **figure I.11** montre l'arrangement rhomboédrique complexe de $LiTaO_3$ dans le groupe R_{3c} , accommodant les contraintes liées à la rotation coopérative des octaèdres qui brise la symétrie cubique idéale [53, 54]. Le **tableau I.7** liste les positions atomiques dans la maille rhomboédrique.

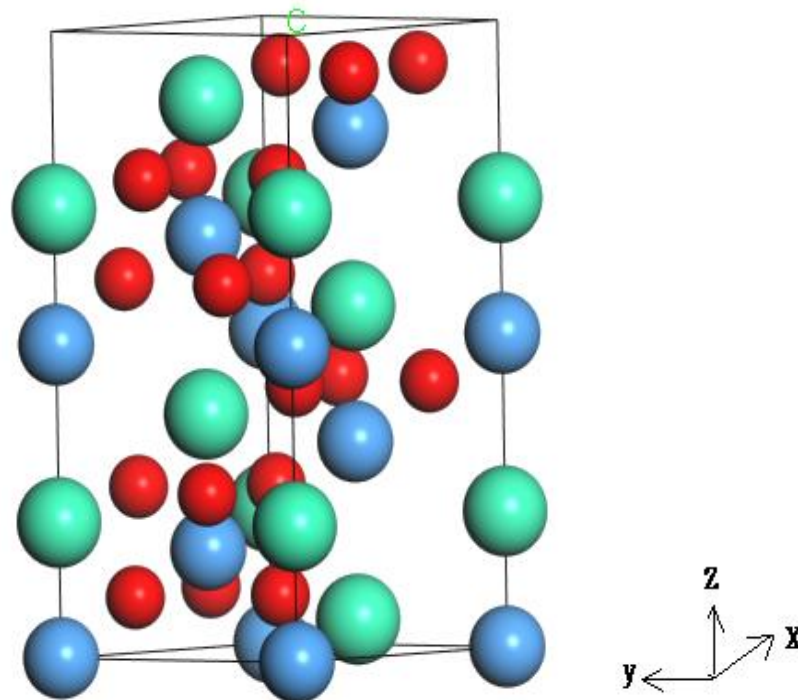


Figure I.11. Structure pérovskite rhomboédrique de $LiTaO_3$ dans le groupe d'espace R_{3c} .

Tableau.I.7. Les positions atomiques dans la structure rhomboédrique du perovskite.

Sites	Locations	Coordonnées
A cation	(6a)	(0,0,1/4)
B cation	(6b)	(0,0,0)
O anion	(18e)	(x,0,1/4)

I.7. Les applications émergentes des matériaux pérovskites

Les pérovskites possèdent des caractéristiques spécifiques qui les rendent parfaites pour diverses applications technologiques de pointe. Leur exceptionnelle conductivité électrique et leur faculté à absorber la lumière les placent au cœur de diverses utilisations. Elles sont couramment utilisées en électronique, dans la création des cellules solaires photovoltaïques, la détection des radiations, la fabrication des diodes électroluminescentes (DEL), le stockage de l'énergie, la construction de capteurs et bien d'autres domaines de l'optoélectronique. Dans ce qui suit, nous présentons en détail les secteurs clés où les pérovskites se déploient avec finesse.

I.7.1. Les cellules solaires

Les cellules solaires à pérovskite constituent une avancée prometteuse dans le domaine des énergies renouvelables. Leur capacité à convertir la lumière du soleil en électricité avec un rendement très élevé, alliée à un procédé de fabrication peu coûteux, suscite un vif intérêt depuis quelques années.

La [figure I.12](#) examine en détail la configuration p-i-n de ces cellules photovoltaïques émergentes [58]. Elle met en lumière l'agencement de couches de matériaux spécifiques visant à optimiser les performances. La pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ assure l'absorption des photons. Elle est combinée à une couche de transport de trous en $KFeO_2$ et une couche de transport d'électrons en ZnO. L'épaisseur de la couche de pérovskite permet une absorption étendue du rayonnement solaire et donc une production accrue de charges.

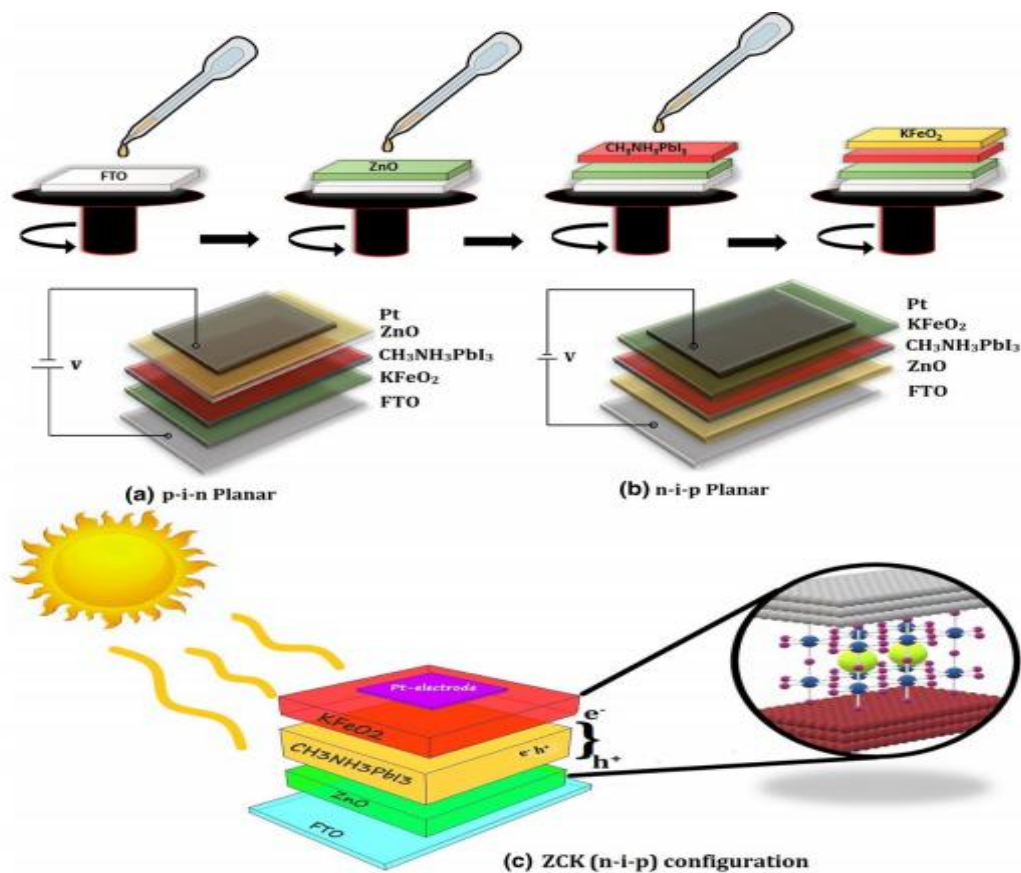


Figure I.12. *Processus de fabrication d'une cellule solaire en pérovskite et dépôt de différentes couches sur le substrat. Le type de configuration de la cellule solaire (a) Structure planaire n-i-p et (b) Structure planaire p-i-n (c) Principe et mécanisme de fonctionnement de la cellule solaire Pérovskite [58].*

I.7.2. Détecteurs de rayonnement

Les détecteurs aux halogénures de pérovskite sont très intéressants pour la détection des rayonnements. Ils possèdent en effet une structure cristalline unique. Ils sont très sensibles, même aux faibles rayonnements, ce qui leur permet de capturer facilement les photons. De plus, ils mesurent très rapidement la quantité d'énergie qu'ils ont détectée grâce à leur temps de réponse ultra rapide. Les perovskites de type $CsPbI_3$, $MAPbBr_3$, $CsPbBr_3$ et $CsPb_2Br_5$ sont très pratiques pour les besoins à haute énergie utilisés pour détecter des rayons X [59,60]. Certains appareils utilisent bien la technologie de la pérovskite. Ils atteignent une clarté énergétique impressionnante de 3,8 % pour les rayons gamma [61].

I.7.3. Diodes électroluminescentes (LED)

Les diodes électroluminescentes (LED) constituent des composants optoélectroniques polyvalents pour diverses applications ; les écrans plats, l'affichage ou l'éclairage. Leur durabilité, faible consommation énergétique et efficacité lumineuse élevée, combinées à des coûts de production modestes, assurent leur attractivité [62]. Dans ce contexte, les pérovskites halogénées émergent comme matériaux prometteurs de par leur brillance accrue, leur large gamme chromatique et leur fabrication économique. De plus, leur capacité à introduire de la flexibilité dans le processus de fabrication ouvre de nouvelles perspectives pour leur implantation dans des dispositifs d'affichage et d'illumination avancés. L'influence de la composition et de la structure cristalline sur les propriétés d'émission motiva le développement de LED de pérovskite sur mesure aux fonctionnements améliorés pour révolutionner l'optoélectronique du futur. La **figure I.13** présente une diode électroluminescente (*LED*) fabriquée à base d'un matériau pérovskite.

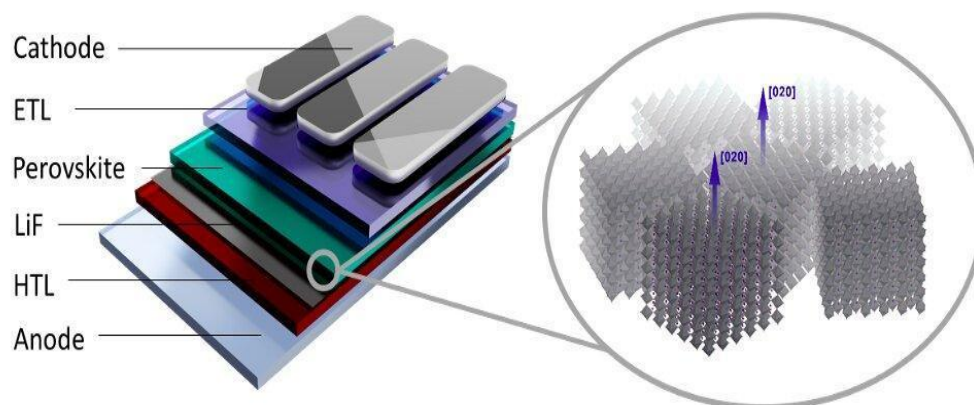


Figure I.13. Configuration des diodes électroluminescentes (*LED*) à pérovskite [63].

I.7. 4. Stockage d'énergie

Les pérovskites halogénées sont des matériaux semi-conducteurs prometteurs pour les applications de conversion et de stockage d'énergie [64]. Dans le cas des batteries Li-ion, les pérovskites halogénés sont utilisées comme électrodes, permettant l'insertion et l'extraction des ions Li^+ de leur structure pendant les cycles de charge et de décharge. La capacité de stockage d'énergie de la batterie dépend de la quantité d'ions Li^+ qui peuvent être insérés et extraits de la structure pérovskite, ainsi que de la stabilité de cette structure au fil du temps.

I.7.5. Capteurs

Le bromure de plomb et de méthylammonium (MAPbBr_3) possède des aptitudes uniques en tant que détecteur d'humidité grâce à sa structure cristalline ouverte hypersensible à la vapeur d'eau. Dès les premiers par million d'humidité, les atomes de brome faiblement liés sont prompts à se dissocier du réseau pour interagir avec les molécules invitées.

Ces réarrangements atomiques ont d'importantes répercussions ; en modifiant les longueurs de liaisons et la symétrie locale, ils altèrent profondément l'indice de réfraction du MAPbBr_3 . Or, cette grandeur optique cruciale, lorsque combinée à une fibre optique adéquate, se retrouve ainsi directement affectée par la présence d'humidité via la composition chimique du matériau.

I.7.6. Les catalyseurs

Les pérovskites halogénées se profilent comme des matériaux très prometteurs en qualité de catalyseurs, du fait de leurs caractéristiques optiques et de leur structure cristalline [65]. Leur large bande interdite leur permet de capter la lumière solaire avec une grande efficacité, tandis que la configuration cristalline bien définie favorise la formation de paires électron-trou. Au cœur de ce processus, les paires dynamiques d'électrons et de trous instaurent des réactions chimiques au sein du milieu environnant. Ces interactions génèrent des opportunités concrètes pour des applications pratiques.

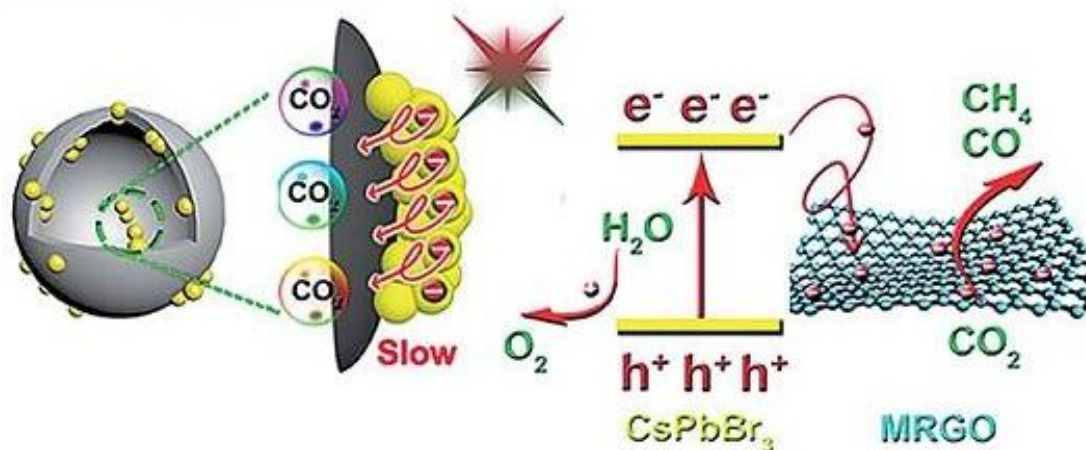


Figure I.14. Mécanisme de réduction par photocatalyse à l'aide de pérovskites halogénées métalliques [65].

La figure I.14 illustre clairement le schéma complexe de la réduction du CO₂ par le biais de la photocatalyse, utilisant comme acteurs clés les pérovskites halogénées métalliques. Dans ce processus, sous l'influence de la lumière visible, les pérovskites se transforment en un

environnement fertile pour la génération de paires d'électrons et de trous, une interaction fondamentale qui lance une séquence de réactions chimiques d'une grande importance.

I.7.7. Transport par lévitation

Depuis plusieurs décennies, les pérovskites sont étudiées pour leurs propriétés remarquables qui pourraient révolutionner notre société. Au Japon notamment, leurs capacités supraconductrices à haute température ont ouvert la voie à des innovations majeures. En intégrant ces matériaux dans les trains Maglev, les ingénieurs ont su tirer parti de la lévitation magnétique pour atteindre des vitesses record supprimant tout frottement. Cette rupture technologique a démontré le potentiel de mobilités avancées répondant aux enjeux énergétiques et environnementaux.



Figure I.15. Le Train à sustentation magnétique (MAGLEV) Yamashi MLX01.

Désormais, de nombreux pays explorent activement ces pistes prometteuses. Allemagne, États-Unis, Chine et Brésil développent à leur tour des solutions de transport disruptives basées sur la supraconductivité des pérovskites [66, 67].

I.8. Propriétés électroniques des matériaux

I.8.1. Structure de bandes électroniques

Les propriétés électroniques des matériaux sont souvent ce qui distingue un matériau de l'autre, comme le métal et l'isolant. Ces propriétés sont régies par des principes spécifiques qui sont discutés dans le cadre de la physique du solide.

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. En général, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites (ou bandes interdites).

Dans notre modèle de matériaux, la classification de base de la distribution des électrons constituant les propriétés peut être rassemblée en isolant, semi-conducteur et conducteur, en fonction de l'occupation des différentes bandes électroniques.

Dans les isolants, la bande de valence est pleine, de sorte que cette bande est pleine d'énergie. La bande de conduction de ces matériaux est donc vide et bien séparée de la bande suivante par une bande d'énergie, de sorte que la valeur du gap de bande est supérieure à 6 eV. En revanche, un conducteur permet à des électrons libres de circuler grâce à une bande de conduction où l'énergie cinétique est suffisante. Entre les deux extrêmes ci-dessus, nous avons une bande interdite pour un semi-conducteur inférieure à 6 eV.

Dans la [figure I.16](#) sont illustrés les schémas des structures de bandes des trois types de matériaux.

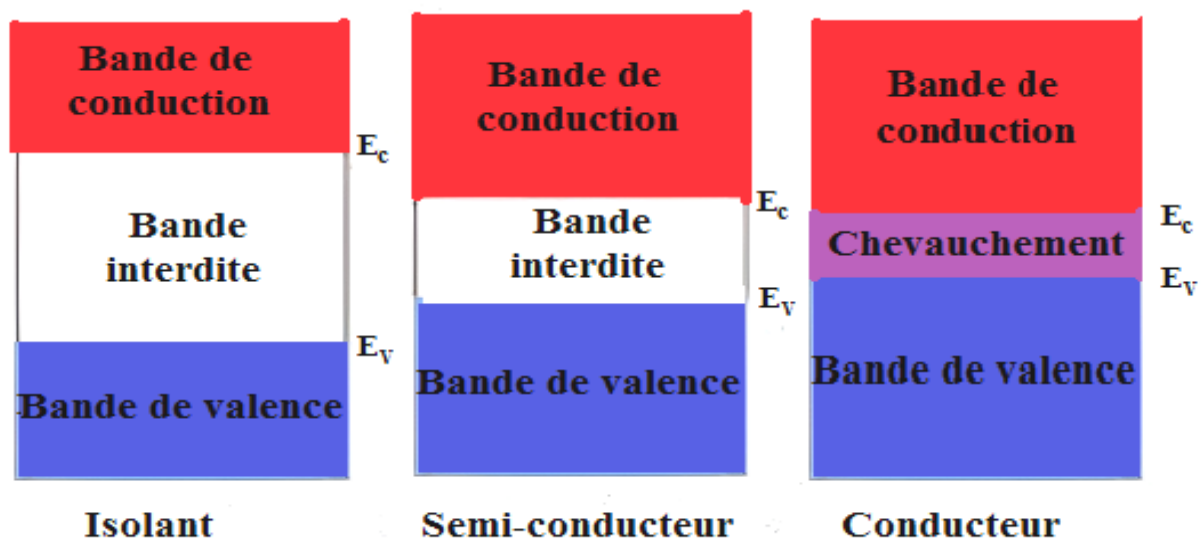


Figure I.16. Schéma représentant les niveaux d'énergie des bandes électroniques, éclairant les propriétés de conduction et les transitions électroniques dans le matériau.

I.8.2. Structure de bande électronique d'un semi-conducteur

Dans un semi-conducteur, la structure de bande est telle que la bande de valence est entièrement pleine et est séparée d'une bande de conduction par une bande interdite. Cependant, cette bande interdite est suffisamment petite pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction. Si un potentiel électrique est

appliqué à ses bornes, un faible courant électrique apparaît, provoqué à la fois par le déplacement des électrons et par celui des « trous » qu'ils laissent dans la bande de valence [68].

Il existe deux types de semi-conducteurs en fonction de la nature de leur bande interdite : ceux avec une bande d'énergie directe et ceux avec une bande d'énergie indirecte. Dans les semi-conducteurs à bande interdite directe, les deux minima sont alignés sur le même vecteur d'onde k , ce qui permet aux électrons de passer directement d'une bande à l'autre par absorption d'un photon, sans changement de vecteur d'onde. C'est le cas, par exemple, dans les matériaux III-V comme le GaAs [69]. Dans les semi-conducteurs à bande interdite indirecte, comme le silicium, le sommet de la bande de valence ne correspond pas au creux de la bande de conduction. Les électrons doivent ainsi surmonter un décalage de moment pour passer d'une bande à l'autre. Ils doivent simultanément changer leur quantité de mouvement en absorbant un photon. Ainsi, les transitions indirectes nécessitent un apport supplémentaire en énergie.

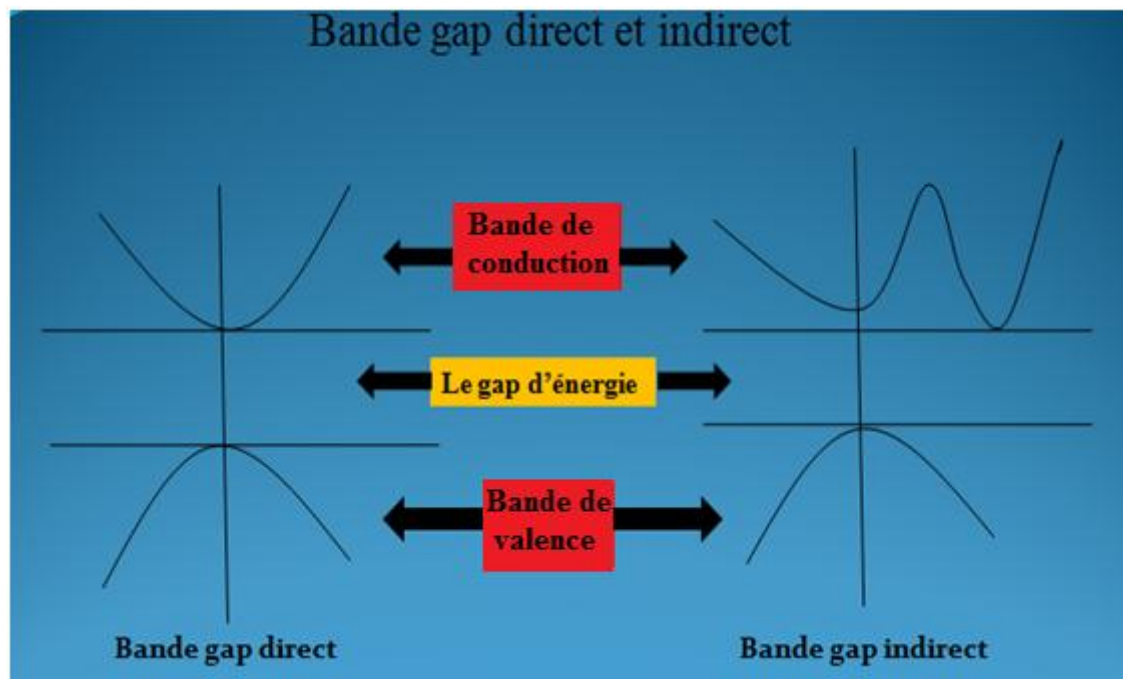


Figure I.17. Structure de bandes électroniques directes et indirectes d'un semiconducteur.

I.9. Propriétés élastiques des matériaux

Les propriétés intrinsèques d'élasticité révèlent la capacité d'un matériau à se déformer sous l'effet d'une contrainte, puis à retrouver sa forme et ses caractéristiques initiales une fois cette sollicitation extérieure supprimée. Qu'elle soit de compression, de traction, de flexion ou de torsion, la déformation imposée est ainsi totalement réversible.

Cet attribut de retour complet à sa forme initiale après déformation définit l'élasticité d'un matériau. Ses caractéristiques élastiques fondamentales sont étroitement liées à la rigidité et à la flexibilité des matériaux. L'analyse du comportement dynamique des ressorts illustre de manière éclatante ces phénomènes, où le processus de déformation puis de récupération de la forme originale met en jeu des grandeurs physiques essentielles telles que le module d'élasticité.

I.9.1. Tenseur de contrainte et de déformations et loi de Hooke

Dans la physique des solides, la loi de Hooke fournit un cadre essentiel pour modéliser le comportement des matériaux élastiques soumis à des contraintes. Cette loi établit une relation linéaire entre la déformation élastique et les contraintes appliquées sur le matériau [70]. Lorsque des contraintes sont appliquées à un solide, tant que l'on reste en deçà d'un seuil spécifique, appelé limite élastique, les altérations subies par la structure cristalline demeurent réversibles. De plus, pour des déformations légères, il est observé que la quantité de déformation est directement proportionnelle aux contraintes exercées. À l'échelle microscopique, cela signifie que le tenseur de déformation ϵ_{kl} d'un cristal peut être corrélé au tenseur des contraintes σ_{ij} par une relation linéaire, communément appelée loi de Hooke. Cette loi implique la définition d'un tenseur du second ordre, noté C_{ijkl} . Les indices i,j,k, et l varient de 1 à 3 tels que :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}$$

Le tenseur des contraintes est toujours symétrique, c'est-à-dire que :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

ce qui traduit l'équilibre en moment d'un volume infinitésimal.

Le tenseur s'écrit donc :

$$T_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

Du fait de cette symétrie, on peut écrire le tenseur comme un vecteur, selon la notation de Voigt : en définissant

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \sigma_{11}, & \sigma_2 &= \sigma_{22}, & \sigma_3 &= \sigma_{33} \\ \sigma_4 &= \sigma_{23} = \sigma_{32}, & \sigma_5 &= \sigma_{13} = \sigma_{31}, & \sigma_6 &= \sigma_{12} = \sigma_{21} \end{aligned}$$

On peut alors mettre le tenseur sous la forme :

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{31} & c_{41} & c_{51} & c_{61} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} & c_{55} & c_{56} \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & c_{46} & c_{56} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{I. 3})$$

Le tenseur des contraintes incarne mathématiquement les interactions mécaniques s'exerçant en tout point d'un matériau continu. Ses composantes capturent les forces normales et tangentielles responsables des déformations aux échelles microscopiques. Dans sa forme tridimensionnelle, ce tenseur se matérialise par une matrice 3×3 dont les indices renseignent la direction d'application (premier indice i) et la normale de la surface sur laquelle s'exerce la force (second indice j) [71]. La forme générale en trois dimensions du tenseur des contraintes s'écrit alors :

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{yx} & \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{zy} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{I. 4})$$

Le tenseur de déformation, révèle comment un matériau réagit face à des forces appliquées en se modifiant. Il tient compte des variations de longueur, d'angle et de configuration du matériau et peut être représenté par une matrice dans un espace tridimensionnel. Dans cette approche, la formulation du tenseur de déformation s'exprime comme suit [72] :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{zy} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{I. 5})$$

Les termes diagonaux du tenseur de déformation décrivent les changements de longueur le long des axes principaux d'un matériau, tandis que les autres termes reflètent les déformations de cisaillement et les altérations d'angle entre ces axes.

1.9.2. Tenseur des constantes élastiques pour une structure cubique

La symétrie cristalline joue un rôle essentiel en réduisant davantage le nombre de paramètres indépendants nécessaires pour caractériser les propriétés des matériaux. Dans le contexte des structures cubiques, cette symétrie simplifie grandement les calculs en réduisant les éléments du tenseur concernant les constantes élastiques ou les déformations [73].

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (I.6)$$

I.9.3. Modules élastiques

Les modules élastiques, comme le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le module de compressibilité (B), et le coefficient de Poisson (σ), sont cruciaux pour appréhender le comportement mécanique des matériaux. Chacun de ces paramètres est lié à d'autres propriétés matérielles, dévoilant des informations cruciales sur la réponse des matériaux aux contraintes et aux déformations.

a) Module de Young (E)

Ce paramètre important dans la caractérisation des matériaux mesure leur résistance à la traction ou à la compression. Il indique la capacité d'un matériau à résister aux forces sans se déformer excessivement. Appelé module élastique (E), il est lié à la force appliquée (σ) et à la déformation (ε) subie par le matériau. Cette relation fondamentale, $E = \sigma/\varepsilon$, montre comment le matériau s'ajuste en réponse aux forces exercées, en modifiant sa déformation proportionnellement à la force appliquée [74]. Ce module crucial est relié aux coefficients C_{ij} du tenseur d'élasticité par :

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12})}{C_{12}} \quad (I.7)$$

b) Module de cisaillement (G)

Le module de cisaillement, également appelé module de rigidité, quantifie la résistance d'un matériau aux déformations angulaires sous une contrainte tangentielle [73]. Sa formule est

$$G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (I.8)$$

Il est lié au module de Young via

$$G = E / (2(1 + \sigma)) \quad (I.9)$$

Où (σ) représente le rapport de poisson.

Le module de cisaillement de Voigt-Reuss-Hill (G_{VRH}) [75] est essentiel pour l'analyse des matériaux composites. Il intègre les approches de Voigt et Reuss et utilise la moyenne de Hill pour offrir une estimation globale des propriétés élastiques.

$$G_{VRH} = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (I.10)$$

▪ **Module de cisaillement de Voigt (G_V)**

Le module de cisaillement de Voigt (G_V) caractérise la rigidité au cisaillement d'un matériau et représente sa limite supérieure des propriétés élastiques [76], exprimée par

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (I.11)$$

▪ **Module de cisaillement de Reuss (G_R)**

Le module de Reuss (G_R) détermine la limite inférieure des propriétés élastiques. Il se fonde sur la réponse mécanique la plus faible parmi les éléments constitutifs d'un matériau composite [77] avec la formule

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12}) \cdot C_{44}}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \quad (I.12)$$

Outre le tenseur des rigidités élastiques C_{ij} , divers modules scalaires permettent de quantifier la réponse mécanique des matériaux.

c) Module de compressibilité (B)

Ce module caractérise la variation relative de volume d'un matériau soumis à une pression hydrostatique. Il s'exprime simplement en fonction des coefficients élastiques :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (I.13)$$

Et se relie au module d'Young via :

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (I.14)$$

d) Coefficient de Poisson (ν)

Le coefficient de poisson rend compte de l'effet transversal d'une déformation axiale. Il quantifie ainsi le rapport entre ces déformations latérales et longitudinales sous l'action d'une force. Sa valeur adimensionnelle est donnée par :

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (I.15)$$

L'ensemble de ces grandeurs scalaires, directement issues du tenseur fondamental C_{ij} , permettent donc de quantifier complètement la réponse élastique des matériaux soumis à diverses conditions de chargement.

e) L'index d'anisotropie (A^u)

Le degré d'anisotropie est une notion fondamentale en science des matériaux, révélant comment leurs caractéristiques varient selon l'orientation cristalline. L'index d'anisotropie A^u quantifie précisément cette dépendance directionnelle inhérente à toute substance.

$$A^u = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{44}} \quad (\text{I.16})$$

Corroborant les modules élastiques, il dévoile le profil intrinsèque de chaque matériau. Une valeur nulle reflète l'isotropie parfaite, tandis qu'un indice unitaire témoigne d'une anisotropie maximale. Entre ces bornes, A^u dévoile le comportement complexe des propriétés mécaniques, thermiques ou électriques. Au-delà de sa signification physique, cet outil conceptuel revêt une importance pratique majeure. Il éclaire la conception de structures orientées, le design de matériaux composites ou l'ingénierie prédictive de performances directionnelles.

I.10. Phénomènes optiques dans les matériaux semi-conducteurs.

I.10.1. La fonction diélectrique

La permittivité diélectrique $\varepsilon(\omega)$ décrit la réponse polarisable d'un matériau à un champ électromagnétique oscillant de pulsation ω . Cette grandeur intrinsèque complexe, est donnée par la relation :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I.17})$$

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ rend compte de la capacité du milieu à se polariser et à emmagasiner l'énergie du champ électrique appliqué. Elle traduit la composante élastique du déplacement électronique. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ décrit les pertes énergétiques associées au processus d'absorption optique [78]. Ces dissipations intrinsèques convertissent l'énergie lumineuse en divers modes vibrationnels ou thermiques. L'analyse de la dépendance fréquentielle du tenseur de permittivité diélectrique apporte ainsi un éclairage crucial sur la structure électronique du matériau investigué ainsi que sur ses propriétés optiques. Son accessibilité tant expérimentale que théorique en fait une sonde de choix pour la caractérisation fine des matériaux.

I.10.2. Coefficient d'absorption

L'absorption décrit le processus par lequel un matériau absorbe une partie de l'énergie transportée par un rayonnement électromagnétique incident, lorsqu'elle le traverse. Certaines longueurs d'onde spécifiques sont assimilées et converties soit sous forme thermique par échauffement, soit en excitant électroniquement le matériau. Ce phénomène dépend des propriétés intrinsèques du matériau et de la longueur d'onde. D'autres systèmes peuvent

s'avérer hautement absorbants à certaines fréquences, tout en étant transparents ou réfléchissants à d'autres. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est exprimé via l'équation (I.18) [79]. Celui-ci caractérise la décroissance de l'intensité du rayonnement électromagnétique sur une unité de distance dans le matériau le plus proche.

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{I.18})$$

L'interaction lumière-matière, à la base de tout processus optique, revêt une complexité corrélée à la structure électronique du milieu considéré. L'absorption résultante dépend également de la longueur d'onde du rayonnement incident ainsi que d'autres paramètres intrinsèques et extrinsèques tels que la température ou la pression. Diverses techniques expérimentales ou théoriques permettent de sonder cette absorption optique aux échelles microscopiques. La spectroscopie UV-visible analyse l'atténuation d'un faisceau large bande traversant l'échantillon. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) cartographie les signatures vibrationnelles spécifiques en fonction de la longueur d'onde. Enfin, les méthodes computationnelles prédisent le comportement optique via la résolution des équations de Maxwell dans la matière condensée.

I.10.3. L'indice de réfraction

La notion de réfraction constitue un pilier fondamental au sein du domaine de l'optique, où le trajet de propagation lumineuse se trouve défléchi à l'occasion de son passage d'un milieu à un autre. Cette occurrence découle de la disparité entre les vitesses de la lumière dans les deux milieux concernés et joue un rôle essentiel au sein de divers champs d'étude, notamment l'optique géométrique, l'imagerie médicale et l'astronomie. L'indice de réfraction, représenté par le symbole $n(\omega)$ [79], se définit comme le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide (c) et la vitesse de la lumière dans le matériau (v), s'exprimant ainsi :

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{I.19})$$

L'indice de réfraction statique $n(\omega=0)$ gouverne la réfraction de la lumière dans un matériau. Il est relié par $n^2 = \varepsilon_1(0)$ à la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$. Un indice élevé ralentit fortement la vitesse de propagation des photons ; à l'inverse, celui-ci est accéléré si n est faible. La composante imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ est quant à elle associée à l'indice d'extinction $k(\omega)$ ainsi qu'à l'absorption de l'énergie transportée par le rayonnement lumineux. En effet, $k(\omega)$ traduit directement la décroissance de l'intensité lumineuse lors de la traversée du matériau considéré. L'analyse conjointe du coefficient d'absorption, de l'indice de réfraction statique et de la vitesse de groupe permettrait de

quantifier l'impact relatif des phénomènes de diffusion et d'absorption sur la propagation des ondes électromagnétiques.

I.11. Conclusion

Les pérovskites constituent une classe fascinante de matériaux semi-conducteurs définis par une structure cristalline de type pérovskite. Celle-ci consiste en un réseau tridimensionnel d'octaèdres métal-halogènes, avec un cation organique comblant les interstices. Différentes distorsions de la maille cubique idéale sont rencontrées, comme les arrangements des structures tétragonale, orthorhombique ou hexagonale. La géométrie influe sur la répartition des niveaux d'énergie et sur les propriétés optiques et électroniques résultantes. Plusieurs applications prometteuses ont déjà été démontrées dans des domaines variés ; cellules solaires, diodes électroluminescentes pour l'éclairage, capteurs photosensibles, catalyse de conversion de l'énergie solaire en carburants chimiques, transistors, diodes.

Des efforts continus dans ce domaine passionnant mèneront certainement à l'expansion de ce champ d'action, ouvrant la voie à l'émergence de nouvelles fonctionnalités améliorées au sein de technologies clés pour la transition énergétique et l'électronique de demain.

Références

- [1] SAMPAIO, Priscila Gonçalves Vasconcelos et GONZÁLEZ, Mario Orestes Aguirre. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 74, p. 590-601.
- [2] IRENA (2023), Renewable capacity statistics 2023, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- [3] TU, Yongguang, WU, Jiang, XU, Guoning, et al. Perovskite solar cells for space applications: progress and challenges. *Advanced Materials*, 2021, vol. 33, no 21, p. 2006545.
- [4] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [5] Tilley, Richard JD. "The ABX₃ Perovskite Structure." *Perovskites*; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK (2016) 1-41.
- [6] Marc, D. G. and McHenry, M. E., "Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry". Cambridge University Press, Cambridge, England, (2007) 671.
- [7] Bowman, H. L. On the structure of Perovskite from the Burgumer Alp, Pfitschthal, Tyrol. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, 15 (69) (1908)156-176
- [8] Lombardo, E. A. and Ulla, M. A . *Research on Chemical Intermediates*, 24 (5) (1998) 581–592.
- [9] Yang, W., Salim, J., Li, S., Sun, C., Chen L., Goodenough J.B. and Kim Y. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 18902.
- [10] Robert, R., Bocher, L., Sipos, B., Döbeli, M. and Weidenkaff, A. *Progress in solid state chemistry*, 35 (2007) 447–455.
- [11] Raveau, B. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (12) (2005)1965–1969.
- [12] Kim, Y. I. and Woodward, P. M. *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 2798–2807.
- [13] Torardi, C. C., Subramanian, M. A., Calabrese, J. C. et al. *Science*, 240 (4852) (1988) 631-4.
- [14] Raveau, B., Martin, C. and Maignan, A. *Journal of Alloys and Compounds*, 277 (1998) 461– 467.
- [15] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, and M. Driz, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, no. 1, pp. 185–191, (2005).
- [16] D. C. Arnold, K. S. Knight, F. D. Morrison, and P. Lightfoot, *Physical Review Letters*,

- vol. 102, no. 2, Article ID 027602, (2009).
- [17] R. V. Shpanchenko, V. V. Chernaya, A. A. Tsirlin et al., *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 17, pp. 3267–3273, (2004).
- [18] J. Frantti, Y. Fujioka, J. Zhang et al. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 113, No. 23, (2009).
- [19] Tetsuya Tohei, Hiroki Moriwake, Hidenobu Murata, Akihide Kuwabara, Ryo Hashimoto, Tomoyuki Yamamoto, and Isao Tanaka *Phys. Rev. B* 79, 144125 –(2009).
- [20] Jana, L., Petra, S. and Trojan, M. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. (2008) 3, 823–827.
- [21] Juan-Pablo Correa-Baena, Michael Saliba, Tonio Buonassisi, Michael Grätzel, Antonio Abate, Wolfgang Tress and Anders Hagfeldt. *Science* Vol 358, Issue 6364 , pp. 739-744 (2017).
- [22] Lin, K.; Xing, J.; Quan, L. N.; de Arquer, F. P. G.; Gong, X.; Lu, J.; Xie, L.; Zhao, W.; Zhang, D.; Yan, C.; et al. Perovskite LightEmitting Diodes with External Quantum Efficiency Exceeding 20 Per Cent. *Nature*, 562, (2018) 245–248.
- [23] Akkerman, Q. A.; Raino, G.; Kovalenko, M. V.; Manna, L. Genesis, Challenges and Opportunities for Colloidal Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Nat. Mater*, 17, 394–405. (2018).
- [24] Mitchell, R. H.; Welch, M. D.; Chakhmouradian, A. R. Nomenclature of the Perovskite Supergroup: A Hierarchical System of Classification Based on Crystal Structure and Composition. *Mineral. Mag.* 2017, 81, 411–461.
- [25] Bayrammurad Saparov and David B. Mitzi. "Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design". *Chem. Rev.* (2016), 116, 4558-4596.
- [26] Y. Mao, J. Parsons J. S. McCloy, *Nanoscale* 5, 4720-4728 (2013).
- [27] M.-H. Zhao, W. Wang, Y. Han, X. Xu, Z. Sheng, Y. Wang, M. Wu, C. P. Grams, J. Hemberger, D. Walker, M. Greenblatt M.-R. Li, . *Inorganic Chemistry* 58, 1599-1606 (2019).
- [28][28] S. V. Krivovichev, “Minerals with antiperovskite structure: a review,” *Zeitschrift fur Kristallographie*, vol. 223, no. 1-2, pp. 109– 113,(2008).
- [29] M. Sieberer, P. Mohn, and J. Redinger. *Physical Review B*, vol. 75, no. 2, (2007).
- [30] Y. Sun, C. Wang, Q. Huang et al. *Inorganic Chemistry*, vol. 51, no. 13, pp. 7232–7236, 2012.
- [31] C. M. I. Okoye. *Materials Science and Engineering B*, vol. 130, no. 1–3, pp. 101–107, (2006).

- [32] S. V. Ovsyannikov and V. V. Shchennikov. *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 635–647, (2010).
- [33] M. B. Ricoult, L. A. Moore, C. M. Smith, and T. P. S. Clair, US (2014).
- [34] K. Kamishima, T. Goto, H. Nakagawa et al. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 63, no. 2, Article ID 024426, 2001.
- [35] Y. Sun, C. Wang, L. Chu, Y. Wen, M. Nie, and F. Liu. *Scripta Materialia*, vol. 62, no. 9, pp. 686–689, (2010).
- [36] K. Asano, K. Koyama, and K. Takenaka. *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 16, Article ID 161909, (2008).
- [37] Goodenough, J.B., Longo, J.M. and Hellwege, K.H. *Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related Compounds* (Ed), Landolt-Bornstein Tabellen, New Series III 4a, Springer-Verlag, Berlin, 126. (1970)
- [38] V.M. Goldshmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elementen VII, VIII* (1927/1928).
- [39] V.M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* 14 (1926) 477-485.
- [40] Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, A. K. *Solid-State Principles Applied to Organic/Inorganic Perovskites: New Tricks for an Old Dog*. *Chem. Sci* 5, 4712-4715. 2014
- [41] Stoumpos, C. C.; Kanatzidis, M. G. *The Renaissance of Halide Perovskites and their Evolution as Emerging Semiconductors*. *Acc. Chem. Res.* (2015).
- [42] [42] Travis, W., Glover E. N. K., Bronstein, H., Scanlon D. O. and Palgrave, R. *Chemical Science*, 7 (2016) 4548.
- [43] [43] Mitzi, D. B. Ed. by K. D. Karlin, John Wiley & Sons Inc, New York, 48 (1999) 1–121.
- [44] [44] Bhalla, A. S., Guo R. and Roy, R. *Materials Research Innovations*, 4 (2000) 3-26.
- [45] B.G. Hyde et S. Anderson. Wiley Interscience Ed. (1989).
- [46] A. M. Glazer, *Acta Crystallographica Section B* 28, 3384 (1972).
- [47] M. W. Lufaso and P. M. Woodward, *Acta Crystallographica Section B* 57, 725 (2001).
- [48] Y Liao - *An Online Book*, (2006).
- [49] E. Salje, *Ferroelectrics*, 1990, Vol. 104, pp. 111-120.
- [50] Goodenough, J.B. *Magnetism and the Chemical Bond*. Interscience Monographs on Chemistry, Vol. I, John Wiley, New York (1963) 1-385.
- [51] Toshio Ono "Phase Transitions in Plusieurs ABX₃-type Triangular Antiferromagnets",

1999. National Diet Library Digital Collections <https://dl.ndl.go.jp/pid/3176784>.
- [52] Data retrieved from the Materials Project for SrCuF₄ (mp-12265) from database version v2022.10.28.
- [53] J.B. Goodenough et J.Longo, Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds, Landolt et Borstein III/4a. Springer et Verlag (1970).
- [54] RS Roth, SJ Schneider. J Res Natl Bur Stand A Phys Chem. . A65 (1961).345–374.
- [55] A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, J. L. Garcia-Munoz, and M. T. Fernandez-Diaz. Magnetic structure evolution of NdMnO₃ derived from neutron diffraction data. Journal of Physics-Condensed Matter, 12(7):1361–1376,(2000).
- [56] J. L. Garcia-Munoz, J. Rodriguezcarvajal, P. Lacorre, and J. B. Torrance. Physical Review B-Condensed Matter, 46(8):4414–4425, (1992).
- [57] L. Vasylechko, L. Akselrud, W. Morgenroth, U. Bismayer, A. Matkovskii, and D. Savytskii.. Journal of Alloys and Compounds, 297(1-2):46–52,(2000).
- [58] Tangra, A.K., Sharma, M., Zainudeen, U.L. et al. Investigation of Inorganic electron–hole transport material for high efficiency, stable and low-cost perovskite solar cell. J Mater Sci: Mater Electron 31, 13657–13666 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03923-5>.
- [59] Kim, Y. C., Kim, D. H., & Kim, J. H. (2022). Perovskite-Based Gamma-Ray Detectors: Recent Advances and Challenges. ACS Energy Letters, 7(4), 1066-1085.
- [60] Li, X., Zhang, Y., & Mitzi, D. B. (2021). Perovskite Halide Semiconductors for Gamma-Ray Detection. Advanced Materials, 33(4), 2003057.
- [61] LIU, Fangze, WU, Rong, WEI, Jing, et al. Recent progress in halide perovskite radiation detectors for gamma-ray spectroscopy. ACS Energy Letters, 2022, vol. 7, no 3, p. 1066-1085.
- [62] LIU, Xiao-Ke, XU, Weidong, BAI, Sai, et al. Metal halide perovskites for light-emitting diodes. Nature Materials, 2021, vol. 20, no 1, p. 10-21.
- [63] ZHAO, Baodan, LIAN, Yaxiao, CUI, Linsong, *et al.* Efficient light-emitting diodes from mixed-dimensional perovskites on a fluoride interface. *Nature Electronics*, 2020, vol. 3, no 11, p. 704-710.].
- [64] ZHANG, Lei, MIAO, Juhong, LI, Jingfa, et al. Halide perovskite materials for energy storage applications. Advanced Functional Materials, 2020, vol. 30, no 40, p. 2003653.
- [65] XIN, Li, TAIYANG, Zhang, TIAN, Wang, et al. Recent Progress of Photocatalysis Based on Metal Halide Perovskites [J]. Acta Chimica Sinica, 2019, vol. 77, no 11, p.

- 1075-1088.
- [66] J.S. Wang, S.Y. Wang, Z.Y. Ren, H. Jiang, M. Zhu, X.R. Wang, X.M Shen and H.H. Song, *Physica C* 386 (2003) 431-437.
- [67] R.M. Stephan, R. Nicolisky, M.A. Neves, A.C. Ferreira, R. de Andrade Jr., M.A. Cruz Moreira, M.A. Rosário and O.J. Machado, *Physica C* 408-410 (2004) 932-934.
- [68] W. Benstaali, « Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition », thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de MOSTAGANEM (2014).
- [69] KASAP, Safa O. *Electronic materials and Devices*. McGraw-Hill New York, 2006.
- [70] HOSFORD, William F. *Solid mechanics*. Cambridge University Press, 2010.
- [71] ALLEN, David H. *Introduction to the mechanics of deformable solids: bars and beams*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [72] HIBBELER, Russell Charles. *Mechanics of materials*. MacMillan Publishing Company, 1994.
- [73] ADACHI, S. *Physical Properties of III-V Semiconducting Compounds: InP, InAs, GaAs, GaP, InGaAs, and InGaAsP*, Wiley-Interscience, New York, 1992; *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, Ltd. 2005.
- [74] TIJSSELING, Arris S. et ANDERSON, Alexander. Thomas Young's research on fluid transients: 200 years on. 2008.
- [75] L. Bing, L. R. Feng, Y. Yong, and Y. X. Dong, *Chinese Phys. B*. 19(7), 076201 (2010).
- [76] ENGIN, Deligoz, KEMAL, Colakoglu, et OZTEKIN, Ciftci Yasemin. Ab initio study on hypothetical silver nitride. *Chinese Physics Letters*, 2008, vol. 25, no 6, p. 2154.
- [77] RAVINDRAN, P., FAST, Lars, KORZHAVYI, P. A., *et al.* Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi₂. *Journal of Applied Physics*, 1998, vol. 84, no 9, p. 4891-4904.
- [78] Wooten F 2013 *Optical properties of solids* (New York: Academic Press) 272.
- [79] Maabed S, Halit M, Bouhemadou A, Benmakhlouf A and Bouchenafa M 2019 *J. Alloys Compd.* 804 128.

Chapitre II

Exploration des fondements théoriques des calculs de structure électronique.

II.1. Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dès son émergence dans les années 1960, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) marqua une rupture conceptuelle majeure. En substituant la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, elle proposa une perspective inédite sur la complexité des systèmes quantiques. Reposant sur l'astucieux postulat de Hohenberg-Kohn, ce changement de paradigme simplifia élégamment le problème à N corps en un modèle auto-cohérent d'électrons indépendants. Cette élégante résolution ouvrit les portes de l'équation de Schrödinger et révolutionna l'étude microscopique de la matière. Toutefois, cette avancée majeure comportait des subtilités insoupçonnées. Si la DFT a connu un essor fulgurant grâce à ses approximations fonctionnelles, la compréhension des termes d'échange et de corrélation demeure une énigme fascinante. Avec le temps, il est apparu clairement que le choix de la fonctionnelle conditionne radicalement les résultats et révèle notre connaissance encore imparfaite de la physique quantique.

Ainsi, chaque développement méthodologique de la DFT convie-t-il à interroger de manière profonde notre perception de la nature elle-même. Théorie ouverte en constante remise en question, elle reste une source intarissable d'exploration conceptuelle des fondements mêmes de la matière.

II.2. Équation de Schrödinger

Les modes vibrationnels et d'autres observables décrivent la structure électronique des systèmes étudiés contenant "N électrons de masse m_e et N_n noyaux de masse M_n et de position α ". La mécanique classique se révèle encore insuffisante à cet égard, exigeant ainsi l'adoption de la mécanique quantique, fondée sur l'analyse de l'équation de Schrödinger donnée par la relation :

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

En fait, la simplicité de cette formulation cache plusieurs problèmes insolubles, puisque plusieurs approximations ont été développées pour ce fait. Nous en détaillons quelques-unes dans les paragraphes suivants, notamment celles que nous utilisons, issues de DFT.

En général, nous essayons de simuler un système quantique composé de N_n noyaux (situés en R_α , de charge Z_n et de masse M_n), et d'électrons N (situés en r_i) dans l'interaction coulombienne. L'état fondamental d'un système quantique est déterminé en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (\text{II. 2})$$

Où la fonction d'onde est associée au niveau d'énergie E et \hat{H} représente l'opérateur Hamiltonien du système $\{N_n \text{ noyaux} + N \text{ électrons}\}$, sa forme est :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{II. 3})$$

\hat{T} et \hat{V} sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et à l'énergie potentielle. Plus précisément, si le système est composé de N électrons et N_n noyaux, nous exprimons ces opérateurs sous la forme d'une somme d'opérateurs. L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) est le résultat de la présence de forces électrostatiques de répulsion ou d'attraction qui dépendent de la charge des particules (ions, électrons). Les opérateurs de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle du système s'écrivent sous la forme suivante :

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_n \quad (\text{II. 4})$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (\text{II. 5})$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) \quad (\text{II. 6})$$

L'énergie cinétique des noyaux

$$\hat{T}_n = - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \left(\frac{\hbar^2}{2M_n} \Delta_\alpha \right) \quad (\text{II. 7})$$

un opérateur noté \hat{V}_e qui s'applique aux paires d'électrons

$$\hat{V}_e = \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \hat{V}_{ij} \quad (\text{II. 8})$$

j : étant un autre indice parcourant tous les électrons du système, un opérateur noté \hat{V}_n qui s'applique aux paires de noyaux.

$$\hat{V}_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{\beta=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{V}_{\alpha\beta} \quad (\text{II. 9})$$

α étant un autre indice parcourant tous les noyaux du système et Z_α, Z_β sont les charges des noyaux α et β , respectivement.

L'énergie d'attraction noyaux-électrons :

$$\hat{V}_{e-n} = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} = - \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{V}_{\alpha\beta} \quad (\text{II. 10})$$

II.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'équation de Schrödinger décrivant un système moléculaire complet comprenant noyaux et électrons est extrêmement complexe à résoudre analytiquement ou numériquement en raison du très grand nombre de degrés de liberté impliqués. Une première approximation fondamentale, l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer [1], consiste à découpler les mouvements nucléaires et électroniques en se basant sur leur différence d'échelle de temps intrinsèque. Du fait de leur masse bien plus élevée, les noyaux bougent bien plus lentement que les électrons. On peut ainsi considérer les noyaux comme des charges fixes générant un potentiel effectif dans lequel se meuvent les électrons.

Formellement, cela revient à négliger dans l'Hamiltonien moléculaire total les termes cinétiques des noyaux et de couplage noyau-électron. On obtient alors un Hamiltonien électronique effectif paramétré par les positions nucléaires. La résolution de l'équation de Schrödinger électronique pour différentes configurations nucléaires permet ainsi de reconstruire les surfaces d'énergie potentielle gouvernant en retour le mouvement des noyaux via l'approximation de la masse réduite. L'équation de Schrödinger est donnée comme :

$$-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \psi + \frac{1}{2} \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \psi - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} \psi + E_{Madelung} = E\psi \quad (\text{II. 11})$$

Où $E_{Madelung}$ est le terme d'énergie constante provenant des interactions ion-ion. L'équation (II.11) ne peut pas être résolue exactement en raison de la nature interactive des électrons. Le prochain niveau d'approximation est l'approximation de la particule indépendante ou la construction de ce potentiel à un corps à partir de la force à deux corps en utilisant le principe variationnel.

II.2.2. L'approximation de Hartree-Fock

L'approche de la fonction d'onde est basée sur l'hypothèse que chaque électron peut être représenté par la fonction d'onde propre, qui est juste une fonction des coordonnées électroniques individuelles. Cette approximation est appelée approximation électronique indépendante. Cela signifie que l'hamiltonien pour chaque électron ressemblera à :

$$\hat{H}_i = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} \psi + v_i(|r_i|) \quad (\text{II. 12})$$

Le premier terme décrit l'énergie cinétique de l'électron i , tandis que le second terme exprime l'interaction coulombienne de cet électron avec les autres ions, et le 3^{ème} terme représente l'interaction moyenne de potentiel effective ressentie par le $i^{\text{ème}}$ électron due à tous

les autres électrons du système. La fonction d'onde totale du système dans cette approximation est le produit de toutes les fonctions d'onde de chaque particule.

$$\psi^{HF}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2)\Phi_3(r_3)\dots\Phi_N(r_N) \quad (\text{II. 13})$$

L'approximation de *Hartree-Fock* a été développée pour la première fois par Hartree en 1928 [2] pour décrire de façon plus précise la structure électronique des atomes, en tenant compte de l'interaction électrostatique à deux corps (électrons). En 1930 [3,4] Fock a inclus les effets de Pauli par l'antisymétrisation de la fonction d'onde de Hartree. Mais toutefois confinés dans un potentiel moyen généré par l'ensemble du système.

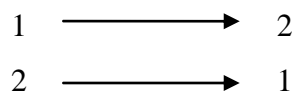
En introduisant une propriété d'antisymétrie dans la construction de plusieurs fonctions d'onde de corps à partir d'un certain nombre de N de fonctions d'onde à une seule particule sous la forme d'un déterminant de Slater ;

$$\psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \dots & \phi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II. 14})$$

ψ^{HF} représente le déterminant de Slater ou la fonction d'onde antisymétrique de Fock. Maintenant, nous pouvons trouver l'antisymétrie en utilisant le principe variationnel. Pour cela, considérons la fonction d'onde à deux électrons pour vérifier le principe d'exclusion de Pauli et la propriété d'antisymétrie :

$$\psi^{HF}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)] \quad (\text{II. 15})$$

Maintenant, pour vérifier la propriété antisymétrique, échangez les étiquettes d'électrons comme :



$$\psi^{HF}(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) \\ \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_2)\phi_2(r_1) - \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)] \quad (\text{II. 16})$$

Les deux dernières équations montrent que

$$\psi^{HF}(1,2) = -\psi^{HF}(2,1) \quad (\text{II. 17})$$

Au niveau quantique, le comportement des fermions apparentés fait intervenir des notions d'indiscernabilité et d'intrication qui altèrent notre perception classique des systèmes. L'approche Hartree-Fock propose de dépasser cet obstacle en décrivant de façon approchée l'état fondamental polyélectronique au moyen d'une fonction multidéterminante. Chaque déterminant représente une configuration électronique spécifique où les particules occupent des orbitales moléculaires définies par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. La

résolution variationnelle de l'équation de Schrödinger sur cette base permet de déterminer les coefficients optimaux des déterminants mimant la densité électronique réelle. Cependant, la corrélation instantanée, où la position d'un électron influence celle des autres de façon non négligeable, n'est pas reproduite. Des méthodes post-Hartree-Fock ont donc été développées pour introduire graduellement ces effets quantiques d'appariement au travers de déterminants excités.

II.2.3. Principe variationnel

Le système à N corps est décrit par l'équation de Schrödinger

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (\text{II. 18})$$

Le principe variationnel de Ritz stipule qu'il existe une équivalence entre la résolution de l'équation de Schrödinger ci-dessus et la minimisation de la fonctionnelle énergie. La résolution de cette équation équivaut à l'extrémisation de la fonctionnelle.

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{II. 19})$$

C'est-à-dire :

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \Leftrightarrow \delta E[\psi] = 0 \quad (\text{II. 20})$$

Autrement dit, toute fonction d'onde de norme non nulle qui rend extrémale $E[\psi]$ est fonction propre de \hat{H} avec E pour valeur propre, et réciproquement.

II.2.3.1. Principe variationnel approché

Les deux propositions équivalentes posent des défis pratiques, notamment lors d'applications exactes, en particulier pour des systèmes à N particules où l'examen exhaustif des états physiques est complexe. Ainsi, en pratique, une limitation aux états d'essai mathématiquement plus simples est adoptée dans l'approche variationnelle. Si la solution véritable n'est pas incluse dans ces états d'essai, l'extrémum résultant n'est qu'une approximation, non un état propre exact. La méthode de Hartree-Fock repose sur une version approximative de l'approche variationnelle, en se restreignant aux déterminants de Slater, un sous-ensemble de l'espace de Hilbert.

Malheureusement, l'addition de deux déterminants de Slater ne conduit pas généralement à un autre déterminant de Slater. Cette non-linéarité rompt avec la linéarité du problème. Une méthode variationnelle approximative, restreinte à un sous-ensemble de l'espace variationnel, est appropriée pour trouver l'état fondamental exact avec une énergie E_0 , comme cela peut être démontré pour tout état d'essai :

$$E[\psi] \geq E_0 \quad (\text{II. 21})$$

Une autre façon d'exprimer la théorie de Hartree-Fock est fondée sur la considération du fait que l'énergie de l'état fondamental est approchée par une fonctionnelle de la matrice densité à un corps. Cette base $|\phi_i\rangle$ des états propres de la densité (base canonique) forme une base d'états propres pour l'hamiltonien HF . Les états propres du projecteur ρ sont des états occupés (de valeur propre 1), et des états inoccupés (de valeur propre 0), on aura le système d'équations suivant.

$$\hat{h} |\phi_i\rangle = e_i |\phi_i\rangle \quad (\text{II. 22})$$

En pratique, on ne va pas résoudre l'équation de Schrödinger (II. 2) mais plutôt des équations de Schrödinger pour des fonctions d'onde individuelles. Ces équations ne sont pas linéaires car \hat{h} dépend de $\hat{\rho}$, la résolution se fait numériquement de façon itérative. On choisit un potentiel de départ pour calculer des vecteurs propres. Ceux-ci permettent de calculer le champ moyen HF correspondant à l'interaction effective. Ce nouveau champ fournit un autre ensemble de vecteurs propres pour construire un autre champ HF... et ainsi de suite jusqu'à convergence (de l'énergie totale par exemple). La méthode de Hartree-Fock donne d'assez bonnes valeurs d'énergie atomique, au moins pour l'état fondamental. La différence entre l'énergie exacte et l'énergie Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation :

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (\text{II. 23})$$

Le terme de l'énergie de corrélation électronique peut être calculé d'une manière efficace par les méthodes DFT .

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Simultanément au développement de la méthode HF, Thomas et Fermi ont suggéré une autre façon de traiter de nombreux systèmes électroniques en considérant la densité électronique complète comme une variable de base des nombreux systèmes électroniques, ignorant les détails spécifiques des électrons individuels. Bien que l'approximation de Thomas-Fermi n'ait pas survécu en raison d'un traitement insuffisant de l'énergie cinétique ainsi que des termes de corrélation et d'échange, dans le même esprit, après quelques décennies, en 1964, Hohenberg et Kohn ont proposé la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [5] pour traiter plus efficacement les nombreux systèmes électroniques en considérant la densité électronique de l'état fondamental comme la variable de l'équation de Schrödinger à N-corps au lieu de la fonction d'onde électronique en ignorant d'autres détails spécifiques. La densité électronique à l'état fondamental est définie comme suit :

$$\rho(r) = \int \psi^*(r, r_2, r_3, \dots, r_N) \psi(r, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_2 dr_3 dr_N \quad (\text{II. 24})$$

Où $\psi(r, r_2, r_3 \dots, r_N)$ est la fonction d'onde à N électrons. On a ainsi réduit les degrés de liberté du problème de 3N variables à 3 variables.

L'énergie E de l'état fondamental d'un système à N électrons en interaction s'écrit :

$$E = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{U}_{ee} | \psi \rangle \quad (\text{II. 25})$$

\hat{T}_e est le terme cinétique à un électron, fonctionnelle de la densité :

$$T_e[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \int [\nabla_r^2 \rho(r, r')] dr \quad (\text{II. 26})$$

V_{en} est le potentiel d'interaction électron-noyau :

$$V_{en} = \sum_{i=1}^p \rho(r) v_i(r - R_i) dr \quad (\text{II. 27})$$

\hat{U}_{ee} est l'énergie d'interaction électron-électron, de forme inconnue.

Les théorèmes HK indiquent essentiellement ce que l'on peut calculer en utilisant la densité électronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg-Kohn (HK)

II.3.1. Le 1^{er} théorème de *Hohenberg-Kohn* (HK)

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn établit une correspondance biunivoque entre le potentiel externe V_{en} créée par les électrons d'un système et leur densité électronique à l'état fondamental $\rho(r)$. Une conséquence majeure est que toute observable physique, notée \hat{O} , peut s'exprimer comme une fonctionnelle unique de cette densité fondamentale. Autrement dit, la connaissance de la densité fondamentale ρ_0 détermine entièrement et de manière unique les propriétés électroniques du système. ce qui signifie que :

$$E = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle \geq O[\rho_0] \quad (\text{II. 28})$$

Considérons deux systèmes soumis à des potentiels externes différents $V_1(r)$ et $V_2(r)$ mais de même densité électronique fondamentale $\rho(r)$. Leurs fonctions d'onde fondamentales respectives ψ_1 et ψ_2 conduisent à des énergies E_1 et E_2 .

$$E_1 = \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle \quad (\text{II. 29})$$

$$E_2 = \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle \quad (\text{II. 30})$$

D'après le principe variationnel,

$$E_1 = \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle \quad (\text{II. 31})$$

$$E_1 < \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \psi_1 \rangle \quad (\text{II. 32})$$

Maintenant $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$

Avec

$$E_1 < \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_1 | V_1(r) - V_2(r) | \psi_2 \rangle \quad (\text{II. 33})$$

$$E_1 < E_2 + \int [V_1(r) - V_2(r)] \rho(r) dr \quad (\text{II. 34})$$

Comme le potentiel est un opérateur multiplicatif, nous pouvons inverser cette situation de la manière suivante :

$$E_2 < E_1 + \int [V_2(r) - V_1(r)] \rho(r) dr \quad (\text{II. 35})$$

En combinant les deux dernières relations que nous obtenons, $E_1 + E_2 > E_2 + E_1$ ce qui n'est pas possible. Par conséquent, notre hypothèse de départ était fautive, ce qui signifie que deux potentiels externes différents ne peuvent pas provenir de la même densité électronique. La fonction d'onde ainsi que l'énergie sont donc une fonction unique de la densité électronique de l'état fondamental.

II.3.2. Le 2^{ème} théorème de HK et l'équation de Kohn-Sham

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn établit le principe variationnel sur la densité électronique. Pour un potentiel externe donné, l'énergie totale du système s'exprime comme une fonctionnelle de la densité $E_{Tot}[\rho]$. Le minimum global de cette fonctionnelle énergie-densité est atteint si et seulement si ρ est égale à la densité exacte de l'état fondamental ρ_0 .

$$E_{Tot}[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T} + \hat{U} | \psi[\rho] \rangle + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{II. 36})$$

Formellement, pour une densité d'essai ρ :

$$E_{Tot}[\rho] > E_{Tot}[\rho_0] \quad (\text{II. 37})$$

$E_{Tot}[\rho_0]$: est l'énergie de l'état fondamental.

Ainsi, le problème quantique à N-corps initial est réduit à la minimisation d'une fonctionnelle de la densité sous contrainte que ρ intègre au nombre total d'électrons. Cette formulation ouvre la voie à la résolution numérique des équations Kohn-Sham. Par ailleurs, à la différence de la méthode Hartree-Fock basée sur la fonction d'onde, la DFT fournit directement la densité de l'état fondamental comme observable physique clé pour analyser les propriétés électroniques des matériaux.

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{II. 38})$$

En appliquant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, on parvient à :

$$\delta E[\rho] - \mu \left(\int \rho(r) dr - N \right) = 0 \quad (\text{II. 39})$$

Donc,

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{II. 40})$$

On trouve

$$\mu = V_{ext}(r) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{II. 41})$$

Où F est la fonction universelle de densité applicable à tout système et ne dépend pas du potentiel externe.

L'approche de Kohn-Sham consiste à ramener le système d'électrons en interaction à un système fictif de particules indépendantes reproduisant la même densité électronique $\rho(r)$. On peut ainsi traiter une grande partie de l'énergie cinétique de manière quasi-exacte et reléguer les effets quantiques de corrélation et d'échange dans un terme correctif.

L'énergie cinétique s'écrit comme une fonctionnelle des orbitales à un électron Φ_i :

$$T[\rho] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{\infty} f_i \langle \Phi_i | \nabla^2 | \Phi_i \rangle \quad (\text{II. 42})$$

Où f_i sont les nombres d'occupation. Ces orbitales Kohn-Sham permettent de reconstruire la densité électronique totale :

$$\rho(r) = \sum_i^N f_i |\Phi_i^2(r)| \quad (\text{II. 43})$$

Le problème quantique à N corps se ramène alors à la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham reliant orbitales, densité et potentiel effectif. La fonction d'onde globale est finalement obtenue comme un déterminant de Slater construit à partir des Φ_i .

Cette reformulation par potentiel effectif et quasi-particules indépendantes transfère la complexité des interactions électroniques vers un terme d'échange-corrélation qui doit être approximé dans la pratique.

L'état propre peut être formulé sous la configuration d'un déterminant de Slater :

$$\Phi_r = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_N) \\ & \vdots & \ddots & \\ & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 44})$$

$$T[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{\infty} \langle \Phi_i | \nabla^2 | \Phi_i \rangle \quad (\text{II. 45})$$

Ainsi, $\Phi_i(r)$ représente les orbitales de la particule individuelle pour l'Hamiltonien.

$$\hat{H}_{ks} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_R(r) \quad (\text{II. 46})$$

L'équation aux valeurs propres donne:

$$\hat{H}_{ks}\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \quad (\text{II. 47})$$

l'opérateur hamiltonien de Kohn-Sham appliqué à l'orbitale moléculaire Φ_i donne l'énergie ε_i multipliée par cette orbitale. Cette équation auto-cohérente décrit de façon simplifiée le comportement électronique au travers d'orbitales et d'énergies électroniques, via un potentiel effectif.

$$v_R(r) = V_R(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) = V_{ks}(r) \quad (\text{II. 48})$$

L'énergie totale de Kohn-Sham est donnée par

$$E_{KS}[\rho] = V_R + T_R[\rho] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} dr dr' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II. 49})$$

Par conséquent, l'équation fictive des valeurs propres de Kohn-Sham sans interaction devient

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (\text{II. 50})$$

Le potentiel $V_{KS}(r)$ dépend de la densité. On doit résoudre cette équation par des méthodes itératives, avec une densité de départ $\rho(r)$.

En résolvant l'équation, on obtient Φ . On en déduit une nouvelle densité, qu'on réinjecte pour avoir un nouveau Φ . On répète jusqu'à convergence de la densité. Le potentiel d'échange-corrélation vient de la fonctionnelle :

$$V_{KS}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II. 51})$$

La densité est la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 52})$$

Trouver la meilleure forme pour l'échange-corrélation est difficile. Mais elle est incluse, contrairement à HF. Cela donne une vitesse comparable à HF.

En pratique, on utilise des approximations. La plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA). Elle considère une densité comme dans un gaz homogène, variant doucement. L'approximation LSDA rajoute le spin. Les méthodes GGA utilisent les dérivées de la densité. D'autres méthodes comme meta-GGA ou hybrides améliorent les résultats.

II.3.3 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) constitue la formulation la plus simple de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en cohérence avec l'approche de Kohn-Sham. Elle

considère le potentiel d'échange-corrélation E_{xc}^{LDA} comme dépendant localement de la densité électronique.

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr \quad (II. 53)$$

Où ε_{xc}^{hom} est la densité d'énergie d'échange-corrélation du gaz homogène de densité ρ . La LDA assimile le système à un gaz d'électrons localement homogène, dont la densité varie de façon progressive dans l'espace. L'énergie d'échange-corrélation est ainsi calculée par intégration de la densité énergétique d'un gaz uniforme.

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (II. 54)$$

La forme exacte de l'énergie d'échange pour un tel gaz a été déterminée analytiquement [6]. Quant à la corrélation, son expression reste inconnue : des simulations numériques ont permis d'en estimer l'allure puis de l'ajuster par des fonctions empiriques [7-10], appelées fonctionnelles LDA.

II.3.4. Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

Khon et *Sham* ont utilisé LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à LSDA, pour tenir en compte l'énergie d'échange et corrélation. Il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle pour les deux densités de spin : haut et bas, à savoir ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} qui désignent respectivement les densités d'électrons associés aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow)

$$E_{xc}^{LSDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] dr \quad (II. 55)$$

Avec

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)$$

$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)]$: est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bons résultats pour décrire les propriétés structurales, c-à-d qu'elle permet de déterminer les variations d'énergie avec la structure cristalline bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité des solides et de bonnes valeurs des constantes élastiques comme le module de compressibilité isotrope. Mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes.

Puisque dans les LDA et LSDA la variation de densité dans l'espace est ignorée, dans le prochain niveau d'amélioration la variation de gradient de densité sur la distribution spatiale est incorporée, et elle est communément connue sous le nom d'approximation généralisée de gradient (GGA) [11].

II.3.5. Approximation généralisée du gradient (GGA)

La fonctionnelle d'échange-corrélation dans l'approximation GGA dépend à la fois de la densité électronique locale $\rho(r)$, mais aussi de son gradient $\nabla\rho(r)$:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II. 56})$$

Il existe de nombreuses formes fonctionnelles possibles pour f . Celle développée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [12] est très répandue. De nombreuses autres formes de GGA sont disponibles dans la littérature [13-18]. Comparée à l'approximation de la densité locale (LDA), la GGA améliore la description de propriétés critiques comme l'énergie de liaison, la structure électronique ou les phases magnétiques. Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, les états à une particule sont développés sur une base de fonctions prédéfinies. On distingue deux grandes familles :

- (i) Les bases indépendantes de l'énergie comme la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [19] ou les ondes planes [20].
- (ii) Les bases dépendantes de l'énergie comme les méthodes de liaisons fortes [21], ou les ondes planes augmentées [22].

Le choix de la base et de la fonctionnelle d'échange-corrélation sont deux ingrédients essentiels pour la précision et l'efficacité des simulations DFT.

II. 3.6. Calcul auto-cohérent

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière itérative et numérique. On choisit une densité électronique initiale qui permet de calculer un ensemble de vecteurs propres. Un cycle auto-cohérent démarre et la matrice est recalculée, puis les équations résolues pour obtenir de nouvelles orbitales et une densité électronique ρ_{out} . Si celle-ci a changé de manière significative selon un critère de convergence, le processus recommence à l'étape initiale.

Une étape clé consiste à mélanger la densité initiale ρ_{in} et finale ρ_{out} à chaque cycle. Cette combinaison linéaire, contrôlée par un facteur de mélange α , stabilise la convergence en garantissant des résultats précis pour les propriétés électroniques recherchées. Le cycle itératif s'arrête lorsque la densité électronique varie peu entre deux itérations successives. Le diagramme est illustré dans la [figure II.1](#).

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.57})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α est le paramètre de mixage.

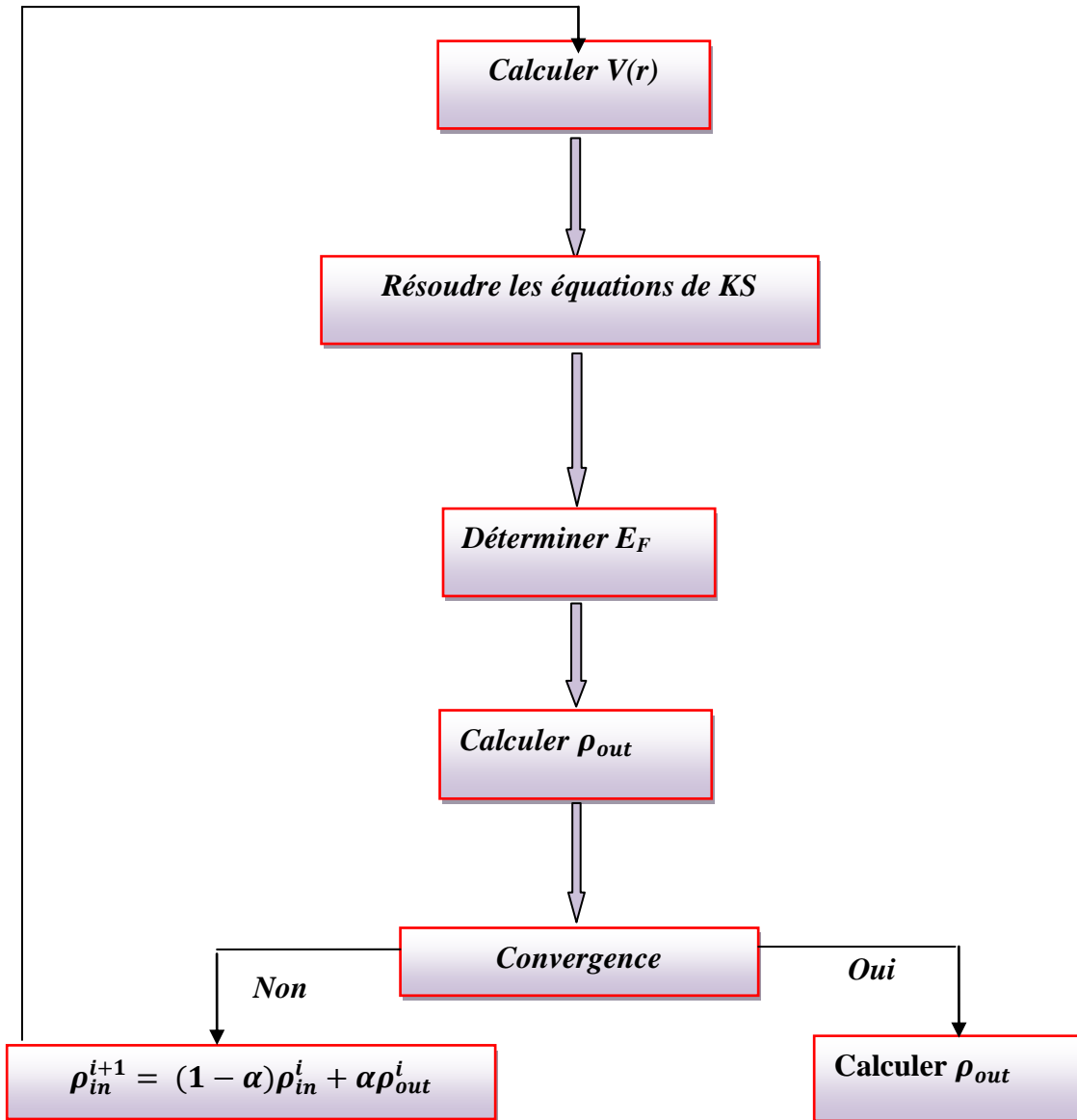


Figure II.1. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

II.4. La méthode de pseudo-potentiel et des ondes planes (PP-PW)

La théorie des pseudopotentiels a été initiée par Fermi en 1934 lors de ses investigations sur les états des couches minces. Par la suite, Hellman a développé une méthode pseudopotentielle pour évaluer les niveaux d'énergie des métaux alcalins. En 1950, cette théorie s'est rapidement étendue pour englober les calculs d'énergie et d'autres propriétés des semi-conducteurs.

L'idée fondamentale derrière un pseudopotentiel (PP) repose sur la substitution du potentiel coulombien résultant de l'interaction entre le noyau et les électrons du cœur par un potentiel ionique effectif qui agit sur les électrons de valence [23]. Cette approche du pseudopotentiel se construit en utilisant la transformée de Fourier d'un couplage d'ondes planes (PW) et du pseudopotentiel [24]. Les essais qui ont été effectués sur divers types de matériaux prouvent que cette méthode est extrêmement précise, efficace et raisonnablement rapide pour la simulation [25]. Cependant, l'augmentation de la taille des atomes d'une part et la localisation des orbitales (caractère induit chez les orbitaux d par exemple) rend les calculs de plus en plus coûteux [26].

II.4.1. Théorème de Bloch : conséquence de la périodicité du réseau de Bravais

En 1928, Felix Bloch [27] a abordé les implications de la symétrie des solides sur les calculs des fonctions d'onde. Pour résoudre le problème de l'équation d'un système à une seule particule sans interaction, qui nécessite le calcul d'une fonction d'onde pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système, Bloch a introduit un théorème permettant de surmonter cette difficulté. Ce théorème repose sur l'idée que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique peut être exprimée en utilisant un ensemble de bases d'ondes planes.

Bloch a proposé de décomposer la fonction d'onde électronique $\psi_i(\vec{r})$ en un produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et d'une fonction $u_i(\vec{r})$ qui possède la périodicité du réseau de Bravais. Cette approche a jeté les bases de la théorie de Bloch pour les électrons dans les solides, permettant ainsi d'expliquer les propriétés électroniques des matériaux cristallins en prenant en compte leur structure périodique.

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{II. 58})$$

Avec

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II. 59})$$

\vec{k} est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct. La fonction $u_i(\vec{r})$ est écrite sous forme

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G G_{iG} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II. 60})$$

\vec{G} est le vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi \cdot m$ (m entier)

Par suite, la fonction d'onde peut être mise sous forme.

$$\psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G G_{i,k+G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II. 61})$$

Dans la pratique, on ne peut pas travailler avec un ensemble de base infini, il faut limiter ce dernier. Cela est simple pour les ondes planes par la limitation de l'ensemble de vecteurs \vec{k} avec la condition $\vec{k} < \vec{k}_{max}$. Cette dernière, correspond à une sphère de rayon \vec{k}_{max} centrée à l'origine de l'espace réciproque et signifie que tous les vecteurs à l'intérieur de cette sphère sont inclus dans l'ensemble de base. Où l'énergie associée au vecteur \vec{k}_{max} est l'énergie de coupure (*cut-off energy*) telle que l'expression suivante :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 k_{max}^2}{2m_e} \quad (\text{II. 62})$$

II. 4.2. L'approximation du pseudo-potentiel

Dans le domaine de la physique des solides, il est largement reconnu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement aux liaisons chimiques et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Par conséquent, il est raisonnable d'approcher la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, formant ainsi des ions rigides. Cette approximation est dite « l'approximation du cœur gelé » [28].

Ainsi, il devient judicieux de substituer le véritable potentiel ionique du noyau par un « pseudo-potentiel » ionique effectif, auquel est associée une fonction d'onde adoucie dépourvue de nœuds. Pratiquement, l'objectif est de trouver un opérateur capable de reproduire les résultats (forme et énergie des orbitales) obtenus par un calcul précis dans lequel tous les électrons sont traités de manière explicite.

L'approximation du pseudo-potentiel se révèle hautement bénéfique dans les calculs théoriques de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne considérer de façon explicite que les électrons de valence. Cette approche mène à une économie substantielle en termes de ressources informatiques nécessaires pour la simulation [29]. Trois types distincts de pseudo-potentiels existent, chacun possédant ses avantages et inconvénients spécifiques.

- Les pseudopotentiels à norme conservée introduits par Humman et al [30].
- Les pseudopotentiels " dual-space Gaussien" introduits par Goedecker et al [31].
- Les pseudopotentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [32].

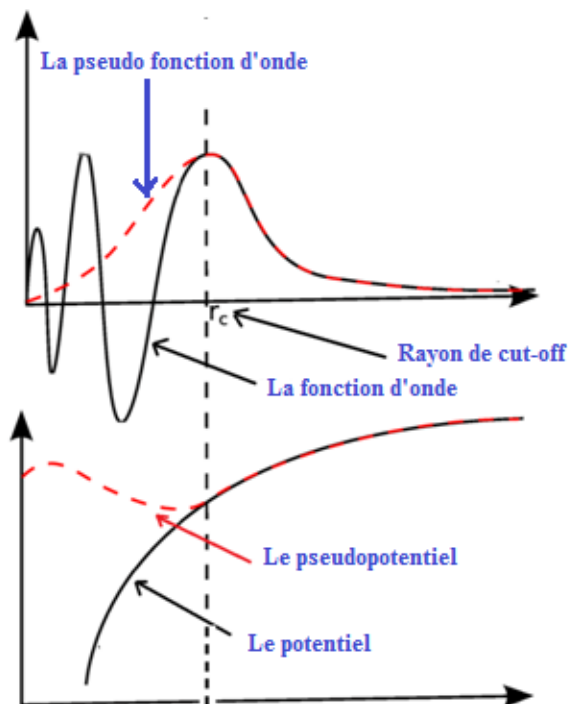


Figure II.2. Pseudopotential et pseudo-fonction d'onde avec leur potentiel de tous les électrons et leur fonction d'onde.

L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électrons soit réduit dans les calculs et par conséquent, le nombre des équations à résoudre soit réduit et seuls les électrons de valence sont pris en compte [33]. L'emploi du pseudo-potential dans le formalisme de la DFT a prouvé un succès considérable ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide.

II.4.2.1. Pseudo potentiel ultra soft de Vanderbilt (US-PP)

En 1990, Vanderbilt [32] a élaboré une nouvelle catégorie de pseudo-potentiels dans le but de réduire l'énergie de coupure requise pour décrire les orbitales localisées. Cette nouvelle classe de pseudo-potentiels se distingue par le fait que les pseudo-fonctions d'onde peuvent être rendues arbitrairement douces dans la région du cœur, c'est pour cette raison qu'ils sont qualifiés de « *pseudo-potentiels ultra doux* ».

De plus, cette nouvelle classe des pseudo-potentiels permet d'utiliser un rayon de coupure plus grand que celui utilisé pour les pseudo-potentiels à norme conservée. Vanderbilt

a imposé ses pseudo-potentiels comme une solution au problème de l'utilisation du pseudo-potential à norme conservée, lequel consiste à admettre un très grand nombre d'ondes planes pour la description des électrons, par suite d'un rayon de coupure R_C relativement faible. Suite à la minimisation du nombre d'ondes planes par le pseudo-potential ultra soft, la charge du système ne sera pas retrouvée, Vanderbilt a proposé d'augmenter la densité électronique autour des atomes, afin de récupérer la partie manquante. En bref, Vanderbilt a pu rendre ses pseudo-potentiels plus avantageux que ceux de la norme conservée. Récapitulant les avantages d'ultra-soft (*US-PP*) de Vanderbilt.

- Ils se révèlent nettement plus lisses que les potentiels à norme conservée, ce résultat découle directement de leur transférabilité et de leur précision nettement supérieure par rapport à d'autres pseudo-potentiels [34].

- Les pseudo-potentiels ultra doux (*US-PP*) sont souvent conçus pour traiter les états peu profonds du cœur en tant que valences, ce qui renforce encore leur niveau de précision et de transférabilité [24].

II.4.2.2. Échantillonnage de la zone de Brillouin

Tenant compte du théorème de Bloch, l'équation de Cohn-Sham se réécrit sous cette forme

$$H_{eff} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i(\vec{k}) \psi_i(k, \vec{r}) \quad (\text{II. 63})$$

$\psi_i(\vec{r})$ représente la fonction d'onde pour l'électron indexé par (i)

$\varepsilon_i(\vec{k})$ les valeurs propres d'énergie correspondantes

\vec{k} est le vecteur de réseau réciproque.

Il est confiné dans la première zone de Brillouin, permettant de reproduire totalement le système par symétrie. Par suite, le problème du cristal infini est réduit à l'étude d'une maille élémentaire. Cependant, l'équation de Khon-Sham (II.64) mérite d'être résolue pour chaque vecteur d'onde \vec{k} dans la première zone de Brillouin.

La description du système se fera en termes de bande d'énergie $\varepsilon_i(\vec{k})$ Chaque bande d'énergie décrite par son vecteur \vec{k} est correspondante à un état atomique bien déterminé, par conséquent, la densité de charge est exprimée par l'expression suivante

$$\rho(\vec{r}) = \frac{2\pi}{\omega} \int_{BZ} d\vec{k} \sum_i f_{ik} |\rho_i(\vec{k})|^2 \quad (\text{II. 64})$$

Il est à indiquer que plus le nombre de points \vec{k} choisis est grand, c-à-d. l'équation de Chon-Sham est échantillonnée par un grand nombre de points \vec{k} plus les bandes d'énergie calculées de façon auto cohérente deviennent plus précises.

Diverses méthodes pour calculer le potentiel électronique dans la première zone de Brillouin telles que la méthode de Shadi et Cohn [35], Evarestove et Smirnov [36], Joannopoulos et Cohn [37] et celle de Monkhorst et Pack [38,39] qu'on a abordée dans nos calculs.

II.5. Points spéciaux de Monkhorst et Pack

Monkhorst et Pack [39] ont proposé l'un des schémas d'échantillonnage de points k les plus commodes, implémenté via des mots-clés et des blocs. Une grille uniforme de points k avait ainsi été générée par les auteurs le long des trois axes dans l'espace réciproque. Par la suite, l'agencement de Monkhorst-Pack a été adapté pour prendre en compte les systèmes hexagonaux [38]. Le programme CASTEP utilise cette méthode en adoptant pour chaque tâche un échantillonnage distinct des points k .

La grille de Monkhorst-Pack se définit à l'aide de trois nombres entiers, q_i avec $i = 1, 2$ et 3 , indiquant le nombre de divisions le long de chaque axe. Ces nombres entiers produisent un ordre de grandeur du nombre de points k selon :

$$u_r = \frac{(2r - q_i - 1)}{2q_i} \quad (\text{II. 65})$$

La valeur de r varie entre 0 et q_i et la grille de Monkhorst et Pack est obtenue à partir de ces séquences par

$$k_{prs} = u_p b_1 + u_r b_2 + u_s b_3 \quad (\text{II. 66})$$

b_i sont les vecteurs de base dans le réseau réciproque.

q_i (les points distincts) sont assignés selon le nombre d'images de symétrie d'un point indiqué.

Il est à noter qu'il est possible d'ajouter un décalage constant à tous les points dans l'ensemble avant d'effectuer l'opération de symétrie, appliquée au système hexagonal de telle façon que les points sont modifiés le long des axes de a et de b .

$$u_p = \frac{(p - 1)}{p} \quad (\text{II. 67})$$

Prend ces valeurs entre 1 et q_i

II.6. Pseudopotentiel à norme conservée

Depuis un certain temps, la construction de Philips Kleinman [20] basée sur le concept d'ondes planes orthogonales (*OPW*) a donné le fondement théorique pour l'application de la technique des pseudo potentiels à l'étude des structures électroniques. L'efficacité de pseudo-

potentiel a évolué depuis cette construction. Cette évolution a été motivée par les buts suivants :

- Les pseudopotentiels doivent être les plus lisses possible, ce qui implique qu'ils doivent être en mesure de représenter les pseudo-fonctions d'onde avec le minimum d'ondes planes nécessaire.

- Ils doivent être aussi transférables que possible, c'est-à-dire que le pseudopotentiel élaboré pour une configuration atomique donnée doit pouvoir reproduire avec précision d'autres configurations. Cela garantit que les résultats obtenus pour un solide, où le potentiel cristallin diffère nécessairement de celui d'un atome, soient acceptables.

- La densité de charge déduite à partir de la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence obtenue à partir de la fonction d'onde réelle avec un haut degré de précision.

En 1979, Hamann, Schlüter et Chiang (*H-S-C*) [30] ont introduit une méthode pour extraire les pseudopotentiels en se basant sur les principes fondamentaux du calcul atomique. La méthode *H-S-C*, qui a marqué une révolution dans ce domaine, repose sur le fait que, pour une configuration de référence particulière, les résultats produits par la méthode du pseudopotentiel doivent être en accord avec ceux issus d'un calcul impliquant tous les électrons.

Les électrons sont pris en compte non seulement pour les valeurs propres de valence, mais également pour les fonctions d'onde de valence au-delà de la région du cœur. Parallèlement, la charge incluse dans la région du cœur doit converger précisément vers la charge réelle dans cette région ; c'est pourquoi ce type de pseudopotentiel est qualifié de "norme conservée". Cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudopotentiel de grande qualité. Le concept de conservation de la norme permet à la pseudo-fonction d'onde et au pseudopotentiel d'être construits de manière à égaler le potentiel à l'extérieur du rayon r_c autour de l'atome. À l'intérieur de r_c , la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence diffèrent, mais leurs normes sont contraintes à être identiques.

II.7. Succès de la DFT

La théorie fonctionnelle de la densité (TFD) est un sujet important en physique et en chimie. Cette approche de la mécanique quantique a permis de réaliser beaucoup de choses au fil du temps :

- Il prédit souvent très bien les propriétés des matériaux : électronique, structure, mécanique, etc. pour les semi-conducteurs, les métaux, les isolants, les matériaux 2D... Cela aide à concevoir des composés pour les caractéristiques souhaitées.
- DFT donne également une compréhension approfondie des réactions chimiques et des interactions moléculaires à l'échelle atomique. Il permet de modéliser des bilans de réaction, des constantes de vitesse, des énergies d'activation.
- De nombreuses données clés sur les propriétés optiques telles que les spectres d'absorption, d'émission et de réflexion proviennent du DFT. Ceci est crucial pour des choses comme les cellules solaires et les lasers.
- Il explore la manière dont les défauts, les impuretés et les dopants affectent le comportement des matériaux. Ceci est essentiel pour comprendre les limites de performance des composants électroniques.
- DFT modélise des qualités de surface et d'interface importantes pour la chimie, l'absorption et la catalyse.
- Il détermine la structure électronique, la réactivité, les interactions des molécules biologiques.

En bref, DFT a fourni des prévisions larges et précises pour un éventail impressionnant de propriétés matérielles, chimiques, optiques, interfaciales et même biologiques [40]. Cela en fait un outil précieux dans de nombreux domaines de la physique, de la chimie et de la science des matériaux.

II.8. Limites de la DFT

Bien que puissante et largement plébiscitée, la DFT souffre de limitations inhérentes qu'il convient de garder à l'esprit. En voici quelques-unes parmi les plus saillantes :

- Approximations fonctionnelles : la DFT reposant sur des fonctionnelles simplifiées pour décrire l'énergie électronique, elle peut conduire à des imprécisions notables, notamment pour les systèmes à fortes corrélations électroniques.
- Interactions de dispersion : les interactions de dispersion de type van der Waals sont souvent incorrectement décrites par les fonctionnelles standards de la DFT, faussant la modélisation des interactions intermoléculaires et des propriétés de certains composés.
- Taille des systèmes : la DFT se trouve limitée dans la taille des systèmes abordables, les calculs sur de larges structures devenant rapidement prohibitifs en temps de calcul.
- Électrons de cœur : la négligence courante des électrons de cœur dans les calculs DFT peut engendrer des déviations dans la description des propriétés électroniques.

- États excités : l'incapacité intrinsèque de la DFT à considérer les états excités bride sa pertinence pour rendre compte fidèlement de propriétés optiques comme les spectres.
- Approximations d'échange-corrélation : les approximations sur les termes d'échange et de corrélation peuvent s'avérer inadaptées pour dépeindre certains comportements électroniques subtils.
- Effets de solvation : appliquée en solution, la DFT peut pêcher dans sa prise en compte des effets de solvation, cruciaux dans divers processus chimiques et biologiques.
- Convergence difficile : dans certains cas, obtenir une convergence fiable en DFT s'avère ardu, les résultats dépendant alors sensiblement des paramètres numériques. Néanmoins, grâce à son équilibre coût-précision et à ses indéniables atouts pour l'étude de systèmes chimiques et physiques, la DFT reste une méthode de choix en physique de la matière condensée.

La DFT n'en demeure pas moins une approche majeure et en plein essor pour traiter des problèmes à N-corps [41].

II.9. Conclusion

La Théorie de la fonctionnelle de la densité s'est imposée comme formalisme de référence pour explorer les problèmes énergétiques quantiques de la matière condensée. Pourtant, des défis conceptuels et techniques significatifs perdurent. La forme exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation demeure insaisissable et nous contraint à recourir à des approximations telles que LDA ou GGA. De même, la description précise des interactions à N-corps au-delà de l'approche de Kohn-Sham requiert encore des développements théoriques majeurs. La DFT est ainsi devenue une méthode de choix pour explorer les énergies quantiques. Son application s'étend aujourd'hui dans plusieurs domaines, des matériaux fonctionnels à l'électronique moléculaire, en passant par la catalyse ou la spectroscopie. Elle éclaire de ses lumières mathématiques les phénomènes émergents à l'échelle atomique.

Références

- [1] Born, M., & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389, 457-484. (1927).
- [2] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc, vol.24, p.89, 1928.
- [3] V.A. Fock *Z. Phys.* 61.(1930)
- [4] KELSON, I. Variational Shell-Model Methods for Deformed Orbitals. *Physical Review*, 1963, vol. 132, no 5, p. 2189..
- [5] HOHENBERG, P. et KOHN, W. J. P. R. Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 1964, vol. 136, no 1964, p. B864.
- [6] DREIZLER, Reiner M., GROSS, Eberhard KU, DREIZLER, Reiner M., *et al.* Density functional theory of relativistic systems. *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, 1990, p. 245-271.
- [7] CEPERLEY, David M. et ALDER, Berni J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 1980, vol. 45, no 7, p. 566.
- [8] PERDEW, John P. et ZUNGER, Alex. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 1981, vol. 23, no 10, p. 5048.
- [9] VON BARTH, Ulf et HEDIN, Lars. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1972, vol. 5, no 13, p. 1629.
- [10] VOSKO, Seymour H., WILK, Leslie, et NUSAIR, Marwan. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 1980, vol. 58, no 8, p. 1200-1211.
- [11] PERDEW, John P. et YUE, Wang. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, 1986, vol. 33, no 12, p. 8800.
- [12] PERDEW, John P., BURKE, Kieron, et ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 1996, vol. 77, no 18, p. 3865.
- [13] BECKE, Axel D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 1988, vol. 38, no 6, p. 3098.
- [14] LEE, Chengteh, YANG, Weitao, et PARR, Robert G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 1988, vol. 37, no 2, p. 785.

-
- [15] PERDEW, John P., CHEVARY, John A., VOSKO, Sy H., *et al.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 1992, vol. 46, no 11, p. 6671.
- [16] HAMMER, B. H. L. B., HANSEN, Lars Bruno, et NØRSKOV, Jens Kehlet. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical review B*, 1999, vol. 59, no 11, p. 7413.
- [17] HAMANN, D. R., SCHLÜTER, M., et CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 1979, vol. 43, no 20, p. 1494.
- [18] WU, Zhigang et COHEN, Ronald E. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, 2006, vol. 73, no 23, p. 235116.
- [19] SLATER, John C. et KOSTER, George F. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Physical review*, 1954, vol. 94, no 6, p. 1498.
- [20] PHILLIPS, James C. et KLEINMAN, Leonard. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 1959, vol. 116, no 2, p. 287.
- [21] WIGNER, E. et SEITZ, F. On the constitution of metallic sodium. II. *Physical Review*, 1934, vol. 46, no 6, p. 509.
- [22] LOUCKS, Terry et SLATER, John C. Augmented plane wave method: a guide to performing electronic structure calculations. *Physics Today*, 1967, vol. 20, no 11, p. 92-93.
- [23] WARREN, Michele C., ACKLAND, Graeme J., KARKI, Bijaya B., *et al.* Phase transitions in silicate perovskites from first principles. *Mineralogical Magazine*, 1998, vol. 62, no 5, p. 585-598.
- [24] SEGALL, M. D., LINDAN, Philip JD, PROBERT, MJ al, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of physics: condensed matter*, 2002, vol. 14, no 11, p. 2717.
- [25] MATTESINI, Maurizio. *Proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultra-durs dans le ternaire BC N*. 2001. Thèse de doctorat. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- [26] SEGALL, M. D., SHAH, Rajiv, PICKARD, Chris J., *et al.* Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials. *Physical Review B*, 1996, vol. 54, no 23, p. 16317.
- [27] KIRÉEV, P. La physique des semiconducteurs. 2e édition, édition Mir. 1975.

- [28] VON BARTH, U. et GELATT, C. D. Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. *Physical Review B*, 1980, vol. 21, no 6, p. 2222.
- [29] PAYNE, Mike C., TETER, Michael P., ALLAN, Douglas C., *et al.* Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 1992, vol. 64, no 4, p. 1045.
- [30] HAMANN, D. R., SCHLÜTER, M., et CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 1979, vol. 43, no 20, p. 1494.
- [31] GOEDECKER, Stefan, TETER, Michael, et HUTTER, Jürg. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Physical Review B*, 1996, vol. 54, no 3, p. 1703.
- [32] VANDERBILT, David. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 1990, vol. 41, no 11, p. 7892.
- [33] PICKETT, Warren E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, 1989, vol. 9, no 3, p. 115-197.
- [34] VANDERBILT, David. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, 1985, vol. 32, no 12, p. 8412.
- [35] CHADI, D. Jetal et COHEN, Marvin L. Special points in the Brillouin zone. *Physical Review B*, 1973, vol. 8, no 12, p. 5747.
- [36] EVARESTOV, R. A., LOVCHIKOV, V. A., et TUPITSIN, I. I. Hartree-fock exchange and LCAO approximation in the band structure calculations of solids. *physica status solidi (b)*, 1983, vol. 117, no 1, p. 417-427.
- [37] JOANNOPOULOS, John D. et COHEN, Marvin L. Electronic charge densities for ZnS in the wurtzite and zinblende structures. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1973, vol. 6, no 9, p. 1572.
- [38] PACK, James D. et MONKHORST, Hendrik J. " Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply. *Physical Review B*, 1977, vol. 16, no 4, p. 1748.
- [39] MONKHORST, Hendrik J. et PACK, James D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 1976, vol. 13, no 12, p. 5188.
- [40] RAMACHANDRAN, K. I., GOPAKUMAR, Deepa, et NAMBOORI, Krishnan. *Basis sets*. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [41] COHEN, Aron J., MORI-SÁNCHEZ, Paula, et YANG, Weitao. Challenges for density functional theory. *Chemical reviews*, 2012, vol. 112, no 1, p. 289-320.

Chapitre III

Propriétés physiques des composés perovskites ASiF_3

(A = Li, Na, K, Rb)

III.1. Introduction

Le chapitre III présente une analyse des résultats obtenus dans le cadre de notre étude théorique sur les propriétés physiques des composés ternaires avec la formule chimique ABX_N . Cette étude se divise en deux parties : la première se concentre sur l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés perovskites $ASiF_3 (A = Li, Na, K, Rb)$, tandis que la deuxième partie aborde les propriétés physiques des composés $AGaF_3$ (A est un atome K ou Rb).

Les matériaux étudiés revêtent une importance particulière en raison de leurs propriétés physiques uniques, ce qui leur permet d'être classés comme des candidats potentiels dans le domaine de la technologie des composants électroniques, en particulier dans la fabrication des cellules solaires.

Toutes les propriétés physiques étudiées dans ce travail ont été calculées à l'équilibre hydrostatique et à température ambiante en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) mise en œuvre dans le code de calcul *CASTEP*.

Etant donné l'absence de travaux théoriques ou expérimentaux existants sur les composés étudiés, nous avons cherché à vérifier et à confirmer la validité de nos résultats théoriques en les comparant avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature pour des matériaux ayant des formules chimiques similaires et des propriétés structurales analogues. Cette démarche nous permet d'évaluer la cohérence et la fiabilité de nos résultats, en renforçant la confiance dans nos conclusions.

Enfin, chaque partie se conclue par un résumé des résultats essentiels obtenus tout au long de cette étude. Les principales conclusions et découvertes sur les propriétés physiques des composés $ASiF_3$ et $AGaF_3$ sont soulignées, mettant en évidence les aspects les plus significatifs et prometteurs de nos recherches.

III.2. Détails de calcul

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé la méthode des pseudo-potentiels qui permet de simplifier le traitement des interactions entre le noyau atomique et les électrons de valence. Dans notre cas, nous avons choisi un pseudopotentiel pour représenter l'interaction effective entre les particules d'un système [1]. Nous avons également employé la technique des ondes planes pour représenter efficacement les fonctions d'ondes électroniques. Pour effectuer ces calculs, nous avons utilisé le code de calcul *CASTEP* [2]. Les configurations électroniques de valence des atomes constituant les matériaux étudiés sont les suivantes : Li,

$1s^2 1p^6 2s^1$; Na, $2s^2 2p^6 3s^1$; K, $3s^2 3p^6 4s^1$; Rb, $4s^2 4p^6 5s^1$; Si, $3s^2 3p^2$; F, $2s^2 2p^5$. Pour la description du potentiel d'échange et de corrélation des électrons, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) [3] proposée par Cerpeley–Alder–Perdew–Zunger (CAPZ) et la méthode GGA-PBE paramétrée par Perdew–Burke–Ernzerhof [4] pour l'approximation du gradient généralisé. Les deux approches LDA et GGA nous ont permis d'obtenir une première estimation des propriétés électroniques des composés étudiés. Cependant, pour une description plus précise et détaillée des propriétés électroniques, nous avons employé des fonctionnelles hybrides, notamment la fonctionnelle hybride Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [5].

L'utilisation des fonctionnelles hybrides, telles que HSE06, est reconnue pour être beaucoup plus exigeante en termes de puissance de calcul par rapport aux fonctionnelles semi-locales. Par conséquent, dans le cadre de cette étude, lorsque nous avons optimisé la géométrie des structures étudiées en utilisant la GGA – PBE, nous avons également effectué des calculs de structure de bande électronique en utilisant la méthode HSE06.

Les paramètres de calcul clés ont été choisis à la suite de tests de convergence approfondis pour assurer la convergence des structures étudiées. En conséquence, les fonctions d'onde à une seule particule de Kohn – Sham ont été étendues à une configuration de base d'onde plane avec une énergie cinétique de coupure de 600 eV. L'intégration de la première zone de Brillouin (BZ) a été réalisée à l'aide de la méthode de Monkhorst Pack [6]. L'étude de convergence a permis de choisir une grille d'échantillonnage de la première zone de Brillouin de $8 \times 8 \times 8$ pour les relaxations structurales et une grille $12 \times 12 \times 12$ pour les calculs des propriétés électroniques et optiques. La technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [7] a été utilisée pour trouver les paramètres de maille et les coordonnées atomiques à l'équilibre des structures étudiées. Les seuils de convergence pour l'énergie totale, les forces atomiques et le déplacement ionique maximum ont été fixés à 10^{-6} eV, 0.002 eV/Å et 10^{-4} Å, respectivement.

Les constantes élastiques des structures cubiques $ASiF_3$ ont été évaluées à l'aide de la méthode des déformations finies intégrée au code CASTEP. Nous avons fixé 0.003 comme amplitude de déformation maximale. Les paramètres mécaniques du polycristallin ont été calculés à partir des constantes C_{ij} en utilisant le schéma de moyenne de Voigt-Reuss-Hill [8].

III.3. Propriétés structurales et facteur de tolérance

De nombreuses études expérimentales portant sur les cristaux ayant une spectrométrie ABX_3 ont été publiées, et ces recherches révèlent la présence de nombreuses phases appartenant à cette famille de composés. À des températures élevées, il est courant d'observer une structure cubique de type pérovskites. Cependant, lorsque la température diminue, différentes phases à symétrie réduite, telles que tétragonale, orthorhombique, monoclinique et rhomboédriques, ont été observées [9,10].

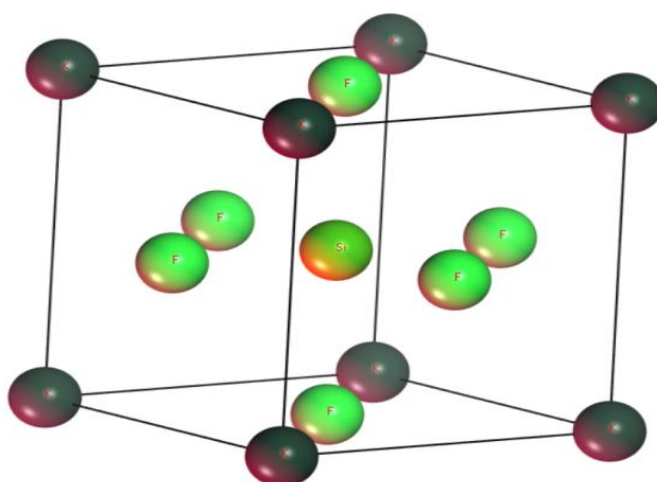


Figure III.1. Visualisation de la structure pérovskite cubique $ASiF_3$. Les atomes A, Si et F occupent les positions spécifiques de Wyckoff : $1b, 0, 0, 0$; $1a, 1/2, 1/2, 1/2$ et $3d, 1/2, 1/2, 0$; $0, 1/2, 1/2 ; 1/2, 0, 1/2$, respectivement.

Ce travail se concentre spécifiquement sur l'étude des phases cubiques. Par conséquent, les composés étudiés $ASiF_3$ adoptent une structure pérovskite cubique ABX_3 du groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ et un facteur de multiplicité de maille $Z = 1$. Dans cette structure, les ions Si occupent le site B et s'associent à six ions F, tandis que les ions alcalins A résident sur le site A et sont entourés de 12 ions F. La figure III.1 illustre la maille conventionnelle de la structure cubique pérovskite $ASiF_3$.

Avant d'entreprendre les calculs DFT, nous avons utilisé le modèle empirique de Goldschmidt [11] pour évaluer la stabilité des structures examinées. Ainsi, la diversité des phases des systèmes ABX_3 peut être qualitativement décrite en utilisant le facteur de tolérance t , tel que défini dans l'équation (III. 1).

$$t = (r_A + r_x) / \sqrt{2}(r_B + r_x) \quad (\text{III. 1})$$

La formule de Goldschmidt fait intervenir les rayons ioniques r_A , r_B et r_X des éléments A, B et X respectivement calculés par Shannon-Prewitt [12] pour calculer le facteur de tolérance adimensionnel τ . Malgré certaines limitations, τ reste un descripteur clé pour prédire la viabilité des pérovskites selon les théoriciens et les expérimentateurs [13]. Lorsque τ vaut 1, la symétrie cubique parfaite est anticipée. En s'en écartant, des distorsions apparaissent. Néanmoins, une structure pérovskite demeure pour $0.81 < \tau < 1$ [14,15]. Des études sur $CsSiCl_3$ et $CsGeCl_3$ ont révélé qu'un τ élevé indique une stabilité renforcée de la phase cubique [16]. Ici, les valeurs de τ des composés $ASiF_3$ listées au [tableau III.1](#) appartiennent à cet intervalle, confirmant l'adaptation à une structure pérovskite.

En raison de l'absence totale d'informations sur les systèmes étudiés, nous avons utilisé la structure $CsGeCl_3$, décrite dans la référence [10], comme géométrie d'entrée initiale pour les systèmes hypothétiques $ASiF_3$ avec la substitution de Cs, Ge et Cl atomes par des atomes A, Si et F, respectivement. L'approche *DFT* est employée avec les approximations *GGA – PBE* et *LDA* pour calculer les paramètres de maille et les coordonnées atomiques internes. Les résultats des calculs *DFT* sont listés dans le [tableau III.1](#), où sont affichés les paramètres structuraux de l'état fondamental des composés $ASiF_3$.

Il est reconnu que la fonctionnelle *LDA* tend à surévaluer les forces interatomiques ; par conséquent, les paramètres de réseau calculés en utilisant *LDA* sont constamment inférieurs aux données expérimentales. En revanche, la *GGA* a tendance à sous-estimer la force des interactions atomiques, de sorte que les paramètres de réseau estimés avec la *GGA* sont toujours supérieurs aux paramètres expérimentaux [17]. En conséquence, nous considérons les valeurs obtenues des paramètres de réseau comme la limite inférieure (*LDA*) et la limite supérieure (*GGA*) des futurs résultats expérimentaux pour les composés pérovskites hypothétiques $ASiF_3$. Selon les informations du [tableau.III.1](#), il est évident que le volume de la maille conventionnelle des matériaux prédits $ASiF_3$ suit la tendance attendue en termes de taille ionique, avec $Cs > Rb > K > Na > Li$.

L'énergie de cohésion est un concept essentiel dans l'étude des structures cristallines, étant l'énergie nécessaire pour maintenir les atomes d'un cristal ensemble. Cette énergie quantifie les forces de liaison entre les atomes et une valeur élevée de l'énergie de cohésion est généralement associée à une grande stabilité, indiquant une résistance accrue aux déformations et aux contraintes externes.

Tableau.III.1. Paramètre de maille a , volume d'équilibre V et densité de masse ρ calculées en utilisant les approches LDA et GGA-PBE pour les systèmes pérovskites $ASiF_3$.

		$a[\text{Å}]$	$V[\text{Å}^3]$	$\rho[g \cdot cm^{-3}]$
LiSiF ₃	GGA-PBE	4.25	76.72	1.99
	LDA	4.14	70.99	2.15
NaSiF ₃	GGA-PBE	4.28	78.23	2.29
	LDA	4.16	72.12	2.49
KSiF ₃	GGA-PBE	4.34	82.00	2.51
	LDA	4.21	74.46	2.77
RbSiF ₃	GGA-PBE	4.40	84.99	3.33
	LDA	4.25	76.97	3.68

L'énergie de cohésion est calculée en comparant l'énergie totale du cristal à l'énergie des atomes isolés. Ainsi, pour évaluer la stabilité des cristaux $ASiF_3$, l'énergie de cohésion E_{Coh} , peut être calculée en utilisant l'équation suivante [18] :

$$E_{coh} = \frac{1}{5} [E_{Tot}^{ASiF_3} - (E_a^A + E_a^{Si} + 3E_a^F)] \quad (III.2)$$

Dans l'équation (III.2), $E_{Tot}^{ASiF_3}$ est l'énergie totale d'une formule unitaire de $ASiF_3$, et E_a^A fait référence à l'énergie totale d'un atome isolé. Il ressort du **tableau III.2** que tous les composés $ASiF_3$ ont des énergies cohésives négatives. Ce résultat indique que les cristaux étudiés sont thermodynamiquement stables. Cependant, il convient de noter que le composé contenant l'atome K présente la plus grande valeur d'énergie de cohésion parmi les composés étudiés, ce qui suggère que le composé $KSiF_3$ est le plus stable.

Tableau.III.2. Rayons ioniques R_i , facteur de tolérance (t), énergie totale calculée E_{Tot} , l'énergie de cohésion E_{coh} et l'énergie de formation H_f pour les hypothétiques pérovskites $ASiF_3$.

Ion	R_i (Å)	System	t	E_{Tot} (eV)	E_{Coh} (eV)	H_f (eV)
Li	0.76	LiSiF ₃	0.84	-2360.91	-4.54	-2.984
Na	1.02	NaSiF ₃	0.96	-3467.90	-4.59	-2.063
K	1.38	KSiF ₃	1.11	-2951.24	-4.63	-2.198
Rb	1.52	RbSiF ₃	1.16	-2850.35	-4.61	-2.202
Si	0.4					
F	1.33					

L'énergie de formation est un terme fondamental en thermochimie, qui joue un rôle essentiel dans l'étude des réactions chimiques et de la stabilité des composés. Elle est définie comme l'énergie libérée ou absorbée lors de la formation d'un composé à partir de ces éléments constitutifs dans leurs états standards. L'énergie de formation est généralement exprimée en termes de variation de l'enthalpie (H) et peut être mesurée expérimentalement ou calculée théoriquement [19]. Une valeur négative de l'énergie de formation indique que le composé se forme avec une libération d'énergie, ce qui est associé à une stabilité chimique des composés [20]. L'énergie de formation $H_f^{ASiF_3}$ d'un composé $ASiF_3$, est calculée selon l'équation :

$$H_f^{ASiF_3} = E_{Tot}^{ASiF_3} - \mu_A - \mu_{Si} - 3\mu_F \quad (\text{III. 3})$$

Où μ_A , μ_{Si} et μ_F représentent les potentiels chimiques respectifs des éléments A, Si et F. En général, pour la plupart des éléments, le potentiel chimique équivaut à l'énergie totale de leurs états fondamentaux, calculée à l'aide de la méthode DFT [21]. Les valeurs calculées de l'énergie de formation indiquées dans le **tableau III.2** sont négatives, ce qui implique que la formation des composés perovskites $ASiF_3$ libère de l'énergie. Cette constatation confirme la stabilité de ces composés et suggère le succès de leur formation par synthèse chimique expérimentale.

III.4. Propriétés élastiques

III.4.1. Tenseur d'élasticité C_{ij} et module d'élasticité

Les constantes élastiques C_{ij} des monocristaux sont des paramètres essentiels qui permettent de caractériser la résistance d'un matériau solide. Les C_{ij} fournissent des informations précieuses sur la réponse du matériau aux forces externes, sa capacité à se déformer et sa résistance face à la rupture. En considérant ces constantes élastiques, il est possible de prévenir les défaillances potentielles lors de la conception technique du matériau.

Généralement, 21 composantes élastiques indépendantes sont utilisées pour décrire le comportement élastique des cristaux [22]. Dans le cas des matériaux ayant une symétrie cubique, ce nombre est réduit à trois constantes élastiques indépendantes (C_{11} , C_{12} et C_{44}). Le [tableau III.3](#) fournit les constantes élastiques monocristallines calculées pour les composés étudiés.

La constante C_{11} est liée à la compression unidirectionnelle le long des directions cristallographiques principales, tandis que les constantes C_{44} et C_{12} décrivent la résistance à la déformation par cisaillement. Comme on peut le constater dans le [tableau III.3](#), les matériaux étudiés se distinguent par des valeurs modérées de C_{11} . Ce résultat suggère que ces composés présentent une résistance relativement modérée à la compression unidirectionnelle. La valeur comparativement plus élevée de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} indique que les pérovskites $ASiF_3$ ont une résistance moins élevée à la déformation par cisaillement par rapport à la compression uniaxiale.

La pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$) est un critère important pour déterminer le type de liaison au niveau atomique [23]. Une pression de Cauchy négative est associée à la liaison covalente directionnelle, tandis qu'une pression de Cauchy positive indique la présence d'une liaison métallique. Comme le montre le [tableau III.3](#), la pression de Cauchy est positive pour l'ensemble des composés étudiés. Ce résultat se traduit par la présence d'une liaison métallique dominante dans les composés étudiés. D'autre part, la pression de Cauchy est un indicateur permettant de déterminer la nature ductile ou fragile des solides. Une valeur positive de la pression de Cauchy indique une nature ductile des matériaux, tandis qu'une valeur négative indique une nature fragile [24]. Dans le cas des perovskites $ASiF_3$, la valeur positive de la pression de Cauchy suggère un comportement ductile. Cela signifie que ces matériaux ont une tendance à se déformer de manière malléable et sont donc faciles à façonner. La stabilité mécanique des cristaux est un aspect fondamental qui est étroitement lié

à leurs propriétés élastiques. Pour évaluer la stabilité mécanique d'un cristal, on peut utiliser les critères de Born qui établissent que les déterminants mineurs des constantes élastiques doivent être tous positifs. Pour un matériau avec une symétrie cubique, cela se traduit par les conditions suivantes [25].

$$(C_{11} - C_{12}) > 0; (C_{11} + 2C_{12}) > 0; C_{44} > 0; C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{III. 4})$$

B est le module de compressibilité. L'analyse des résultats obtenus des C_{ij} listés dans le [tableau III.3](#) montre clairement que tous les matériaux étudiés remplissent les critères de stabilité susmentionnés. Par conséquent, les matériaux $ASiF_3$ sont mécaniquement stables dans la structure pérovskite.

Pour les monocristaux $ASiF_3$, les constantes élastiques simples C_{11} , C_{12} et C_{44} sont estimées à l'aide de calculs de premier principe. Les matériaux préparés, en revanche, sont majoritairement polycristallins. Par conséquent, les paramètres élastiques macroscopiques correspondants tels que le module de compressibilité B et le module de cisaillement G , sont évalués à l'aide des approximations de Voigt-Reuss-Hill [8].

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III. 5})$$

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (\text{III. 6})$$

Comme le montre le [tableau III.3](#), pour tous les composés, les valeurs de B sont faibles et très proches les unes des autres, ce qui implique que les matériaux sont relativement rigides et résistants à la compression. Par conséquent, les fluoropérovskites à base d'alcalin étudiées sont appropriées pour la fabrication des films minces et sont donc plus souhaitables pour diverses technologies d'application optoélectronique potentielles. Le module de cisaillement G est inférieur au module de compressibilité B , ce qui implique que les composés étudiés sont plus résistants à la compression volumique qu'à la déformation par cisaillement.

Le module de Young E est une mesure de la rigidité d'un matériau. Plus le matériau est rigide, plus le module de Young est élevé [26]. Les systèmes cubiques $ASiF_3$ doivent être classés comme des matériaux plus mous sur la base des données fournies dans le [tableau III.3](#).

Ayant acquis les données nécessaires, nous essayons maintenant de discuter davantage de la nature ductile ou fragile de ces composés. Les comportements de ductilité et de fragilité des matériaux peuvent être expliqués à partir de la relation proposée. De nombreux facteurs permettent de connaître la nature ductile/fragile d'un matériau donné : le rapport (B/G), la pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$) et le coefficient de Poisson (σ).

Le rapport B/G , communément appelé rapport de Pugh [27], est un paramètre précieux proposé comme critère pour distinguer les caractères ductiles et fragiles des solides. La valeur critique qui sépare les matériaux fragiles et ductiles est d'environ 1,75. Un matériau est fragile (ductile) si le rapport B/G est inférieur (supérieur) à 1,75. Les matériaux $ASiF_3$ étudiés sont de nature hautement ductile, car ils présentaient des rapports de Pugh supérieurs à la valeur critique.

Récemment, Senkov et Miracle se sont intéressés au lien entre propriétés élastiques et critères mécaniques [28]. S'appuyant sur les constantes élastiques de matériaux cubiques, ils ont dérivé une équation reliant pression de Cauchy et rapport de Pugh. Cette formule, notée (III.7), exprime le terme $(C_{12} - C_{44})/E$ en fonction de B/G_V de manière non-linéaire.

$$\frac{C_{12} - C_{44}}{E} = \frac{B}{9G_V} \left(3 + \frac{G_V}{B} \right) \left(1 - \frac{5G_V}{3B} \right) \quad (\text{III. 7})$$

Examinons l'équation (III.7) qui relie modules et critères mécaniques. Cette formule relie $C_{12} - C_{44}/E$ et B/G_V de façon non linéaire. Elle révèle leur interdépendance, comme observé par Niu et al [29]. Plus précisément, l'équation fait intervenir le module de compressibilité (B), le cisaillement macroscopique de Voigt (G_V), module de Young (E). Son examen approfondi dévoile l'équivalence fondamentale entre deux tests phares. À savoir le critère de Pugh de rapports modulaires et la pression de Cauchy de Pettifor. Tous deux jugent la transition fragile-ductile pour les structures cubiques.

Le coefficient de Poisson (σ) est un paramètre important qui peut être utilisé pour évaluer de nombreux comportements mécaniques des matériaux. Un coefficient de Poisson plus grand indique un changement de volume important lors de la déformation uniaxiale et une meilleure plasticité [30]. La valeur typique du ratio de poisson est de 0,26. Si la valeur de σ est inférieure (supérieure) à 0,26, le cristal est donc considéré comme fragile (ductile). Le rapport de poisson calculé pour tous les composés considérés est supérieur à 0,26, ce qui révèle le comportement hautement ductile des pérovskites $ASiF_3$. Ce résultat est exactement en accord avec les résultats de la pression de Cauchy et du rapport B/G .

Tableau.III.3. Valeurs des constantes élastiques calculées C_{ij} , pression de Cauchy C_p , module de compressibilité B , module de cisaillement G , rapport B/G , module de Young E , coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie élastique A , vitesse moyenne du son v_m et température de Debye θ_D (K).

	LiSiF ₃	NaSiF ₃	KSiF ₃	RbSiF ₃
C_{11} (GPa)	84.81	85.97	81.89	76.99
C_{44} (GPa)	2.60	6.62	14.73	18.88
C_{12} (GPa)	37.11	38.43	38.37	39.50
C_p (GPa)	34.51	31.81	23.64	20.62
B (GPa)	53.01	54.28	52.87	52.00
G (GPa)	7.57	11.39	17.23	18.82
B/G	7.00	4.76	3.07	2.76
E (GPa)	21.69	31.95	46.63	50.40
ν	0.43	0.40	0.35	0.33
A^U	8.71	2.24	0.18	0.00
v_m (m. s ⁻¹)	1929.05	2432.89	2935.32	2670.65
θ_D (K)	231.13	289.60	343.97	309.01

Il a été rapporté que la valeur du coefficient de Poisson pour les matériaux covalents est faible ($\nu < 0,1$), alors que pour les matériaux ioniques, une valeur typique est égale à 0,25. Les valeurs du coefficient de Poisson obtenues sont respectivement de 0,43, 0,40, 0,35 et 0,33 pour LiSiF₃, NaSiF₃, KSiF₃ et RbSiF₃. Par conséquent, il faut supposer une contribution ionique plus élevée dans la liaison intra-atomique pour les pérovskites ASiF₃.

III.4.2. Anisotropie élastique des composés ASiF₃

L'anisotropie élastique reflète le caractère anisotrope des liaisons interatomiques qui ont un impact sur les propriétés physiques dans différentes directions cristallographiques. L'anisotropie élastique est extrêmement liée à la formation de microfissures dans les matériaux [26]. Par conséquent, une bonne description de l'anisotropie élastique aiderait au développement de nouveaux matériaux aux propriétés mécaniques améliorées. L'indice dit d'anisotropie universelle (A^U) a été évalué pour fournir des informations sur l'anisotropie élastique des composés étudiés. Ce paramètre est calculé en utilisant l'expression suivante [31].

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{III. 8})$$

Dans les cristaux totalement isotropes, l'indice A^U est nul, et toute différence par rapport à zéro mesure le degré d'anisotropie élastique [32]. Selon les résultats présentés dans le [tableau III.3](#), il est intéressant d'observer que le composé $RbSiF_3$ possède un indice A^U égal à zéro, ce qui indique une isotropie élastique parfaite. Cela signifie que le composé $RbSiF_3$ présente une réponse élastique uniforme dans toutes les directions, sans aucune préférence directionnelle. Le composé $KSiF_3$ a un indice d'anisotropie égal à 0.18, indiquant ainsi un léger degré d'anisotropie élastique. En revanche, dans le cas des deux composés $LiSiF_3$ et $NaSiF_3$, on constate que la valeur de A^U s'écarte considérablement de zéro, révélant une anisotropie élastique significative. En particulier, le composé $LiSiF_3$ se distingue par une anisotropie prononcée.

La représentation (3D) de l'anisotropie élastique est un outil essentiel pour appréhender le degré d'anisotropie dans les cristaux. En effet, les visualisations tridimensionnelles et bidimensionnelles permettent de représenter l'évolution de propriétés clés telles que le module de Young (E) et du cisaillement (G) selon l'orientation dans le réseau cristallin.

La forme du volume et la surface fournissent des informations précieuses pour quantifier et analyser les disparités de comportement mécanique au sein du matériau. Par exemple, une surface irrégulière et étendue révèle une anisotropie prononcée, les modules élastiques variant fortement avec la direction cristallographique considérée.

À l'inverse, une figure symétrique et compacte indique des propriétés mécaniques quasi-isotropes, peu sensibles à l'orientation. Ces représentations graphiques offrent donc une vision d'ensemble stimulante pour apprécier le degré d'anisotropie élastique à l'échelle macroscopique.

La dépendance cristalline d'un module élastique isotrope est représentée par une surface fermée 3D ayant une forme sphérique parfaite. Lorsque cette surface est étendue et déformée, cela suggère une anisotropie élastique importante. En revanche, lorsque la surface est plus symétrique et que le volume associé est compact, cela indique une moindre anisotropie élastique. La dépendance à la direction cristalline du module de Young (E) et du module de cisaillement (G) dans un cristal cubique est donnée par les relations suivantes [33,34].

$$E(\theta, \varphi) = (S_{11} - 2SJ)^{-1} \quad (\text{III. 9})$$

$$G(\theta, \varphi) = (S_{44} + 4SJ)^{-1} \quad (\text{III. 10})$$

$$S = S_{11} - S_{22} - 0.5 S_{44} \quad (\text{III. 11})$$

$$J = \sin^2\theta \cdot \cos^2\theta + 0.125\sin^4\theta(1 - \cos 4\varphi) \quad (\text{III. 12})$$

Ici, θ et φ sont les angles d'Euler et les S_{ij} sont les constantes de compliance élastique.

Les figures III.2 et III.3 montrent les représentations 3D du module de Young (E) et du module de cisaillement (G), respectivement, ainsi que leurs représentations 2D dans les plans $xy/xz/yz$ et $x = y$ pour les composés $LiSiF_3$, $NaSiF_3$, $KSiF_3$ et $RbSiF_3$. Dans tous les cas étudiés, on observe une déviation significative au niveau des surfaces fermées 3D qui décrivent la dépendance du module de Young (E) et du module de cisaillement (G) par rapport à la direction cristalline, par rapport à leur forme sphérique dans la représentation en 3D et par rapport à leur forme circulaire dans la représentation en 2D.

Cette déviation importante des surfaces 3D et de leurs projections 2D suggère une anisotropie élastique prononcée dans les cristaux étudiés. En d'autres termes, les propriétés élastiques de ces cristaux varient significativement selon la direction cristalline. Les valeurs maximales du module de Young (E_{max}) pour $LiSiF_3$, $NaSiF_3$, $KSiF_3$ et $RbSiF_3$, qui se produisent le long de la direction $\langle 100 \rangle$, sont respectivement égales à 61,4, 62,2, 57,2 et 52,4 GPa . Les valeurs minimales correspondantes (E_{min}), qui se produisent le long de la direction $\langle 111 \rangle$, sont égales à 7,0, 19,0, 40,1 et 49,5 GPa .

Les valeurs maximales du module de cisaillement (G_{max}) pour $LiSiF_3$, $NaSiF_3$, $KSiF_3$ et $RbSiF_3$, qui se produisent le long de la direction $\langle 111 \rangle$, sont égales à 5,9, 12,8, 18,7 et 19,3 GPa et les valeurs minimales correspondantes (G_{min}), qui se produisent le long de la direction $\langle 100 \rangle$, sont égales à 2,4, 6,6, 14,6 et 18,6 GPa . Les différences notables entre les valeurs maximales et minimales des modules élastiques considérés mettent en évidence l'anisotropie élastique considérable des composés considérés. Notez que l'anisotropie du module de Young et du module de cisaillement diminue remarquablement lorsqu'on passe de $LiSiF_3$ à $NaSiF_3$ à $KSiF_3$ à $RbSiF_3$.

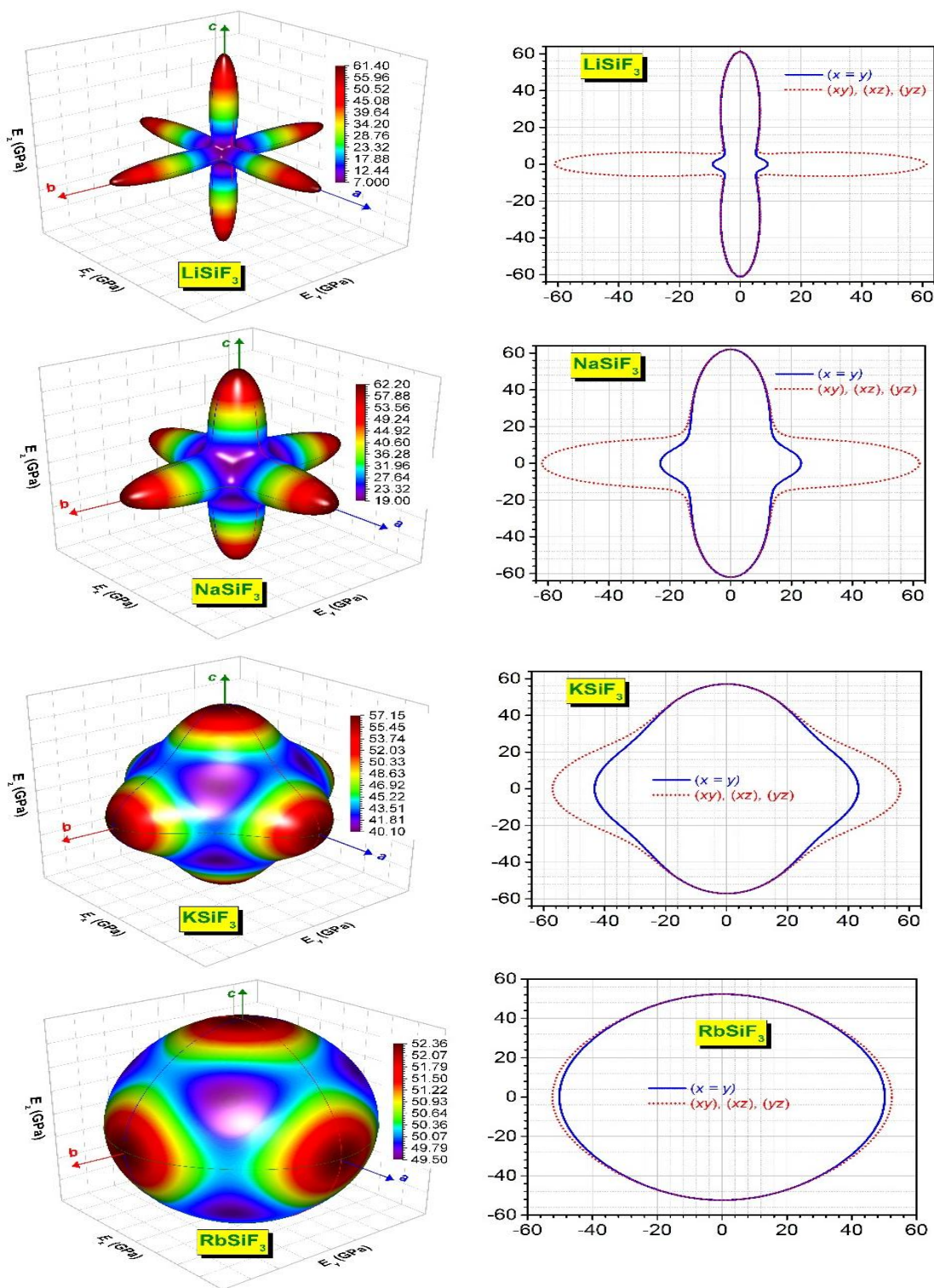


Figure III.2. Représentation 3D de la dépendance à la direction cristalline du module de Young (en GPa ; panneaux de gauche) et de leurs projections sur les plans $(x = y)$, (xy) , (xz) et (yz) pour les cristaux $LiSiF_3$, $NaSiF_3$, $KSiF_3$ et $RbSiF_3$.

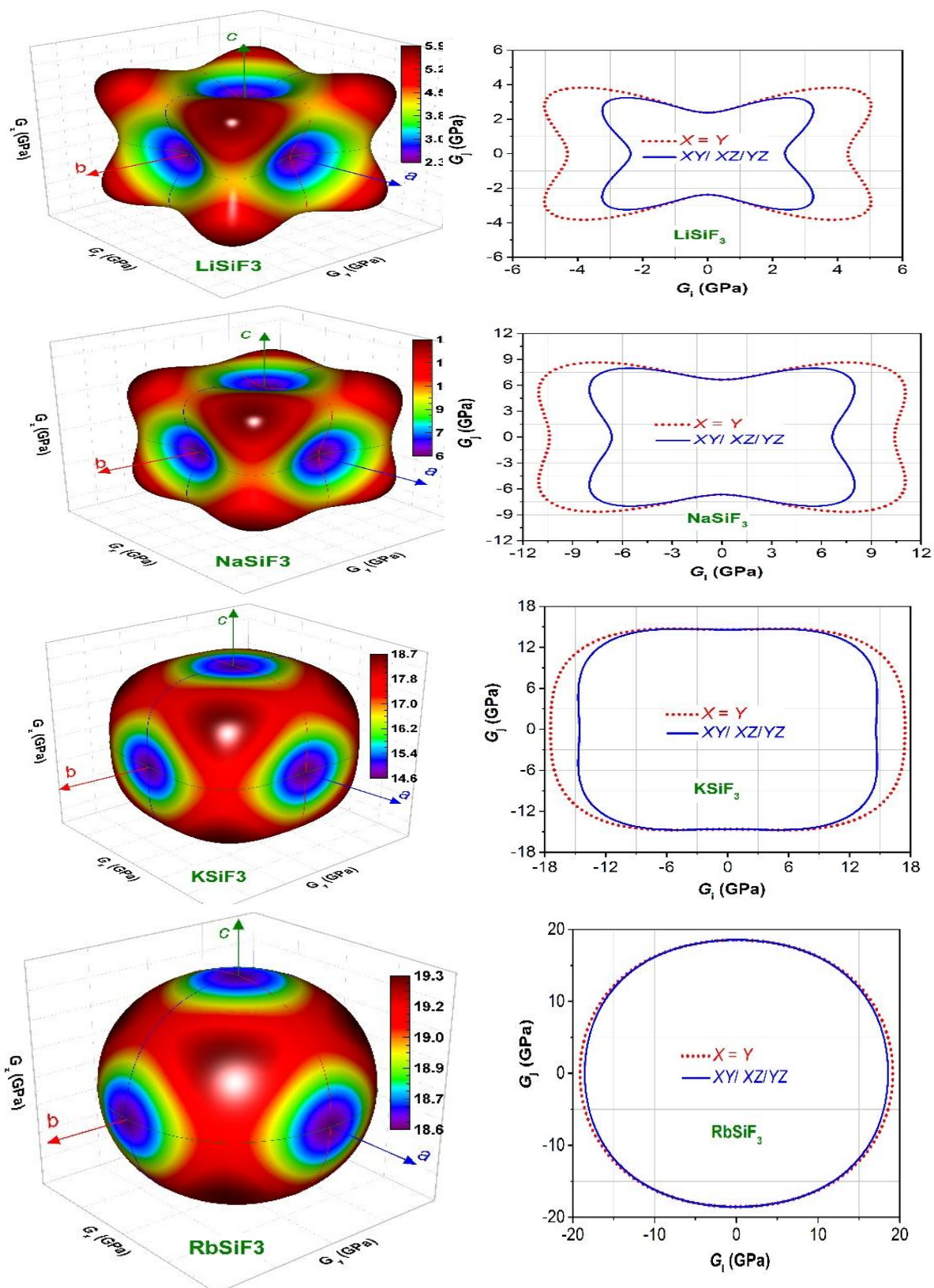


Figure III.3. Représentation tridimensionnelle de la dépendance à la direction cristalline du module de cisaillement (en GPa ; panneaux de gauche) et de leurs projections sur les plans $(x = y)$, (xy) , (xz) et (yz) pour les cristaux $LiSiF_3$, $NaSiF_3$, $KSiF_3$ et $RbSiF_3$.

III.4.3. Température de Debye et vitesse du son

En tant que mesure de l'énergie thermique associée aux vibrations des atomes, la température de Debye révèle le comportement à court terme dans un cristal. Grâce à cette caractéristique, il est possible de tester la dynamique des réseaux cristallins et la solidité des solides dans différentes conditions. Ceci est rendu encore plus significatif par l'existence d'un certain nombre de relations fondamentales entre (θ_D) et diverses propriétés physiques telles que la conductivité thermique, le coefficient diélectrique et les propriétés optiques. La conception et l'amélioration des métaux font partie intégrante du développement technologique moderne, qui sont largement potentiellement simplifiées par une meilleure compréhension de (θ_D).

Parmi les attributs qui méritent mention, on peut citer l'élasticité, la dureté, le point de fusion ainsi que la chaleur spécifique. L'élasticité propre à un matériau se trouve tissée à la manière vibratoire des atomes au sein de la structure cristalline. D'ailleurs, une température de Debye supérieure pointe vers des vibrations atomiques plus soutenues, qui, en règle générale, reflètent une moindre malléabilité du matériau. Par conséquent, le matériau tend à devenir plus habile à subir des déformations élastiques sans qu'une détérioration permanente ne s'ensuive [35]. La dureté d'un matériau est elle aussi sujette à l'influence de sa température de Debye. Lorsque les oscillations atomiques prennent une amplitude plus considérable, elles peuvent engendrer des interactions moins contraignantes entre les atomes, et par là même, réduire la résistance du matériau à une déformation plastique. Dans une veine similaire, le point de fusion d'un solide est lié à sa température de Debye. En effet, une température de Debye élevée reflète une interaction atomique d'une intensité accrue, ce qui, en retour, se concrétise par des points de fusion plus élevés pour les matériaux étudiés, amplifiant ainsi leur résistance intrinsèque[36].

La chaleur spécifique, mesurant la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un matériau, reste liée à la température de Debye. Une température de Debye supérieure montre une contribution plus marquée des oscillations atomiques à la capacité thermique du matériau, un phénomène dont l'impact peut s'avérer significatif sur sa capacité à emmagasiner et à dissiper la chaleur [37].

Les températures de Debye (θ_D), et les vitesses moyennes du son correspondantes pour les pérovskites $ASiF_3$, sont listées dans le **tableau III.3**. Ces paramètres vibrationnels apportent un éclairage essentiel sur les propriétés élastiques propres de ces matériaux. En

effet, (θ_D) représente l'énergie cinétique moyenne associée aux oscillations atomiques. Elle renseigne donc indirectement sur la rigidité du réseau. De plus, la vitesse moyenne du son quantifie la propagation des ondes acoustiques au sein du matériau. Ce paramètre intègre les énergies de liaison interatomiques qui régissent la réponse élastique collective du système. Ainsi, la détermination de (θ_D) et de la vitesse du son permet d'évaluer les similarités et disparités de comportement élastique pour la famille $ASiF_3$.

Le **tableau III.3** présente les températures de Debye (θ_D) des pérovskites $LiSiF_3$, $NaSiF_3$, $KSiF_3$ et $RbSiF_3$. Ces valeurs respectives de 231,13 K ; 289,60 K ; 343,97 K et 309,01 K renseignent sur la dynamique vibrationnelle au sein de ces matériaux. La température de Debye décrit précisément les oscillations atomiques dans le cristal. Une θ élevée indique généralement des liaisons chimiques plus rigides, capables de maintenir des vibrations énergétiques [38]. Elle traduit aussi une densité d'états vibrationnels plus importante à basse énergie [39]. Ce paramètre microscopique est donc révélateur des propriétés élastiques à l'échelle macroscopique. De plus, une (θ_D) plus forte peut influencer les caractéristiques thermiques et électroniques du matériau, en modulant notamment la conductivité thermique. Ainsi, $KSiF_3$ semble présenter les liaisons les plus rigides d'après sa (θ_D) maximale.

III.5. Propriétés électroniques des composés $ASiF_3$

III.5. 1. Structure des bandes d'énergie

La structure des bandes électroniques décrit la répartition des niveaux d'énergie accessibles aux électrons dans un matériau, en fonction de leur vecteur d'onde k qui est relié à l'impulsion. Elle représente les solutions quantiques permises par l'équation de Schrödinger régissant le comportement des électrons soumis au potentiel périodique du réseau cristallin. Mathématiquement, on trace l'énergie E des états électroniques en fonction de k selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. On distingue usuellement la bande de valence, remplie d'électrons à 0 K, et la bande de conduction initialement vide. Entre les deux se situe la bande interdite, zone sans états permis.

Nous avons utilisé la DFT basée sur les ondes planes dans la fonctionnelle GGA-PBE pour calculer les structures de bande de la pérovskite aux halogénures $ASiF_3$ susmentionnée, sur la base de structures détendues. La dispersion calculée de la bande d'énergie des composés $ASiF_3$ le long des lignes de haute symétrie dans la zone Brillouin est représentée aux **figures III.4-7** pour une plage d'énergie de -16 à 15 eV. Les **figures III.4-7** montrent que les

minimums de bande de conduction (CB) pour $LiSiF_3$ et $NaSiF_3$ sont au point (Γ), alors que les matériaux $KSiF_3$ et $RbSiF_3$ sont situés au point (R) dans la première zone Brillouin. Les maximums de bande de valence (VB) sont situés au point (R) pour tous les matériaux. Ce résultat indique que les semi-conducteurs $LiSiF_3$ et $NaSiF_3$ ont des bandes interdites indirectes ($R_V - \Gamma_C$), alors que $KSiF_3$ et $RbSiF_3$ sont des semi-conducteurs à bande interdite directe ($R_V - R_C$). Ici, une bande interdite plus élevée est observée pour les composés contenant des atomes alcalins plus lourds ($RbSiF_3$). Les valeurs de bande interdite calculées pour les composés étudiés ici dans les approximations GGA-PBE et HSE06 sont répertoriées dans le [tableau III.4](#).

Il convient de noter que la fonctionnelle GGA-PBE a tendance à sous-estimer les bandes interdites des semi-conducteurs [40,41] ; par conséquent, les valeurs de bande interdite fournies dans cet article doivent être considérées comme des estimations de la limite inférieure pouvant être utilisées pour identifier les semi-conducteurs. La fonctionnelle hybride Heyd – Scuseria – Ernzerhof (HSE06) a été utilisée pour déterminer avec précision l'écart entre les matériaux étudiés.

Tableau.III.4. Calcul de la largeur de la bande interdite (E_g) en utilisant à la fois les approximations GGA – PBE et HSE06 pour les pérovskites cubiques $ASiF_3$.

	E_{g_PBE} [eV]		E_{g_HSE06} [eV]	
$LiSiF_3$	0.282	I_{R-G}	0.93	I_{R-G}
$NaSiF_3$	0.621	I_{R-G}	0.67	I_{R-X}
$KSiF_3$	0.861	D_{R-R}	1.12	D_{R-R}
$RbSiF_3$	0.959	D_{R-R}	1.25	D_{R-R}

Le calcul HSE06 prévoyait des bandes interdites plus grandes de 0,93, 0,67, 1,12 et 1,25 eV pour $LiSiF_3$, $NaSiF_3$, $KSiF_3$ et $RbSiF_3$, respectivement. On note ici que l'utilisation de l'approximation HSE06, dans le cas de $NaSiF_3$, déplace le minimum CB du point C vers le point X. D'un point de vue pratique, un absorbeur d'énergie solaire impeccable doit avoir une bande interdite comprise entre 1,2 et 1,7 eV et un coefficient d'absorption optique élevé [42].

Sur la base des résultats HSE06, $KSiF_3$ et $RbSiF_3$ peuvent être considérés comme adaptés à une application en tant qu'absorbants de lumière.

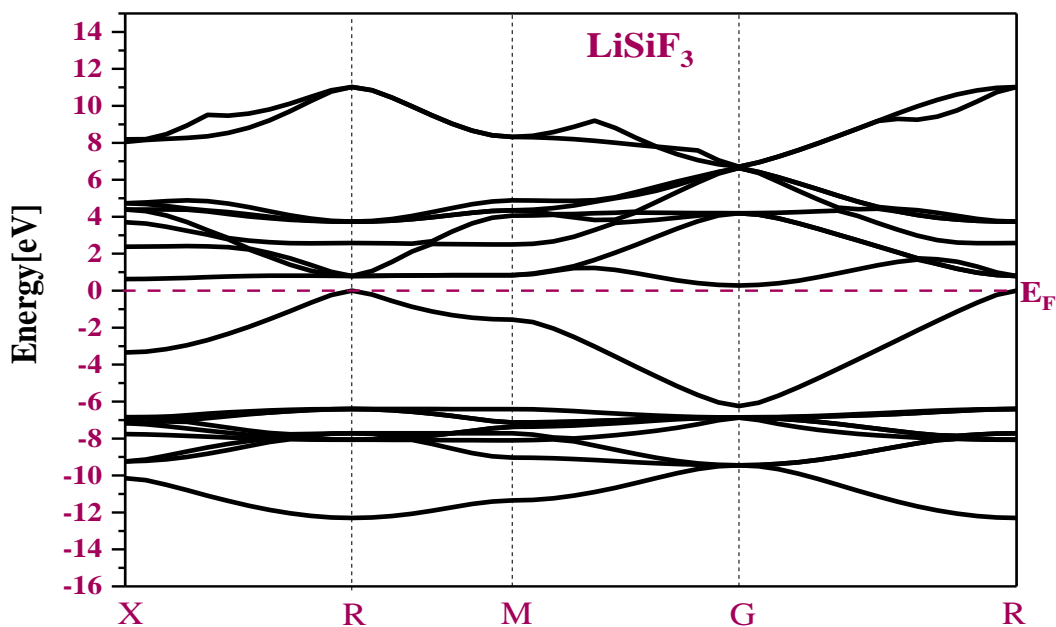


Figure III.4. La structure de bande du composé pérovskite $LiSiF_3$ calculée en employant l'approximation GGA-PBE suivant les points de haute symétrie.

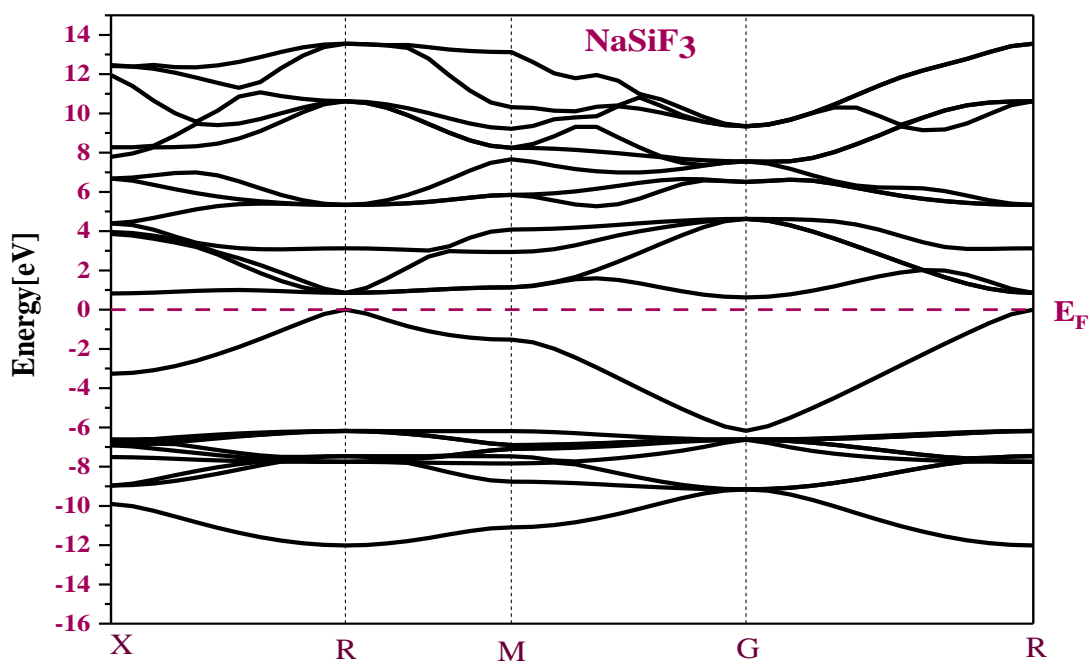


Figure III.5. La structure de bande du composé pérovskite $NaSiF_3$ calculée en employant l'approximation GGA-PBE suivant les points de haute symétrie.

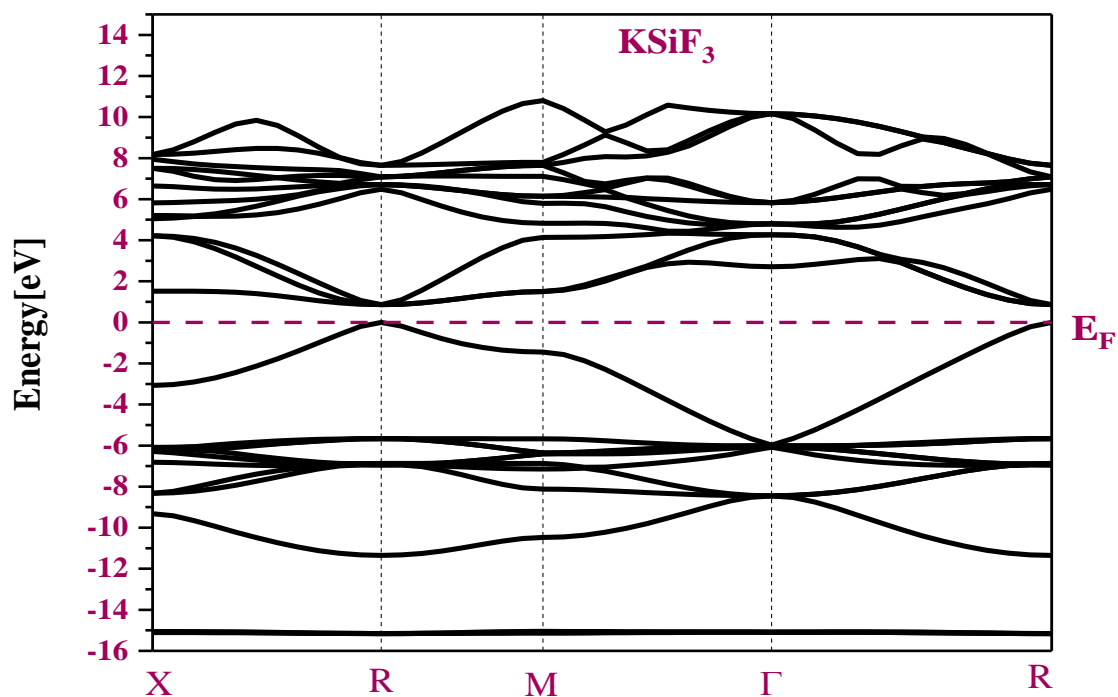


Figure III.6. La structure de bande du composé pérovskite $KSiF_3$ calculée en employant l'approximation GGA-PBE suivant les points de haute symétrie.

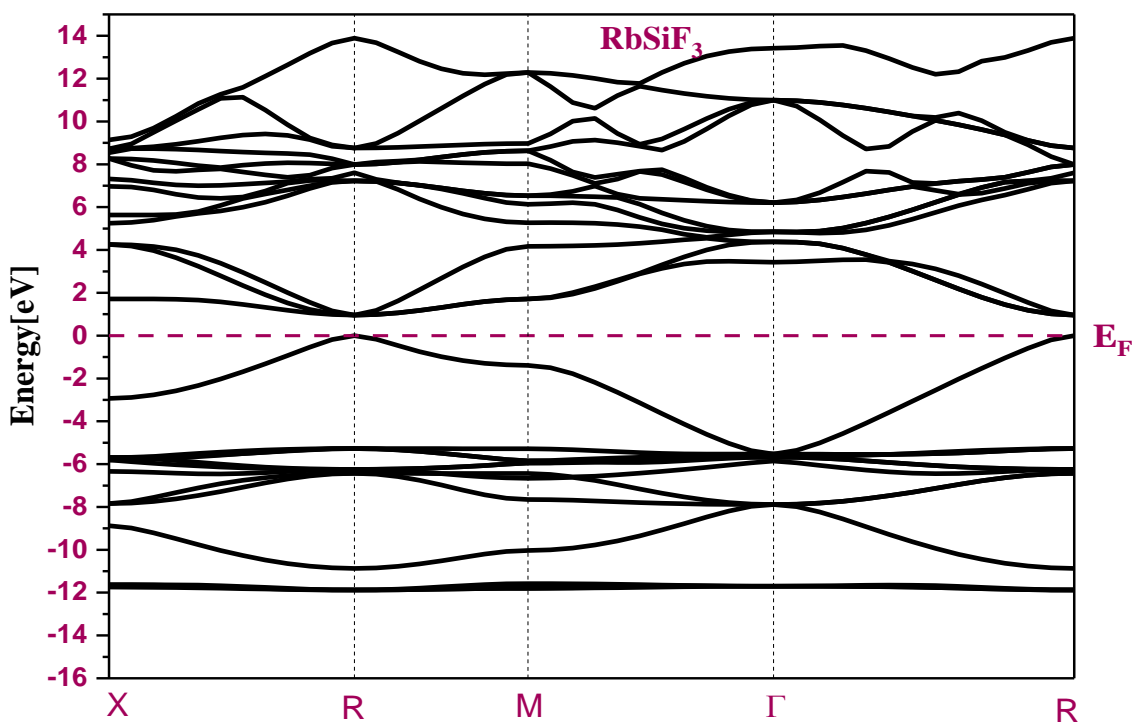


Figure III.7. La structure de bande du composé pérovskite $RbSiF_3$ calculée en employant l'approximation GGA-PBE suivant les points de haute symétrie.

III.5.2. Densité d'état

La densité d'état électronique (DOS) est une grandeur physique importante qui quantifie le nombre d'états électroniques disponibles par unité de volume et par unité d'énergie dans un matériau. L'analyse des diagrammes illustrés dans les figures III.8-11 qui décrivent les densités d'état totales et partielles ($TDOS$ et $PDOS$) permet de déterminer l'origine des états constituant les bandes de valence (BV) et les bandes de conduction (BC) des matériaux étudiés. À première vue, la densité totale d'état des structures étudiées est similaire à celle des pérovskites isostructuraux $CsPbF_3$ présentées dans les travaux de Priyanga et Thomas [43], ce qui démontre la fiabilité de la méthodologie de calcul employée dans le présent travail. Comme le montrent les figures III.8-11, les densités d'états sont presque les mêmes dans tous les cas. La seule différence apparue dans le TDOS est due à la présence de pics prononcés éloignés du niveau de Fermi dans la bande de valence (BV) dans les deux composés $KSiF_3$ et $RbSiF_3$. Ces pics centrés à $-14,5 eV$ ($-11 eV$) pour $KSiF_3$ ($RbSiF_3$) proviennent des états $K-p$ ($Rb-p$). Dans l'ensemble des composés étudiés, les états $F-p$ constituent la majorité des (BV) pour des énergies situées entre -10 et $-5 eV$, avec une petite contribution des états $Si-s$ et $Si-p$. Le groupe de la bande de valence (BV) situé au voisinage du niveau de Fermi, qui s'étend de 0 à $-4 eV$, est principalement composé d'orbitales $Si-s$ occupées, avec une petite contribution des états p des atomes Si et F.

Les orbitales $Si-p$, ainsi que les orbitales $A-s$ et $A-p$, plus une petite contribution des états F, constituent la (BC). Il convient de noter que les orbitales des atomes alcalins sont complètement absentes dans la (BV) au niveau de Fermi. Par conséquent, l'élément A ne semble pas jouer un rôle direct dans la détermination de la structure électronique des matériaux $ASiF_3$. Par conséquent, le rôle important de l'élément A est de donner un électron à la liaison $Si-F$ et de soutenir la structure pérovskite $ASiF_3$. Un comportement similaire des spectres DOS a été observé dans d'autres matériaux pérovskites à base d'atome alcalin [44].

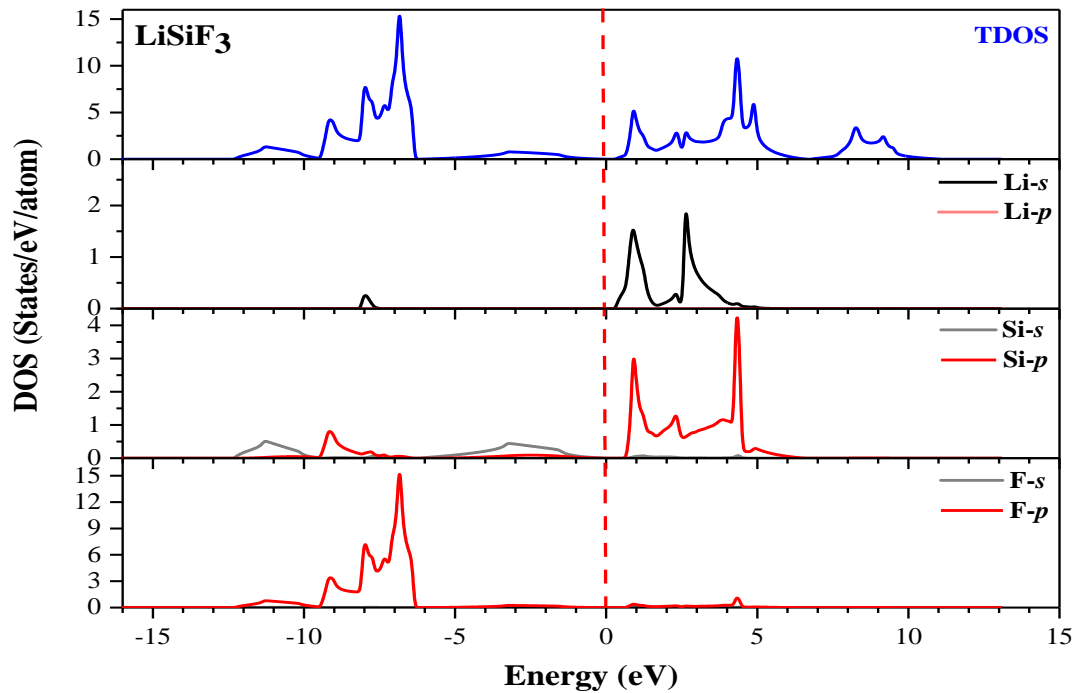


Figure III.8. La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé pérovskite $LiSiF_3$ calculée en employant l'approximation GGA-PBE.

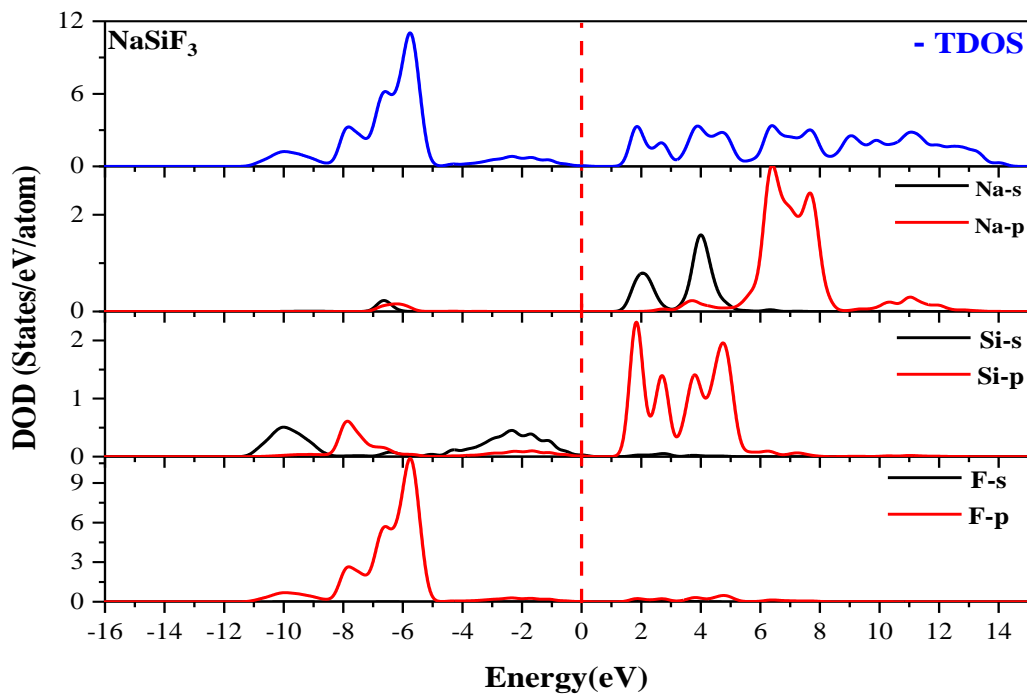


Figure III.9. La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé pérovskite $NaSiF_3$ calculée en employant l'approximation GGA-PBE.

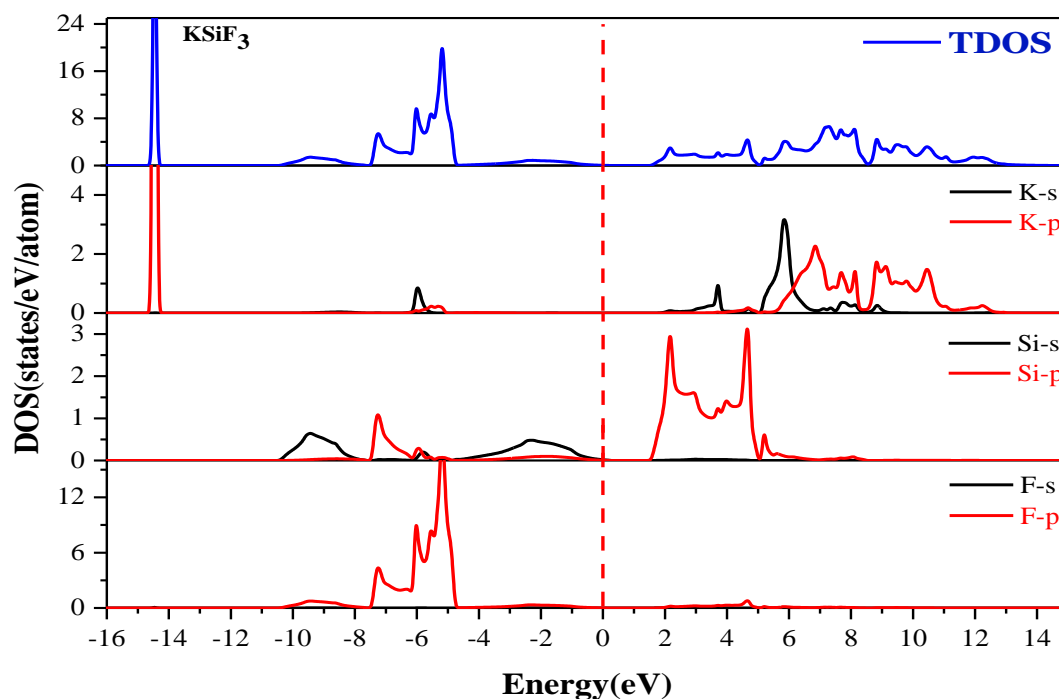


Figure III.10. La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé pérovskite $KSiF_3$ calculée en employant l'approximation GGA-PBE.

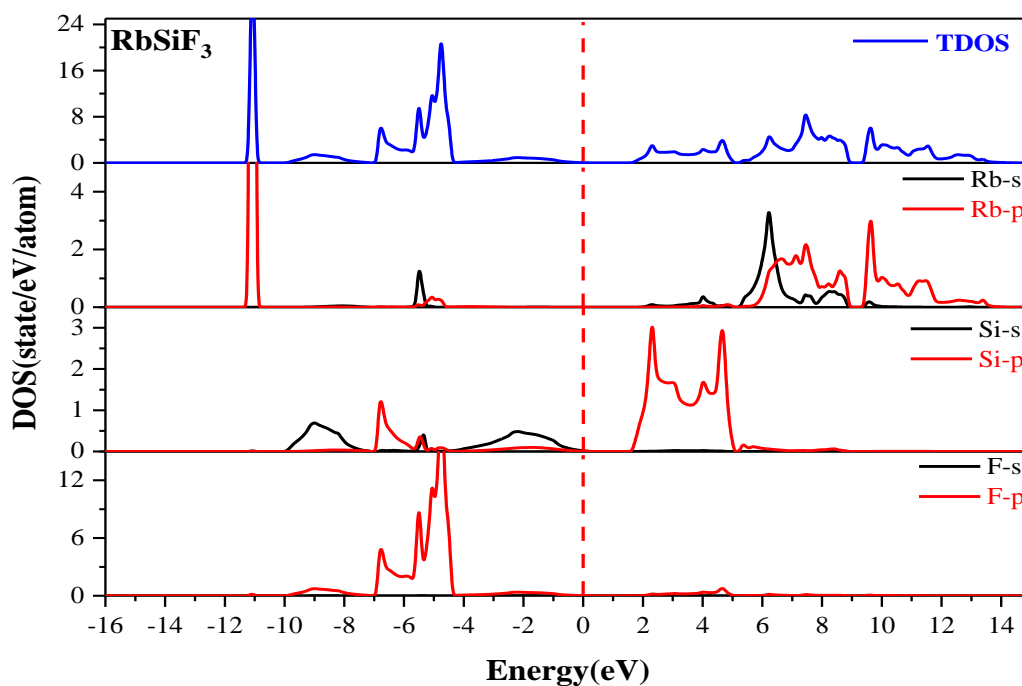


Figure III.11. La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé pérovskite $RbSiF_3$ calculée en employant l'approximation GGA-PBE.

III.5.3. Population de Mulliken

L'analyse de la population de Mulliken [45] a été utilisée pour estimer la charge électronique sur chaque atome et quantifier la liaison entre les atomes qui participent à cette liaison. Notons ici, que malgré sa simplicité et sa popularité, cette méthode reste plus qualitative que quantitative, fournissant ainsi des résultats sensibles à l'échelle atomique [46].

La charge de Mulliken et la population de liaison estimée pour des distances interatomiques sélectionnées pour les quatre composés étudiés sont rapportées dans le [tableau III.5](#). D'après les données du [tableau III.5](#), il ressort que pour tous les composés, le transfert de charge se fait des atomes du métal alcalin A et du silicium vers l'atome d'halogénure F, suggérant la configuration de charge de valence effective suivante : $Li^{0.96}Si^{1.00}(F^{-0.65})_3$, $Na^{0.86}Si^{0.93}(F^{-0.60})_3$, $K^{0.91}Si^{0.89}(F^{-0.60})_3$ and $Rb^{0.92}Si^{0.89}(F^{-0.60})_3$ for $LiSiF_3$, $NaSiF_3$, $KSiF_3$, $RbSiF_3$, respectivement.

Tableau III.5. Charge effective atomique, longueur de liaison et population de liaisons Mulliken calculée pour les pérovskites $ASiF_3$ en utilisant l'approximation GGA-PBE.

		Charge [e]	Bond	Length [\AA]	Populations
$LiSiF_3$	Li	0.96	$Li - F$	3.00	0.04
	Si	1.00	$Si - F$	2.12	-0.05
	F	-0.65			
$NaSiF_3$	Na	0.86	$Na - F$	3.02	0.14
	Si	0.93	$Si - F$	2.14	-0.03
	F	-0.60			
$KSiF_3$	K	0.91	$K - F$	3.07	0.14
	Si	0.89	$Si - F$	2.17	0.00
	F	-0.60			
$RbSiF_3$	Rb	0.92	$Rb - F$	3.11	0.13
	Si	0.89	$Si - F$	2.20	0.03
	F	-0.60			

Le degré de covalence d'une liaison entre deux atomes est mesuré par la population de liaisons de Mulliken. En conséquence, une valeur de population de liaisons égale à zéro suggère que la liaison est parfaitement ionique ; une valeur négative indique une condition anti-liaison ; et une augmentation de la valeur positive de la population obligatoire implique une augmentation du degré de covalence de l'obligation [47].

Comme démontré dans le [tableau III.5](#), l'interaction entre les atomes alcalins A et l'atome F ($A-F$) est ionique avec un petit caractère covalent dans $NaSiF_3$, $KSiF_3$ et $RbSiF_3$, alors que les interactions $Si-F$ ont un caractère ionique idéal. Concernant $LiSiF_3$, les liaisons $Li-F$ et $Si-F$ sont caractérisées par une liaison ionique parfaite. Il est noté ici que la nature des liaisons entre les atomes voisins des composés $ASiF_3$ est presque similaire aux autres liaisons des composés pérovskites [48].

III.5.4. Masses effectives des électrons et des trous

Dans la théorie semi-classique du transport, les électrons et les trous dans les semi-conducteurs ont respectivement des masses effectives m_h^* et m_e^* . Les masses effectives m_h^* et m_e^* dans ce modèle décrivent la façon dont les trous et les électrons réagissent à un champ électrique. En conséquence, m_h^* et m_e^* , ainsi que la diffusion des porteurs de charge par les phonons, sont deux facteurs essentiels pour déterminer les caractéristiques de transport des porteurs de charge dans les semi-conducteurs [49]. Les tenseurs de masse effectifs des trous et des électrons dans les systèmes cristallins 3D sont liés à la matrice Hessienne d'énergie au (BVM) et (BCM) [49]. Dans ce travail, les masses effectives des semi-conducteurs à bande interdite directe $KSiF_3$ et $RbSiF_3$ sont obtenues en utilisant la relation de dispersion $E(k)$ des structures de bande. Nous avons ajusté les courbes de dispersion avec une fonction parabolique principalement près des maxima des courbes de dispersion au point (R) pour obtenir les masses effectives selon l'équation suivante :

$$m^*(k) = \hbar^2 \times (\partial^2 E(k) / \partial k^2)^{-1} \quad (\text{III. 13})$$

Où $m^*(k)$, \hbar , $E(k)$ et k sont respectivement la masse effective, les constantes de Plank réduites, l'énergie et le vecteur d'onde. À titre de comparaison, toutes les valeurs calculées des masses effectives des composés $KSiF_3$ et $RbSiF_3$ sont résumées dans le [tableau III.6](#) avec d'autres valeurs existantes de certains pérovskites isostructuraux. En se référant au [tableau III.6](#), on peut remarquer que les valeurs calculées des masses effectives de $KSiF_3$ et $RbSiF_3$ sont relativement faibles à la fois pour les électrons et les trous.

Tableau.III.6. Masses effectives calculées des électrons (m_e^*) et des trous (m_h^*) pour les monocristaux $KSiF_3$ et $RbSiF_3$ par rapport aux données d'autres matériaux isostructuraux.

	$LiSiF_3$	$NaSiF_3$	$KSiF_3$	$RbSiF_3$	$CsSnCl_3$ [52,54]	$CsPbI_3$ [54,56]	$CsSnI_3$ [53,55]	$CH_3NH_3PbI_3$ [54,56]
$m_{e_PBE}^*$	1.08	0.89	0.11	0.12	0.09	-	-	0.32
$m_{h_PBE}^*$	-0.11	-0.12	-0.12	-0.13	-0.14	-0.082	-0.023	-0.37

Quantitativement, les valeurs m_e^* et m_h^* sont comparables à celles des autres composés et sont supposées être de bons candidats dans le domaine des cellules solaires [30,50,51].

III.5.5. Mobilité des porteurs de charge

La mobilité des porteurs de charge μ_{2D} est le paramètre le plus important pour les propriétés de transport des matériaux pour fabriquer des dispositifs électroniques de puissance efficaces. La mobilité des porteurs de charge peut être obtenue en utilisant la théorie du potentiel de déformation (DP), qui a été proposée pour la première fois par Bardeen et Shockley [57]. Selon la théorie (DP), avec la masse effective m , la mobilité des porteurs dépend du module d'élasticité C_{2D} et des constantes de potentiel de déformation E_d via l'équation suivante [58] :

$$\mu_{2D} = \frac{e\hbar^3 C_{2D}}{K_B T m^* \bar{m} E_d^2} \quad (\text{III. 14})$$

D'où e est la charge de l'électron, \hbar fait référence à la constante de Planck, K_B est la constante de Boltzmann, T la température et \bar{m} la masse effective moyenne. La constante du potentiel de déformation (E_d) du maximum de la bande de valence (VBM) pour les trous ou du minimum de la bande de conduction (CBM) pour les électrons le long de la direction de transport est donnée par l'expression [58,59] :

$$E_d = \frac{\Delta E_{edge}}{\epsilon_{uni}} \quad (\text{III. 15})$$

Avec E_{edge} est la variation de d'énergie de la bande sous la compression et l'expansion des mailles, $\epsilon_{uni} = \Delta l/l_0$ désigne la petite déformation uniaxiale le long de la direction de transport, l_0 est la constante du réseau dans la direction de transport et Δl est la déformation. Le module élastique C_{2D} est obtenu par [58,59] :

$$C_{2D} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{uni}^2} \quad (\text{III. 16})$$

Où E est l'énergie totale, V la surface de la cellule unitaire simulée. Les valeurs des constantes C_{2D} et E_d sont obtenues en ajustant l'énergie dépendante de la contrainte et la position du bord de la bande, comme indiqué sur les figures III.12-15 et les figures III.16-19, respectivement. Le calcul de la mobilité des porteurs a été effectué le long de la direction de transport x à température ambiante ($T = 300$). En première approximation, étant donné la symétrie cubique des structures étudiées, et la répartition homogène des atomes selon les trois directions x , y et z , nous avons considéré que la valeur de la masse effective est la même dans toutes les directions. Les constantes DP estimées E_d , le module élastique C_{2D} et les valeurs de mobilité des porteurs pour les pérovskites $ASiF_3$ sont résumées dans le tableau III.7.

Tableau.III.7. Constantes de potentiel de déformation E_d , module d'élasticité C_{2D} et mobilité des porteurs de charge μ calculés pour les monocristaux $ASiF_3$ par rapport aux données d'autres matériaux isostructuraux.

Phases	Carrier type	E_d (eV)	C_{2D} (N/m ²)	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
LiSiF ₃	e	-6.918	30.89	11.688
	h	-9.020	30.89	662.786
NaSiF ₃	e	-6.828	26.58	15.203
	h	-8.235	26.58	574.935
KSiF ₃	e	-8.225	25.95	669.629
	h	-9.592	25.95	412.12
RbSiF ₃	e	-7.599	30.09	764.365
	h	-9.091	30.09	455.057
GaInSe ₃ [60]	e	-	-	580.55
GaInTe ₃ [60]	e	-	-	532.18

Premièrement, pour les composés $LiSiF_3$ et $NaSiF_3$, la mobilité des trous est bien supérieure à celle des électrons, ce qui signifie que les trous sont plus mobiles que les électrons. Contrairement à la situation dans les semi-conducteurs à bande interdite directe

$KSiF_3$ et $RbSiF_3$, la mobilité des électrons est supérieure à celle des trous, ce qui signifie que les électrons sont plus mobiles que les trous. Fait intéressant, la mobilité électronique de $KSiF_3$ et $RbSiF_3$ est calculée pour être jusqu'à 670 et 764 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, respectivement.

Comparativement à d'autres valeurs pour des composés isostructuraux données dans le [tableau III.7](#), ce résultat suggère que les semi-conducteurs à bande interdite directe $KSiF_3$ et $RbSiF_3$ pourraient être des matériaux potentiels pour des applications dans des dispositifs électroniques.

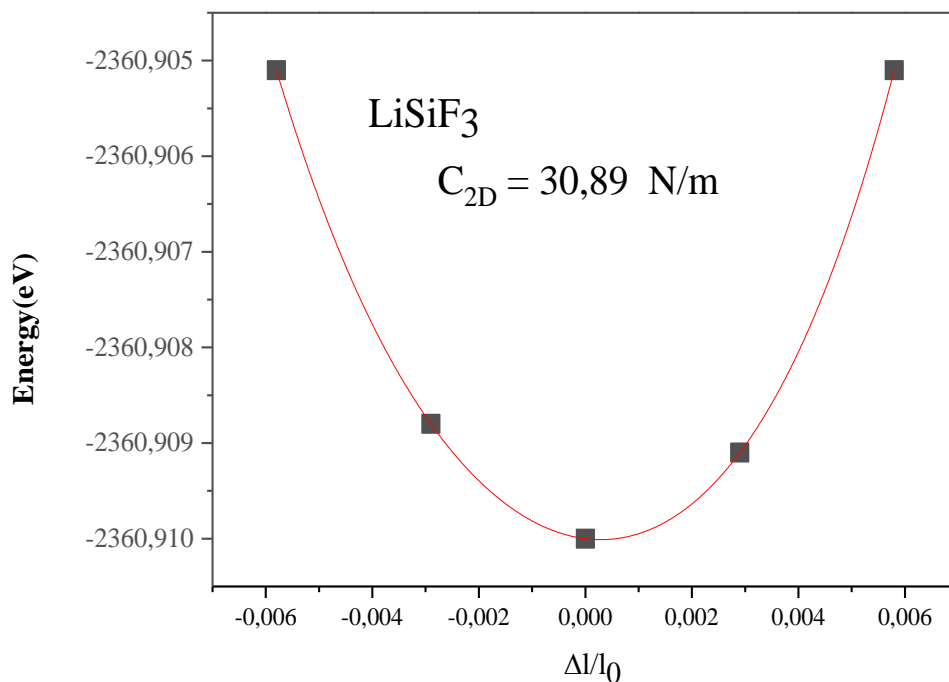


Figure III.12. Énergie totale dépendante de contrainte pour le pérovskite $LiSiF_3$.

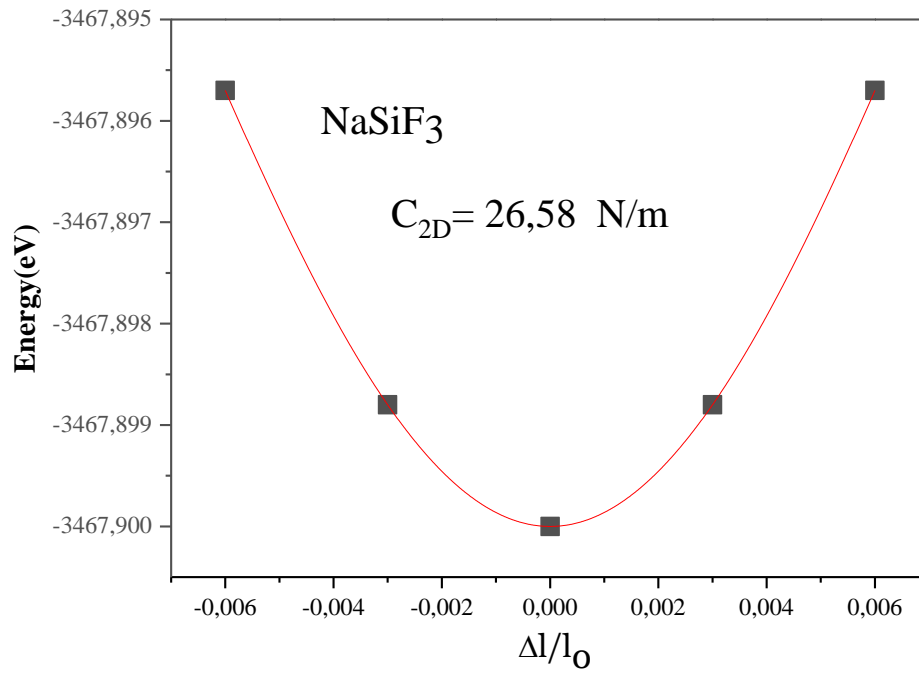


Figure III.13. Énergie totale dépendante de contrainte pour le pérovskite NaSiF₃.

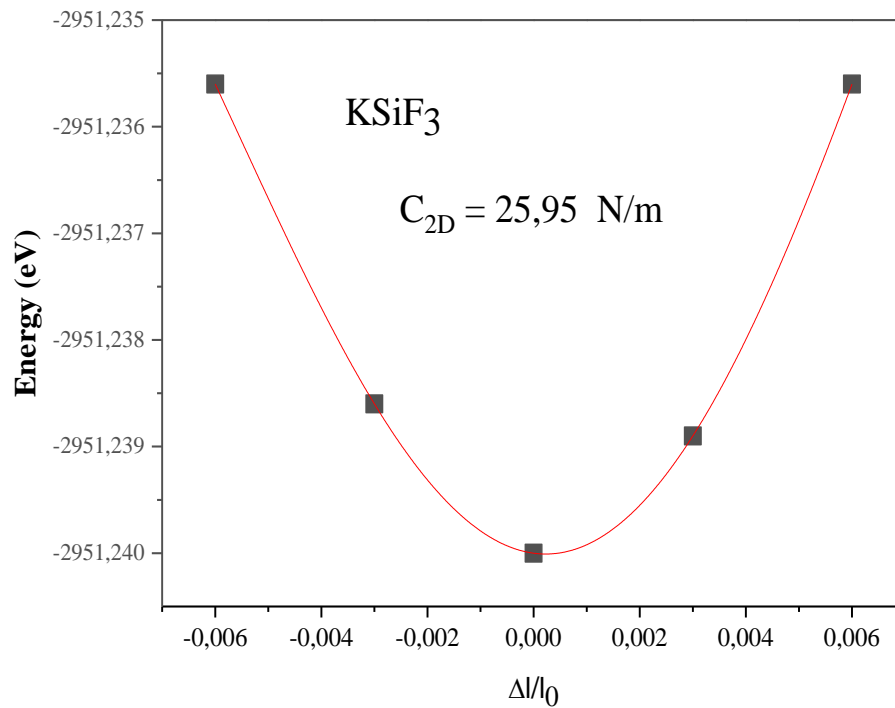


Figure III.14. Énergie totale dépendante de contrainte pour le pérovskite KSiF₃.

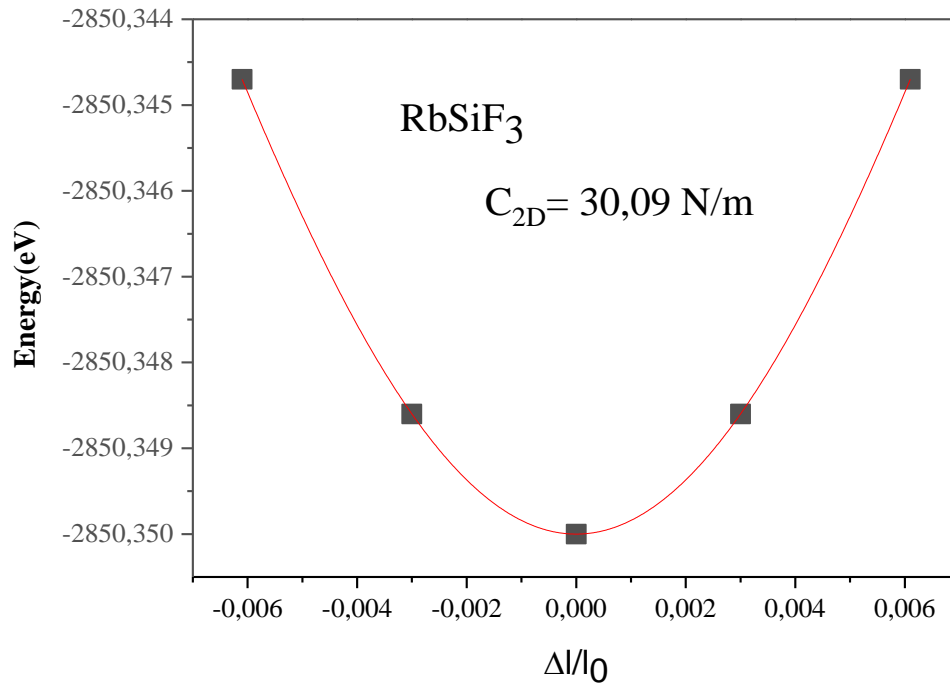


Figure III.15. Énergie totale dépendante de contrainte pour le pérovskite $RbSiF_3$.

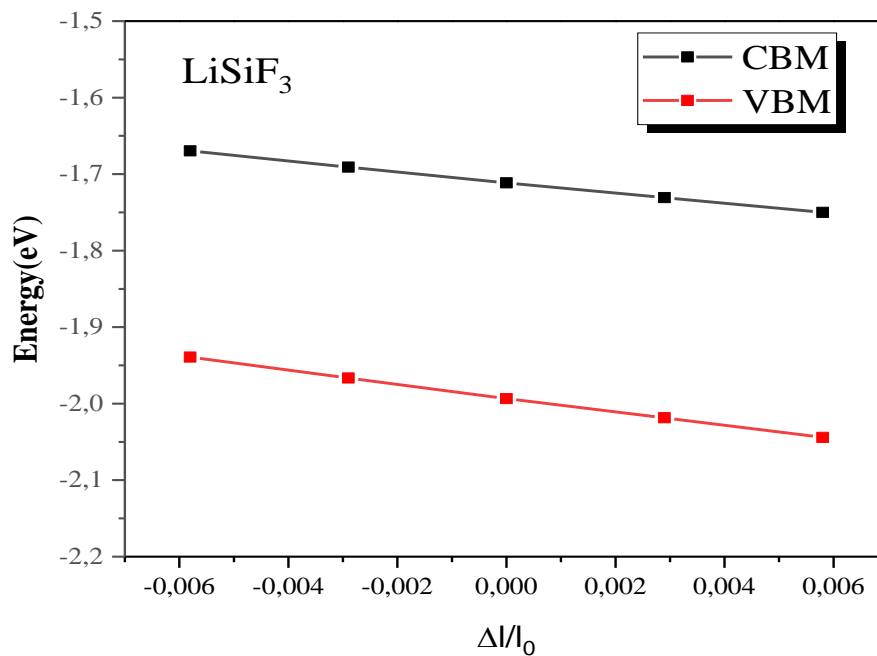


Figure III.16. Positions de bord de bande dépendantes de la contrainte pour $LiSiF_3$.

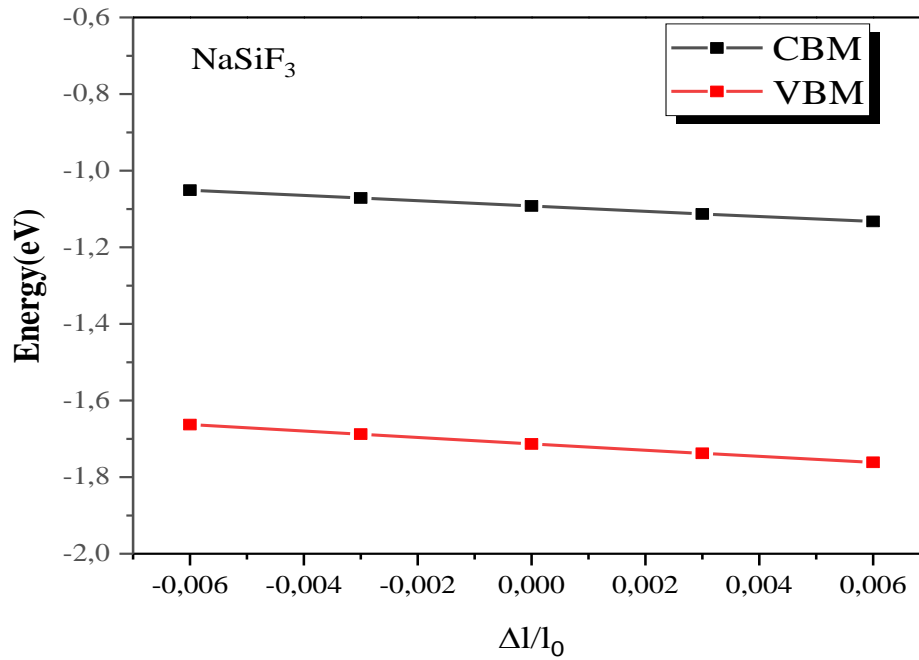


Figure III.17. Positions de bord de bande dépendantes de la contrainte pour NaSiF₃.

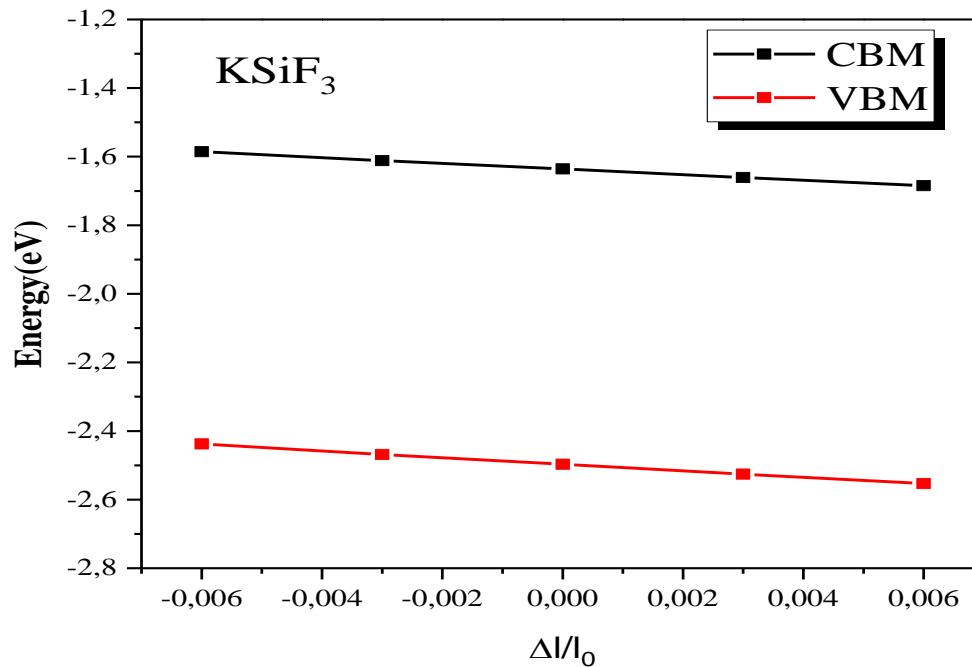


Figure III.18. Positions de bord de bande dépendantes de la contrainte pour KSiF₃.

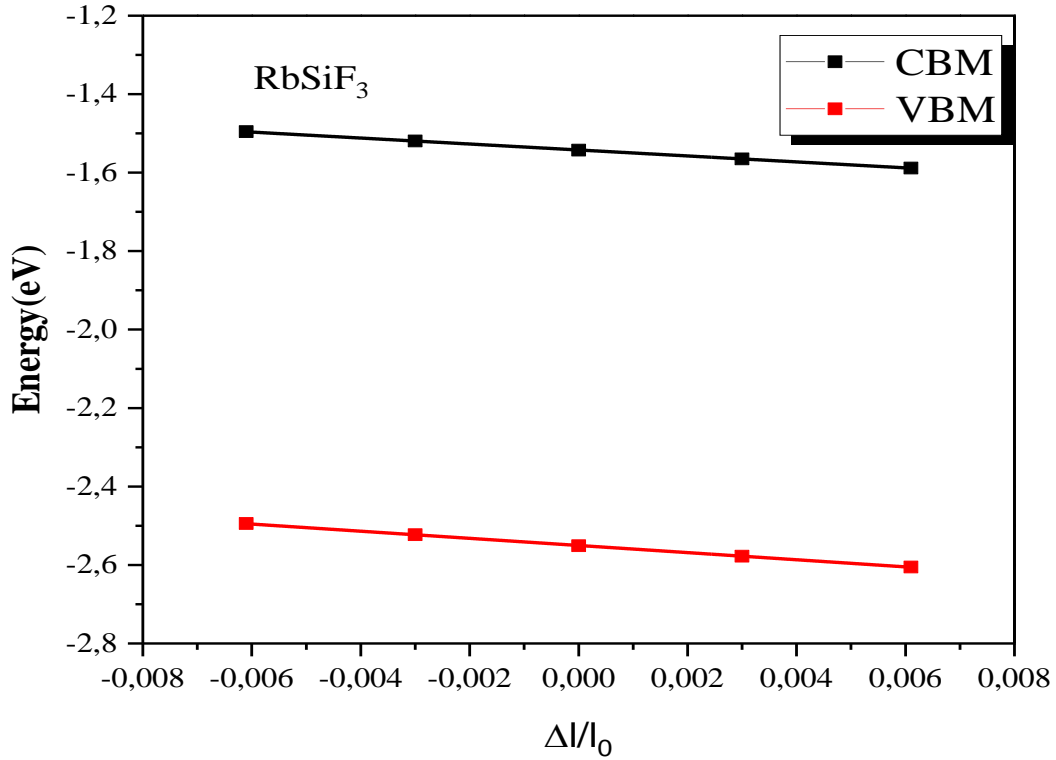


Figure III.19. Positions de bord de bande dépendantes de la contrainte pour $RbSiF_3$.

III.6. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des pérovskites $ASiF_3$ ont été étudiées. La réponse des matériaux au rayonnement incident est décrite par la fonction diélectrique complexe dépendante de la fréquence :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 17})$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ décrit l'absorption du rayonnement électromagnétique incident induite par les transitions électroniques interbandes, et il peut refléter la structure de bande d'énergie ainsi que d'autres informations spectrales. Pour les transitions électroniques verticales entre (BC) et (BV) , la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ peut être obtenue dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire et de l'approximation dipolaire en utilisant l'équation suivante [61,62] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\pi e^2}{m_e^2 \omega^2 \varepsilon_0} \sum_{c,V} \int_{BZ} |\langle \psi_k^c | \vec{P}_i | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) dk^3 \quad (\text{III. 18})$$

Où ψ_k^c et E_k^c (ψ_k^v et E_k^v) sont la fonction d'onde et les valeurs propres des états initiaux (finaux) à k , respectivement, et $\hbar\omega$ et \vec{P}_i font référence à la photoénergie incidente et à

l'opérateur de quantité de mouvement. La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ est obtenue à partir de $\varepsilon_2(\omega)$ au moyen de la relation de Kramers-Kronig [63]. La connaissance de la fonction diélectrique complexe permet de déterminer les différents paramètres optiques, tels que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$, en utilisant les expressions courantes suivantes [32] :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III. 19})$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III. 20})$$

L'énergie photonique de toutes les quantités optiques linéaires calculées est représentée dans une plage d'énergie de 0 à 15 eV. L'élargissement spectral est choisi à 0,1 eV. Les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons sont représentées sur les figures III.20-23. On voit dans tous les cas que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique augmente lentement au-delà de la fréquence statique $\varepsilon(0) = \varepsilon_1(\omega \rightarrow 0)$ à un pic dans la section d'énergie inférieure du spectre visible, puis diminue rapidement et devient négative.

Tableau.III.8. Valeurs de la fonction diélectrique $\varepsilon(0)$ et indices de réfraction statiques calculés pour les cristaux $ASiF_3$.

	LiSiF ₃	NaSiF ₃	KSiF ₃	RbSiF ₃
$\varepsilon(0)$	5.82	5.39	4.75	4.61
$n(0)$	2.41	2.32	2.17	2.14

L'amortissement du rayonnement incident dans $LiSiF_3$, $NaSiF_3$, $KSiF_3$ et $RbSiF_3$ se produit à partir de 3,45 à 4,61 eV, de 3,69 à 4,90 eV, de 4,59 à 5,55 eV et de 4,72 à 5,10 eV, respectivement. Les fréquences statiques estimées $\varepsilon(0)$ des pérovskites $ASiF_3$ sont répertoriées dans le tableau III.8.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ est directement associée à la structure de bande électronique d'un matériau et définit le comportement d'absorption. Dans les figures III.20-23, les énergies de

seuil de la fonction diélectrique se produisent à 0,63, 0,69, 1,14 et 1,24 eV pour les matériaux $LiSiF_3$, $NaSiF_3$, $KSiF_3$ et $RbSiF_3$, respectivement, ce qui correspond à la valeur du gap fondamental pour les composés $ASiF_3$ à l'équilibre.

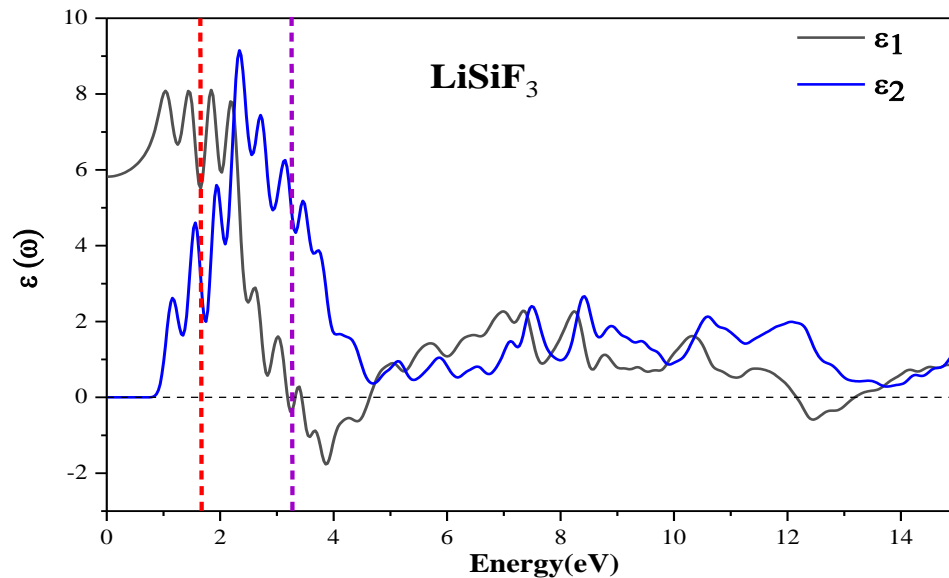


Figure III.20. Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le pérovskite $LiSiF_3$. Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible.

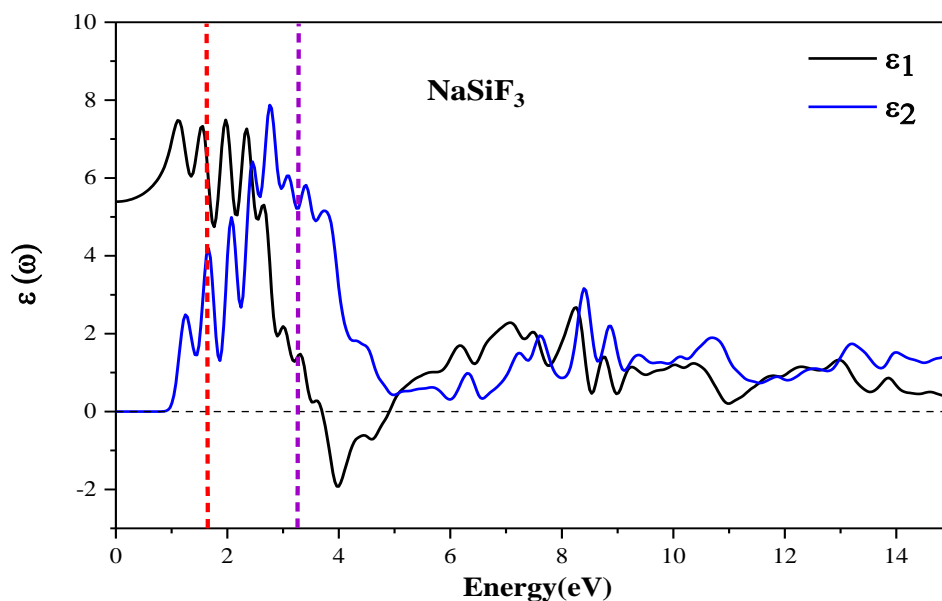


Figure.III.21. Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le pérovskite NaSiF₃. Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible.

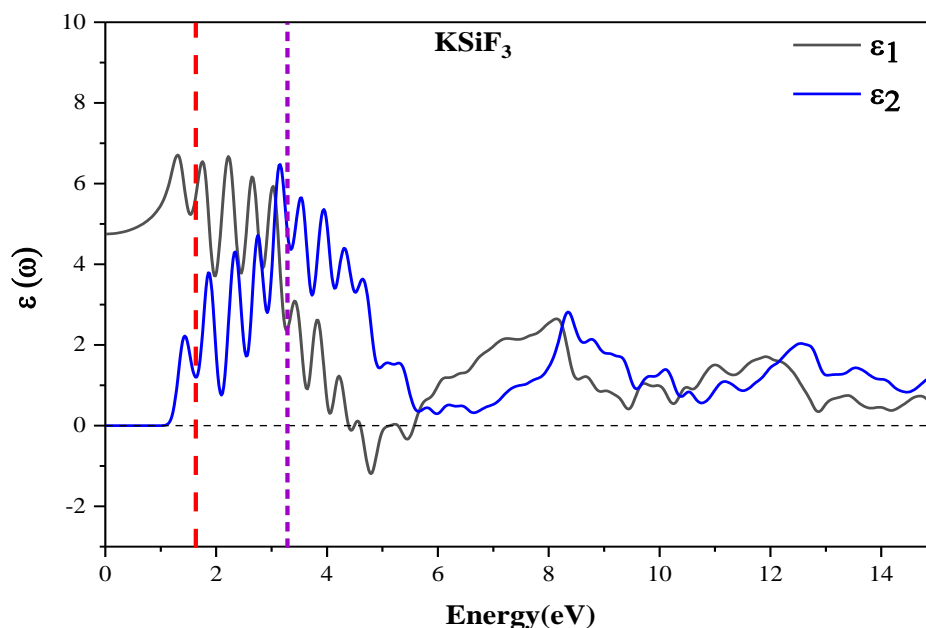


Figure.III.22. Partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le pérovskite KSiF₃. Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible.

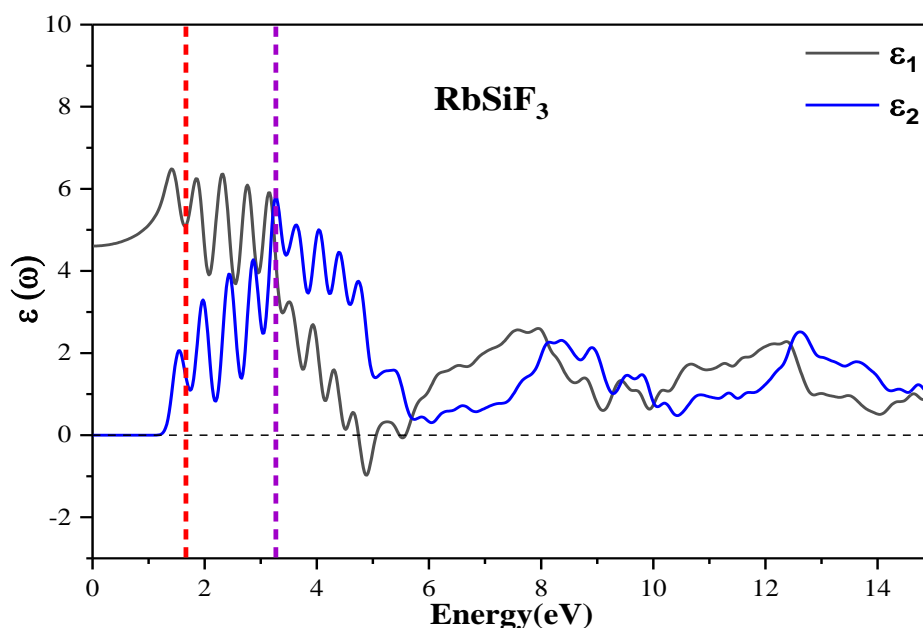
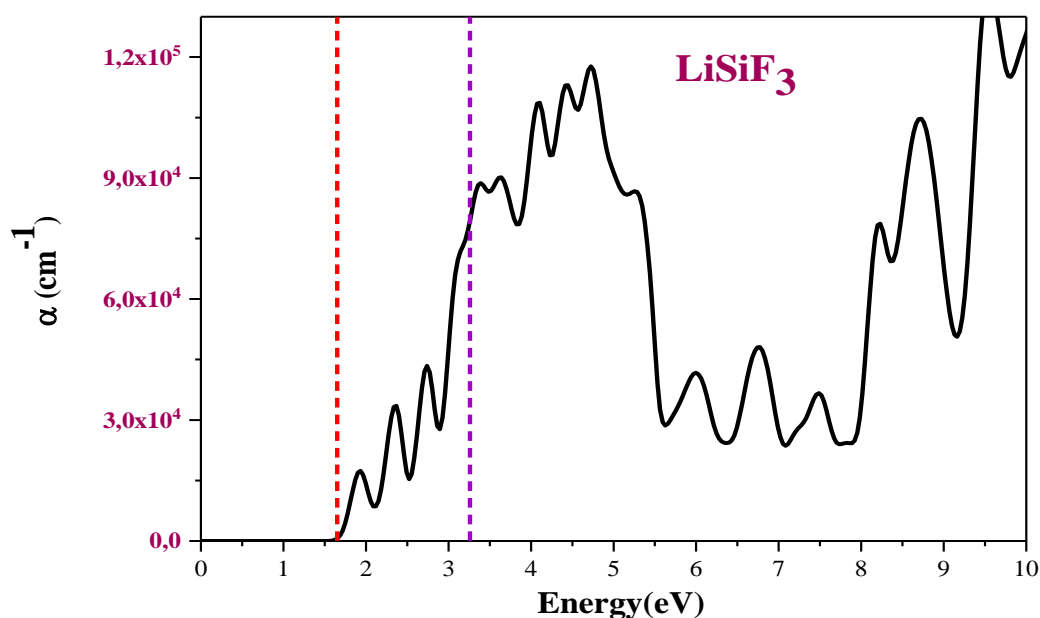


Figure.III.23. Partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le pérovskite $RbSiF_3$. Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible.

La variation du spectre d'absorption $\alpha(\omega)$ est présentée sur les figures III.24-27. Il a été rapporté que, l'absorption de la lumière pour les semi-conducteurs, est typiquement de l'ordre de 10^4 à 10^6 cm^{-1} au-dessus du bord d'absorption [64]. Les valeurs des pics d'absorption maximale appartenant au spectre visible sont listées dans le tableau III.9. Pour tous les composés, une absorption optique importante de l'ordre de 10^4 cm^{-1} est observée dans une gamme d'énergie qui couvre la quasi-totalité du spectre visible. De plus, une absorption optique considérable semble se produire sur une large gamme d'énergies de photons incidents, à partir de la limite maximale de la lumière visible jusqu'à 10 eV dans le spectre UV, pour des énergies plus élevées. Ceci implique que la gamme d'absorption des composés étudiés n'est pas restreinte à la région visible. Cette découverte confirme le potentiel des pérovskites $ASiF_3$ en tant que dispositifs optoélectroniques de cellules solaires pour les régions visible et UV du spectre électromagnétique.

Tableau.III.9. Coefficient d'absorption $\alpha(10^4 cm^{-1})$ calculé dans un intervalle d'énergie de 1,65 eV à 3,26 eV pour les cristaux $ASiF_3$.

LiSiF ₃		NaSiF ₃		KSiF ₃		RbSiF ₃	
Energie	α	Energie	α	Energie	α	Energie	α
1.96	3.2	2.16	3.2	1.9	2.4	1.99	2.3
2.4	6.6	2.5	4.8	2.4	3.5	2.5	3.4
2.74	7.7	2.82	7.4	2.77	4.4	2.89	4.2
3.33	7.8	3.13	7.7	3.2	7.1	3.3	6.6

**Figure III.24.** Coefficient d'absorption calculé en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le composé $LiSiF_3$. Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible.

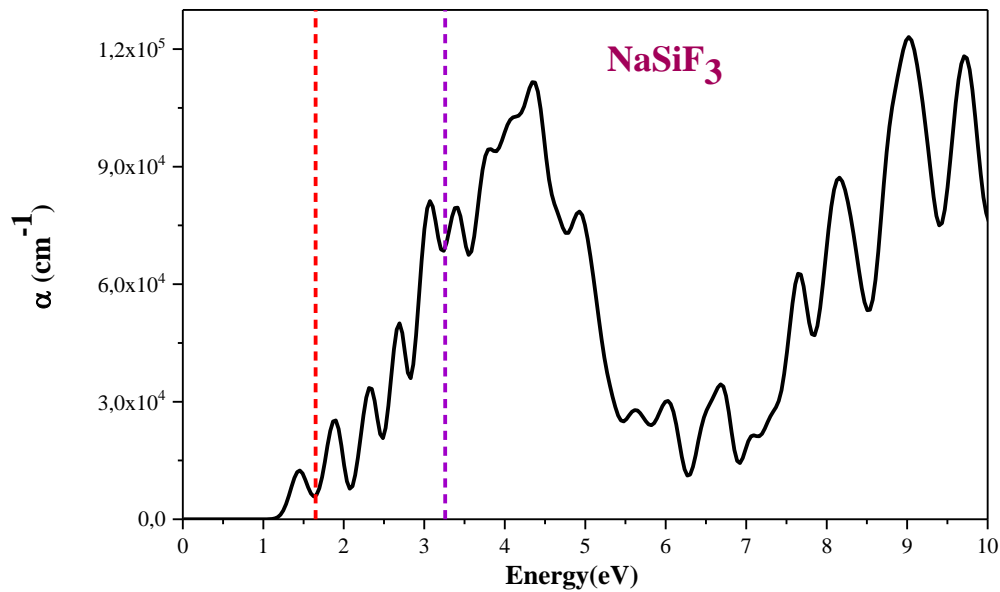


Figure III.25. Coefficient d'absorption calculé en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le composé NaSiF_3 . Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible.

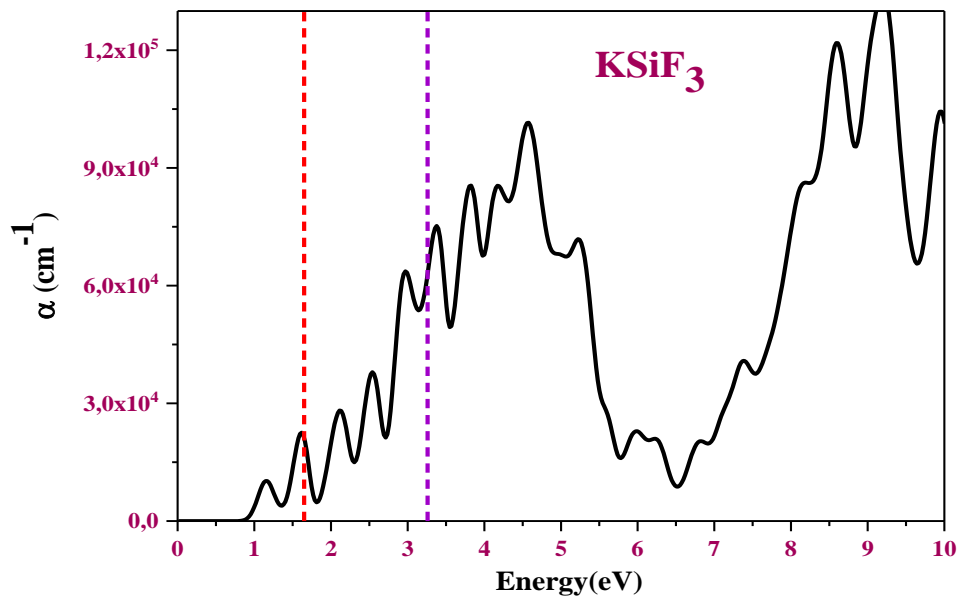


Figure III.26. Coefficient d'absorption calculé en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le composé KSiF_3 . Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible.

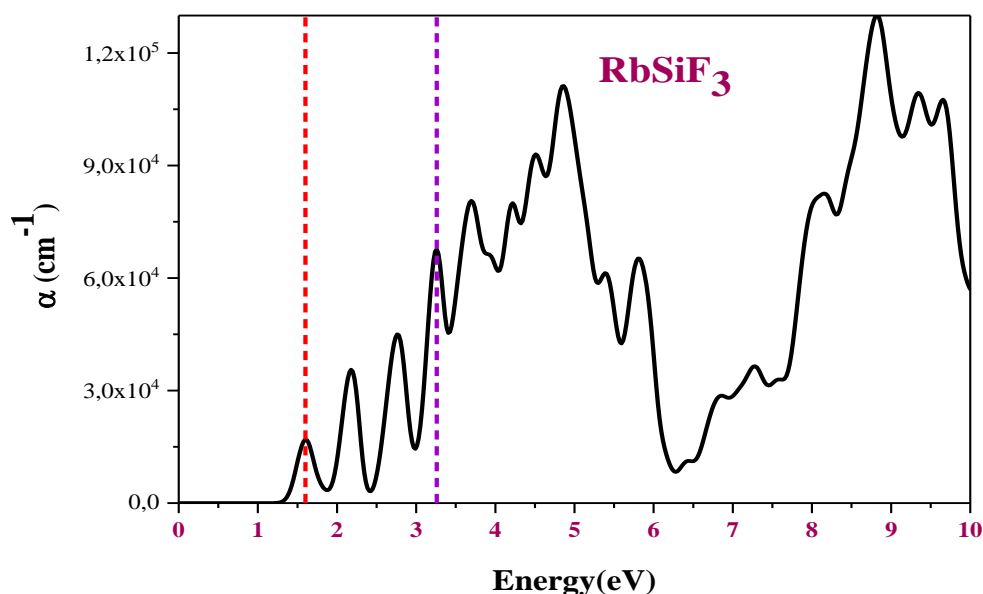


Figure III.27. Coefficient d'absorption calculé en utilisant l'approximation GGA-PBE pour le composé $RbSiF_3$. Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible.

L'indice de réfraction est lié à la mesure dans laquelle la vitesse du rayonnement est diminuée dans une substance. L'indice de réfraction estimé $n(\omega)$ représenté sur les figures III.28-31 suit une tendance similaire à celle de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Pour les énergies inférieures, la fonction d'indice de réfraction est presque constante. Au fur et à mesure que l'énergie augmente, la fonction $n(\omega)$ atteint une valeur maximale et présente une tendance à la baisse pour les valeurs d'énergie plus élevées. Comparativement, le composé $LiSiF_3$ possède le pic d'indice de réfraction le plus élevé, dont la valeur est de 2,96 à 2,27 eV, et la valeur minimale de n est égale à 0,4 à 4,57 eV. Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(\omega = 0)$ répertoriées dans le tableau III.8 indiquent que $n(\omega)$ décroît de $LiSiF_3$ à $RbSiF_3$.

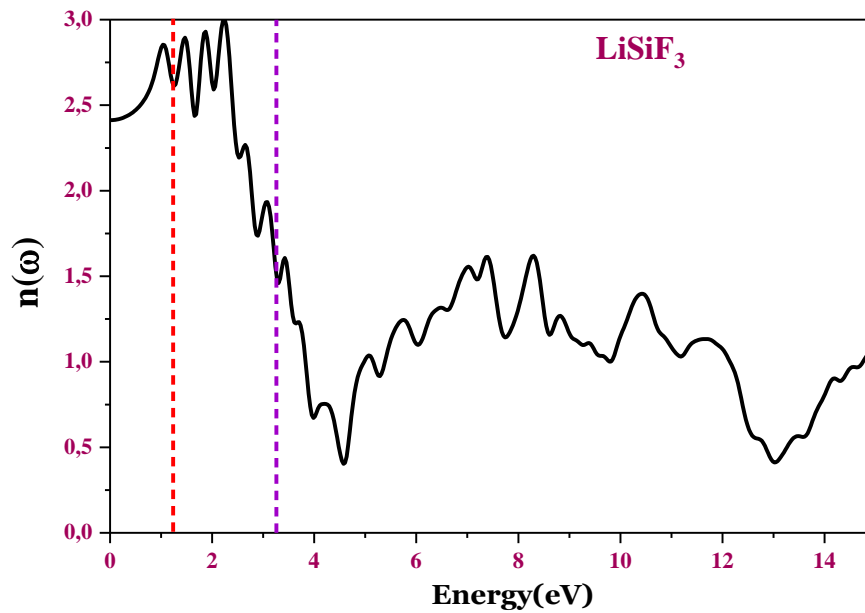


Figure III.28. Indice de réfraction calculé à l'aide de l'approximation GGA–PBE pour le composé $LiSiF_3$. Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible.

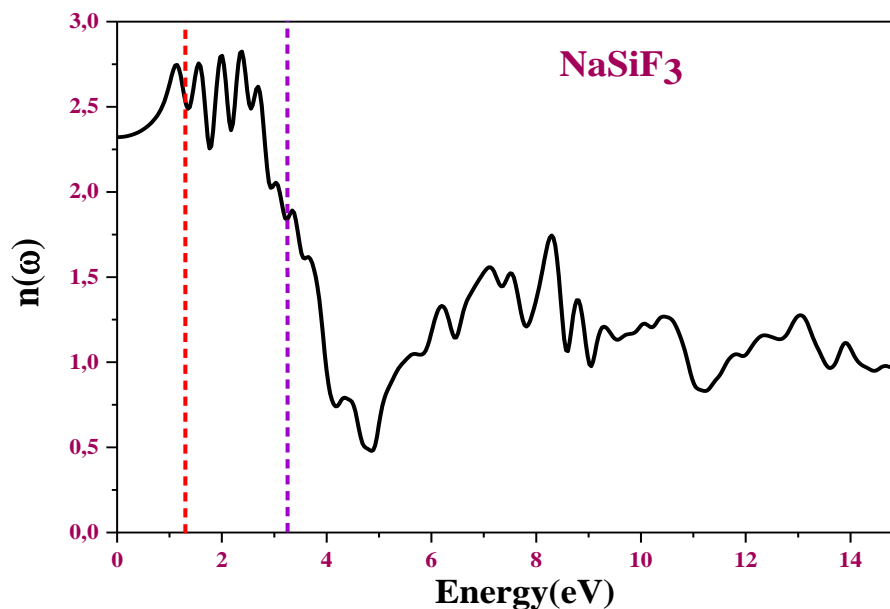


Figure III.29. Indice de réfraction calculé à l'aide de l'approximation GGA–PBE pour le composé $NaSiF_3$. Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible.

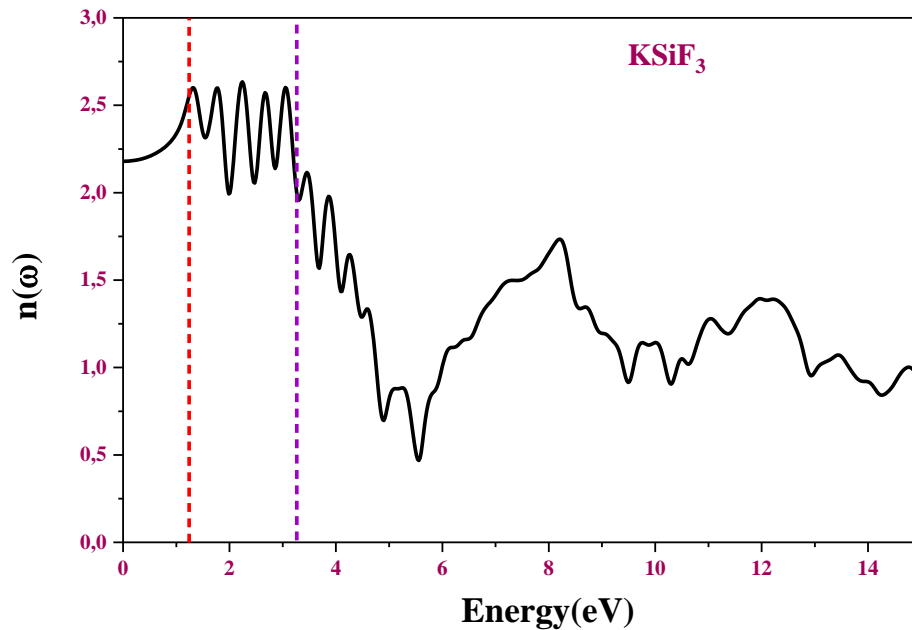


Figure III.30. Indice de réfraction calculé à l'aide de l'approximation GGA–PBE pour le composé $KSiF_3$. Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible.

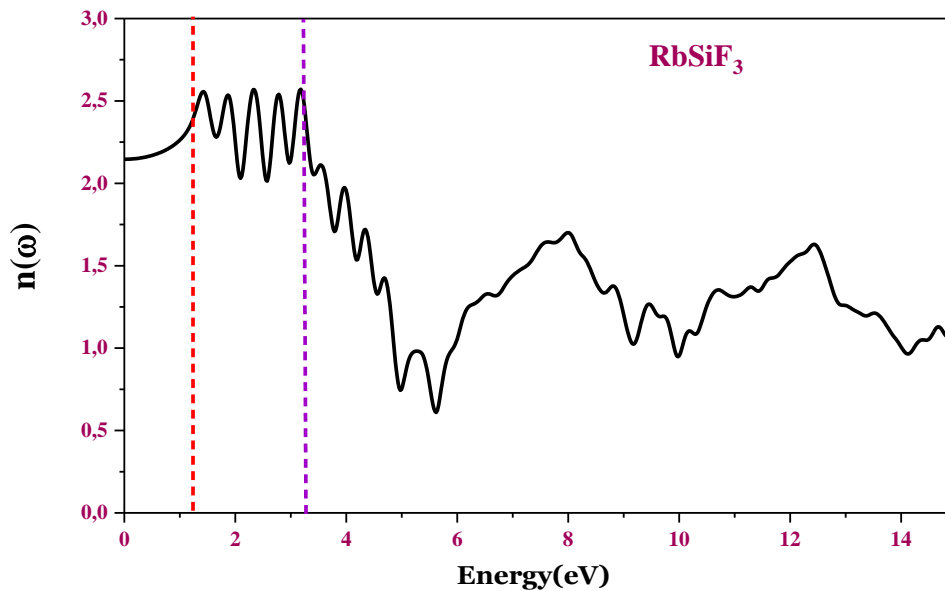


Figure III.31. Indice de réfraction calculé à l'aide de l'approximation GGA–PBE pour le composé $RbSiF_3$. Les lignes pointillées rouges et violettes désignent respectivement les limites inférieure et supérieure du spectre visible.

III.7. Conclusion

En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec des pseudopotentiels, nous avons réalisé des calculs ab-initio afin d'étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de fluoroperovskites de formule $ASiF_3$ ($A = Li, Na, K, Rb$). Les résultats électroniques et élastiques confirment la stabilité thermodynamique et mécanique de ces matériaux dans une structure cristalline cubique. La ductilité importante de ces composés révélée par l'analyse des tenseurs élastiques ouvre la voie à des applications en optoélectronique flexible. La nature majoritairement ionique des liaisons interatomiques d'après la population de Mulliken est cohérente avec le caractère inorganique de ces matériaux. Bien que $LiSiF_3$ et $NaSiF_3$ possèdent une bande interdite indirecte moins favorable, les propriétés optiques calculées de $KSiF_3$ et $RbSiF_3$ indiquent leur potentiel comme matériaux absorbeurs dans des cellules photovoltaïques à simple jonction grâce à leur bande interdite directe adéquate, leur mobilité électronique élevée et leur absorption optique intense dans le domaine visible du rayonnement solaire.

Références

- [1] Vanderbilt D 1990 Phys. Rev. B 41 7892.
- [2] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I, Refson K et al 2005 Zeitschrift für Kristallographie -Crystalline Mater. 220 567.
- [3] Ceperley D M and Alder B J 1980 Phys. Rev. Lett. 45 566.
- [4] Perdew J P 1996 Phys. Rev. Lett. 77 3865.
- [5] Heyd J, Scuseria G E and Ernzerhof M 2003 J. Chem. Phys. 118 8207.
- [6] Monkhorst H J and Pack J D 1976 Phys. Rev. B 13 5188.
- [7] Shanno D F 1985 J. Opt. Theor. Appl. 46 87.
- [8] Hill R 1952 Proc. Phys. Soc. A 65 349.
- [9] Yang R X, Skelton J M, Da Silva E L, Frost J M and Walsh A 2020 J. Chem. Phys. 125 024703.
- [10] Thiele G, Rotter H W and Schmidt K D 1987 Zeitschrift für Anorganische undAllgemeine Chem. 545 148.
- [11] Goldschmidt V M 1926 Naturwissenschaften 14 477.
- [12] Shannon R D 1976 Acta Crystallogr. A 32 751.
- [13] Bartel C J, Sutton C, Goldsmith B R, Ouyang R, Musgrave C B, Ghiringhelli L M et al 2019 Sci. Adv. 5 0693.
- [14] Rao C N R 2004 Encyclopedia of Physical Sciences and Technology 3 707.
- [15] Wells A F 2012 Structural Inorganic Chemistry (Oxford: Oxford University Press).
- [16] Huang L-Y and Lambrecht W R 2016 Phys. Rev. B 93 1952 11.
- [17] Silva A, Silva B, Sales F, Freire V, Moreira E, Fulco U et al 2012 Phys. Rev. B 86 195201.
- [18] STAMPFL, C., MANNSTADT, W., ASAHI, R., *et al.* Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides: Density-functional theory LDA, GGA, and screened-exchange LDA FLAPW calculations. *Physical Review B*, 2001, vol. 63, no 15, p. 155106.
- [19] Kirklin, S. et al. The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies. *npj Comput. Mater* 1, 15010 (2015).
- [20] LIU, YangZhen, JIANG, YeHua, ZHOU, Rong, *et al.* First principles study the stability and mechanical properties of MC (M= Ti, V, Zr, Nb, Hf and Ta) compounds. *Journal of alloys and compounds*, 2014, vol. 582, p. 500-504.
- [21] Amudhavalli A, Rajeswarapalanichamy R, Padmavathy R and Iyakutti K 2021 Acta Physica Polonica A 139 692.

- [22] HOSSAIN, Md Moazzem. First-principles study on the structural, elastic, electronic and optical properties of LiNbO₃. *Helveta*, 2019, vol. 5, no 4.
- [23] Emery A A and Wolverton C 2017 *Sci. Data* 4 1.
- [24] Dujana W A, Podder A, Das O, Solayman M, Nasir M, Hadi M A et al 2021 *AIP Adv.* 11 105205.
- [25] Mouhat F and Coudert F-X 2014 *Phys. Rev. B* 90 224104.
- [26] Hadi M A 2016 *Comput. Mater. Sci.* 117 422.
- [27] Pugh S 1954 *The London, Edinburgh, and Dublin Philos. Mag. and J. Sci.* 45 823.
- [28] Senkov O N and Miracle D B 2021 *Sci. Rep.* 11 4531.
- [29] Niu Haiyang, Chen Xing-Qiu, Liu Peitao, Xing Weiwei, Cheng Xiyue, Li Dianzhong et al 2012 *Sci. Rep.* 2 718.
- [30] Huang L-Y and Lambrecht W R 2013 *Phys. Rev. B* 88 165203.
- [31] LONG, Jianping, SHU, Chaozhu, YANG, Lijun, *et al.* Predicting crystal structures and physical properties of novel superhard p-BN under pressure via first-principles investigation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 644, p. 638-644.
- [32] Maabed S, Halit M, Bouhemadou A, Benmakhlof A and Bouchenafa M 2019 *J. Alloys Compd.* 804 128.
- [33] Nye J F 1985 *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices* (Oxford: Oxford University Press).
- [34] Luan X, Qin H, Liu F, Dai Z, Yi Y and Li Q 2018 *Crystals* 8 307.
- [35] HASAN, Zahid, RAHMAN, M. Atikur, DAS, Dipta Kumar, *et al.* Influence of Ca doping in structural, electronic, optical and mechanical properties of Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ perovskite from first-principles investigation. *Scientific Reports*, 2023, vol. 13, no 1, p. 10487.
- [36] GUO, Zhongzheng et YANG, Xiufan. Effects of pressure and temperature on thermodynamic properties of WB₃ by first-principles predictions. *Materials Research Express*, 2019, vol. 6, no 11, p. 115034.
- [37] SALLAMIE, Nasser et SHAW, J. M. Heat capacity prediction for polynuclear aromatic solids using vibration spectra. *Fluid phase equilibria*, 2005, vol. 237, no 1-2, p. 100-110.
- [38] WANI, Aadil Fayaz, RANI, Bindu, DHIMAN, Shobhna, *et al.* SiH monolayer: A promising two-dimensional thermoelectric material. *International Journal of Energy Research*, 2022, vol. 46, no 8, p. 10885-10893.

- [39] TOHEI, Tetsuya, KUWABARA, Akihide, OBA, Fumiyasu, *et al.* Debye temperature and stiffness of carbon and boron nitride polymorphs from first principles calculations. *Physical Review B*, 2006, vol. 73, no 6, p. 064304.
- [40] Shishkin M and Kresse G 2007 *Phys. Rev. B* 75 235102.
- [41] Perdew J P 1986 *Inter. J. Quant. Chem.* 30 451.
- [42] Priyanga G S and Thomas T 2019 *Comput. Mater. Sci.* 159 222.
- [43] Amudhavalli A, Rajeswarapalanichamy R, Padmavathy R and Iyakutti K 2021 *Acta Physica Polonica A* 139 692.
- [44] Qian J, Xu B and Tian W 2016 *Org. Electron.* 37 61.
- [45] Mulliken R 1955 *J. Chem. Phys.* 23 1841.
- [46] Ghebouli B, Ghebouli M and Fatmi M 2010 *Eur. Phys. J.- Appl. Phys.* 51 20302.
- [47] Bouchenafa M, Benmakhlouf A, Sidoumou M, Bouhemadou A, Maabed S, Halit M et al 2020 *Mater. Sci. Semicond. Process.* 114 105085.
- [48] Hou, 2008 *Physica B: Condens. Matter* 403 2624.
- [49] Ashari-Astani N, Meloni S, Salavati A H, Palermo G, Gratzel M and Rothlisberger U 2017 *J. Phys. Chem. C* 121 23886.
- [50] Wang G-T, Wei J-H and Peng Y-F 2016 *AIP Adv.* 6 065213.
- [51] Du M H 2014 *J. Mater. Chem. A* 2 9091.
- [52] Hou, 2008 *Physica B: Condens. Matter* 403 2624.
- [53] Ashari-Astani N, Meloni S, Salavati A H, Palermo G, Gratzel M and Rothlisberger U 2017 *J. Phys. Chem. C* 121 23886.
- [54] Huang L-Y and Lambrecht W R 2013 *Phys. Rev. B* 88 165203.
- [55] Wang G-T, Wei J-H and Peng Y-F 2016 *AIP Adv.* 6 065213.
- [56] Du M H 2014 *J. Mater. Chem. A* 2 9091.
- [57] Bardeen J and Shockley W 1950 *Phys. Rev.* 80 69.
- [58] Cai Yao, Liu Yan, Xie Ying, Zou Yang, Gao Chao, Zhao Yan et al 2020 *APL Mater.* 8 021107.
- [59] Vu T V, Hieu N N, Lavrentyev A A, Khyzhun O Y, Lanh C V, Kartamyshev A I et al 2022 *RSC Adv.* 12 7973.
- [60] Vu T V, Hieu N N, Lavrentyev A A, Khyzhun O Y, Lanh C V, Kartamyshev A I et al 2022 *RSC Adv.* 12 7973.
- [61] Wooten F 2013 *Optical properties of solids* (New York: Academic Press) 272.
- [62] Helaimia T, Benmakhlouf A, Bouchenafa M, Messahli I, Maabed S, Khamloul F et al 2021 *Philos. Mag.* 1 26.

- [63] Kittel C 2005 Introduction to solid state physics 8th edn (New York: John Wiley & Sons) p 700.
- [64] Peter Y and Cardona M 2010 Fundamentals of semiconductors: physics & materials properties (Berlin: Springer Science & Business Media) p 778.

Chapitre IV

**Etude théorique des propriétés
physiques des composés ternaires
cristallins avec une stœchiométrie
 $AGaF_3$ ($A = K$ et Rb)**

IV.1. Introduction

Ces dernières années, l'engouement croissant pour les systèmes solaires a mis en lumière les exceptionnelles pérovskites. Leurs remarquables propriétés de conversion énergétique captivent l'attention de la communauté scientifique. Intégrées dans des cellules photovoltaïques [1], elles atteignent des rendements solaires dépassant les 22.1 % [2]. De quoi marquer une avancée majeure dans ce domaine. Leur accessibilité et leur facilité de fabrication accrues motivent toujours plus de chercheurs [3,4].

Au-delà du photovoltaïque, les pérovskites impressionnent par leur polyvalence. Qu'il s'agisse de ferroélectricité, de magnétorésistance ou encore de propriétés structurales, elles s'adaptent à quantité d'applications de pointe [5]. À titre d'exemple, certains dérivés comme le $KMgF_3$ excellent dans la conception de scintillateurs. Sous radiation visible, ce matériau dégrade efficacement divers polluants par catalyse [6,7]. Un fort potentiel optoélectronique confirmé pour de nombreuses halogénures similaires. Les pérovskites halogènes ont un potentiel prometteur en tant que matériaux pour les dispositifs optoélectroniques [8], de plus. Toutefois, il faut noter que les pérovskites à base de plomb rencontrent des difficultés d'ordre écologique étant donné la toxicité associée au plomb [9]. Cette étude souligne les bénéfiques potentiels qui découlent du choix d'alternatives écologiques pour remplacer les composantes traditionnelles à base de plomb qui présentent une toxicité. L'avancement continu dans ce domaine pourrait générer une capacité inégalée pour convertir l'énergie et satisfaire ainsi les besoins grandissants en sources rentables et écologiques [10]. En dernier compte, cela peut diminuer notre usage de matériaux toxiques [11] tout en optimisant simultanément les performances et l'environnement dans le contexte des applications photovoltaïques.

Les cellules solaires à pérovskites, alternatives viables aux énergies conventionnelles, sont de plus en plus perçues comme des sources durables et renouvelables. Certains composés comme $CsTlX_3$ pourraient présenter des propriétés de supraconducteurs via dopage de trous [12,13]. Un groupe de recherche a révélé que les composés $AlnX_3$ ($A = \text{alcalins}$, $X = F$ ou Cl) démontrent un caractère isolant qui ne conviennent donc pas aux applications photovoltaïques [14,15]. Selon la théorie de la fonctionnelle de densité, des études sur le $CsInCl_3$ et $CsInBr_3$ montrent que ces deux matériaux sont des semi-conducteurs. Des travaux récents confirment néanmoins un gap de 1,6 eV pour $CsInCl_3$, idéal pour l'énergie solaire. Une autre étude récente montre que les $CsInCl_3$ ($CsInBr_3$) ont un gap d'énergie de 1,583 eV (0,83 eV) [16]

déterminé par l'approximation $GGA - PBE$, ce que montrent leur nature de semi-conducteur utilisé comme un absorbeur d'énergie pour la production de l'électricité.

Dans ce chapitre, nous avons examiné les composés $KGaF_3$ et $RbGaF_3$ qui font également l'objet de recherches prometteuses. Leurs propriétés de semi-conducteurs, leurs gaps directs et leurs mobilités électroniques élevées en font des candidats sérieux pour de futures cellules solaires performantes. Les calculs théoriques indiquent plusieurs structures prometteuses comme $CsInCl_3$ ou les $KGaF_3$ et $RbGaF_3$. Reste désormais à les valider expérimentalement et à relever certains défis techniques et à savoir si ces matériaux innovants sauront répondre aux exigences énergétiques de demain. Pourrait générer efficacement des paires électrons-trous sous irradiation, avant de les séparer pour fournir un photocourant exploitable. La théorie de la structure de bande à deux niveaux valide ainsi son fort potentiel pour le photovoltaïque.

IV.2. Méthode de calcul

Cette étude s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. (DFT) en employant les approximations des gradients généralisés ($GGA-PBE$) [17]. Pour améliorer les calculs de la bande interdite, nous avons utilisé la fonctionnelle hybride $HSE03$ [18] qui prédit des valeurs de bande interdite assez précises. Les pseudopotentiels ultrasoft de type Vanderbilt ($US-PP$) sont utilisés pour traiter les états de cœur [19]. La base d'ondes planes a été choisie avec une énergie de coupure de 600 eV afin d'obtenir des résultats hautement convergés et précis. La zone de Brillouin a été analysée avec des grilles de points k de $8 \times 8 \times 8$ pour les deux mailles unitaires, selon le schéma de Monkhorst-Pack [20]. La technique de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon ($BFGS$) a été utilisée pour calculer les paramètres structuraux [21].

Les critères de tolérance pour les calculs ont été définis à 10^{-6} eV/atome , $0,002 \text{ eV/\AA}$, et 10^{-4} pour l'énergie totale, la force maximale de Hellmann-Feynman sur les ions et le déplacement ionique maximal, respectivement. Les orbitales de valence sont supposées être les suivantes : $K : 3s^2 3p^6 4s^1$; $Rb : 4s^2 4p^6 5s^1$; $Ga : 3d^{10} 4s^2 4p^1$; $F : 2s^2 2p^5$

IV.3. Propriétés structurales et facteur de tolérance.

Le facteur de tolérance τ de Goldschmidt fournit des informations précieuses sur la viabilité des structures cristallines de pérovskite [22]. En comparant les rayons ioniques constitutifs [23], il évalue la probabilité de former un réseau cubique stable par rapport à des arrangements déformés. Spécialement pour les systèmes aux halogénures courants avec l'iode,

le brome et le chlore, des observations empiriques fixent les limites de stabilité cubique à $0,75 < \tau < 1$ [24].

Nous appliquons cette analyse pour prédire les configurations adoptées par nos compositions $AGaF_3$ ($A = K, Rb$). Le **tableau IV.1** répertorie les facteurs de tolérance calculés. $KGaF_3$ et $RbGaF_3$ se situent tous deux dans la plage attendue pour les pérovskites aux halogénures cubiques. Cela suggère qu'ils peuvent se cristalliser dans la structure cubique pour potentiellement maximiser la qualité optoélectronique, plutôt que dans des variantes à faible symétrie qui nuisent souvent aux performances.

Le facteur octaédrique (μ) évalue un équilibre subtil entre la taille du cation central B et des anions X environnants au sein de l'octaèdre BX_6 [25,26]. Ce ratio définit un intervalle étroit de viabilité structurale ; en deçà de 0.414, le cation est trop volumineux, entraînant des distorsions marquées ; au-delà de 0.732, il devient trop petit, provoquant également des déformations. Seul l'intervalle $0.414 < \mu < 0.732$ assure stabilité et symétrie, grâce à des dimensions relatives cation/anion idéalement ajustées.

$$\mu = R_B/R_X \quad (IV.1)$$

Les valeurs 0.46 pour $KGaF_3$ et 0.45 pour $RbGaF_3$, remplissent ces critères, présageant une géométrie octaédrique parfaite. Le **tableau IV.1** présente la stabilité des composés ainsi que les deux structures montrent une symétrie octaédrique.

Tableau IV.1. Rayons ioniques R_i , facteur de tolérance t , facteur octaédrique μ , l'énergie totale E_{Tot} , énergie cohésive E_{coh} et l'énergie de formation H_f pour les pérovskites hypothétiques $AGaF_3$.

Ion	R_i (Å)	Système	τ	μ	E_{Tot} (eV)	E_{Coh} (eV)	H_f (eV)
K	1.38	$KGaF_3$	0.985	0.46	-4822.901	-4.242	-2.240
Rb	1.52	$RbGaF_3$	1.036	0.46	-4702.916	-4.214	-2.202
Ga	0.62						
F	1.33						

Maintenant, on va tester si les matériaux examinés sont des pérovskites ou bien non pérovskites en utilisant un nouveau facteur de tolérance proposé par J.BARTEL et al [27]. Ce

nouveau facteur était testé pour un ensemble de données expérimentales de 576 matériaux ABX_3 ($X = O^{-2}, F, Cl, Br, I$) avec une prédiction précise, interprétable sur le plan physique et qui classe correctement 92 % des composés en tant que pérovskite ou non-pérovskite. Le nouveau facteur (τ_N) est utilisé aussi pour prédire des nouveaux doubles pérovskites de type $A_6BB'X_6$ et les classer selon leur probabilité de rester stables en tant que pérovskites. Le nouveau facteur de tolérance est défini par l'équation suivante :

$$\tau_N = \frac{r_X}{r_B} - n_A \left(n_A - \frac{r_A/r_B}{\ln(r_A/r_B)} \right) \quad (IV.2)$$

Où n_A est l'état d'oxydation de A, r_i est le rayon ionique de chaque ion (A, B, X) et $r_A > r_B$ par définition. Selon la relation (IV.2), un matériau est un pérovskite si le nouveau facteur (τ_N) est inférieur à 4,18 ; sinon, ce n'est pas le cas. Les valeurs calculées du nouveau facteur de tolérance et présentées dans le **tableau IV.2** sont 3,928 et 3,879 pour $KGaF_3$ et $RbGaF_3$, respectivement. Ces valeurs inférieures à 4,18 indiquent que les deux composés sont susceptibles de rester stables en tant que pérovskites. Le nouveau facteur de tolérance offre ainsi une indication claire de la capacité de ces composés à adopter la structure pérovskite et confirme leur classification en tant que tels. Ces résultats sont importants, car ils permettent de prédire la stabilité des matériaux pérovskites et d'orienter la recherche vers des applications potentielles dans divers domaines.

Tableau IV.2. n_A est l'état d'oxydation de A, r_i est le rayon ionique et le nouveau facteur de tolérance (τ_N) pour les pérovskites.

Les composés	Ions	n_A	r_i	r_A/r_B	$\frac{r_A/r_B}{\ln(r_A/r_B)}$	r_X/r_B	τ_N
$KGaF_3$	K	+1	1.38	2.22	2.783	2.145	3.928
$RbGaF_3$	Rb	+1	1.52	2.45	2.734	2.145	3.879
	Ga	+3	0.62				
	F	-1	1.33				

L'optimisation de la géométrie des deux structures cubiques $AGaF_3$ a été effectuée en employant les deux approximations *LDA* et *GGA*. Les paramètres des mailles optimisés pour

les deux structures tels que les paramètres de réseau, les volumes d'équilibre et la densité sont répertoriés dans le [tableau IV.3](#). On peut observer dans le [tableau IV.3](#) que le paramètre de réseau augmente avec le numéro atomique (Z), c'est-à-dire que $a(KGaF_3) < a(RbGaF_3)$.

Il est reconnu que la *GGA* surestime les paramètres de maille d'une structure cristalline, tandis que la *LDA* sous-estime ces paramètres.

Les résultats prédits des paramètres de réseau sont considérés comme les limites supérieures et inférieures des valeurs de ces paramètres pour les composés $KGaF_3$ et $RbGaF_3$. Ainsi, ces valeurs peuvent servir de référence pour déterminer expérimentalement les valeurs lors d'analyses futures [28].

Tableau IV.3. Paramètre de la maille élémentaire calculé a , volume de la maille élémentaire V , densité de masse ρ calculés en utilisant à la fois l'approche *LDA* et l'approche *GGA-PBE* pour les pérovskites cubiques $AGaF_3$.

Les composés	L'approximation	$a[\text{Å}]$	$V[\text{Å}^3]$	$\rho[g.cm^{-3}]$
$KGaF_3$	<i>GGA – PBE</i>	4.328	81.10	3.395
	<i>LDA</i>	4.162	72.14	3.81
$RbGaF_3$	<i>GGA – PBE</i>	4.383	84.223	4.183
	<i>LDA</i>	4.211	74.72	4.71

L'énergie de cohésion E_{coh} [29], calculée via l'équation III.2, montre la stabilité thermodynamique des matériaux. Cette grandeur compare l'énergie totale d'une formule unitaire $E_{Tot}^{AGaF_3}$ aux énergies E_a^i des atomes isolés. Une E_{coh} négative traduit donc un gain énergétique lors de la formation du composé ; la structure devient plus stable que la somme des constituants individuels. Plus ce différentiel est important en valeur absolue, plus le composé sera stable. Ici, les valeurs de -4,24 eV ($KGaF_3$) et -4,21eV ($RbGaF_3$) sont nettement négatives, synonyme de stabilité accrue. Durant la cristallisation, ces systèmes émettent de l'énergie, d'où ces niveaux bas atteints dans les structures finales. Ce gain énergétique pourrait être exploité lors de la croissance de ces matériaux par des techniques de dépôt économes en énergie. De plus, leur grande stabilité intrinsèque facilite leur manipulation en vue d'applications optoélectroniques et photovoltaïques nécessitant tolérance chimique et mécanique.

Vérifions la stabilité thermodynamique à partir de l'énergie de cohésion E_{coh} , calculée via l'équation (III.2). Cette grandeur, révélatrice de la propension d'un matériau à maintenir son intégrité, sera déterminante pour nos composés. Ici, $E_{TOT}^{AGaF_3}$ quantifie l'énergie totale du système cristallin. De même, E_a^i évalue celle des atomes isolés. L'analyse empirique apporte un éclairage précieux. Ainsi $KGaF_3$ affiche-t-il environ -4,24 eV et -4,21 eV pour $RbGaF_3$. Or, la présence de valeurs énergétiques négatives est révélatrice ; leur formation libère de l'énergie, nourrissant leur quête de stabilité accrue. Ces structures semblent donc emprunter sereinement la voie d'un équilibre renforcé. Reste à modéliser finement les mécanismes microscopiques sous-jacents à cette tendance prometteuse.

La mesure de l'énergie de formation se présente comme un élément essentiel dans le répertoire des chercheurs. Elle permet d'appréhender le degré de stabilité d'un composé ainsi que sa résilience face aux modifications structurelles. Par ailleurs, elle s'avère un indicateur précieux lorsqu'il s'agit de déterminer la solubilité et les champs d'application potentiels des matériaux étudiés. Ce paramètre d'une importance capitale est couramment désigné sous le terme d'"énergie de formation," noté sous la forme $H_f^{AGaF_3}$ [30].

L'énergie de formation établit une distinction énergétique entre la forme finale du composé et les éléments constitutifs à partir desquels il prend naissance. À l'aide de cette méthode, des informations concernant la stabilité du composé sont extraites, mettant en lumière la facilité ou la complexité inhérente à sa création. L'équation (III.3) se profile comme une expression mathématique déterminante pour le calcul de cette énergie de formation. Cette équation intègre une variété de facteurs, incluant l'arrangement atomique, les interactions de liaison ainsi que les propriétés thermodynamiques inhérentes aux matériaux considérés.

Les données concernant l'énergie de formation de $KGaF_3$ et $RbGaF_3$ nous renseignent sur un aspect crucial de leur comportement. D'un point de vue macroscopique tout d'abord, leurs valeurs négatives respectives de -2,24 et -2,20 eV indiquent un phénomène notable. Lors de leur synthèse à partir des éléments, cela implique un dégagement d'énergie sous forme de chaleur. À l'échelle microscopique ensuite, cette libération d'énergie témoigne de forces de cohésion interatomiques particulièrement fortes au sein des structures. Leur stabilité face aux dissociations spontanées se trouve renforcée. Certes, ces premiers constats sont prometteurs quant à la robustesse de ces composés. Pour autant, une modélisation approfondie permettrait d'éclaircir les interactions à l'œuvre au niveau électronique. Cela offrirait un éclairage complémentaire crucial à la compréhension fine du phénomène.

IV.4. Propriétés élastiques

L'étude des constantes élastiques éclaire le comportement mécanique des composés $AGaF_3$. En observant C_{11} , C_{12} et C_{44} , une tendance globale se dégage : résistance supérieure à la compression par rapport à la torsion. Plus spécifiquement, l'ordre systématique $C_{11} > C_{12} > C_{44}$ révèle, à l'échelle microscopique, une robustesse accrue selon l'axe C_{11} . En effet, une pression selon C_{11} s'avère plus difficile à appliquer pour rompre les interactions interatomiques. Cette propriété structurale fondamentale laisse présager des capacités mécaniques dignes d'intérêt, notamment une dureté prometteuse. Les calculs prédisent théoriquement une résilience notable aux contraintes. Il conviendra cependant de confirmer expérimentalement le potentiel technologique de ces matériaux, qui semblent a priori convenir à des applications structurelles exigeantes.

La pression de Cauchy $C_p = C_{12} - C_{44}$ [32], introduite par Pettifor, distingue deux types de liaisons chimiques ; covalente directionnelle si négative; métallique si positive.

Le tableau IV.4 montre les valeurs de C_p de 13,65 ($KGaF_3$) et 13,12 ($RbGaF_3$) suggérant des interactions interatomiques métalliques au sein de ces composés. Ceci diffère des semi-conducteurs covalents classiques, et pourrait entraîner des propriétés électroniques et de transport de charges singulières.

Examinons les propriétés mécaniques à travers les modules B et G . Leur définition nous informe que le module de compressibilité B quantifie la résistance à la compression, tandis que le module de cisaillement G aux déformations tangentielles sous contraintes [33]. Les mesures révèlent que pour les composés $AGaF_3$, le module de compressibilité B domine le module de cisaillement G . Cet écart soulève des questionnements quant au comportement microscopique. En effet, B supérieur indique une résistance plus élevée à la compression uniforme qu'au cisaillement. Autrement dit, une pression hydrostatique sera plus difficile à appliquer. Elle sous-tend une stabilité prometteuse sous contraintes volumiques. Certes, ces constats macroscopiques éclairent déjà la robustesse de la structure.

Le rapport B/G empirique introduit par Pugh en 1954 [35] évalue la ductilité des matériaux. Il combine rigidité, mesurant la résistance à la déformation, et capacité à se déformer de façon plastique sans rupture. Si B/G est inférieur à 1,75, le composé est cassant ; s'il excède ce seuil, il est ductile. Selon le tableau IV.4., les valeurs de 2,36 et 2,24 pour $KGaF_3$ et $RbGaF_3$ dépassent nettement ce critère, démontrant leur grande ductilité

intrinsèque. Ces matériaux supportent d'importantes contraintes sans casser, d'où leur pertinence lorsque tolérance mécanique et adaptabilité structurale sont requises.

Le module de Young (E) caractérise la rigidité d'un matériau face à une contrainte uniaxiale, en reliant linéairement déformation et contrainte induite. Plus E est élevé, plus le composé opposera de résistance le long de l'axe de sollicitation. Les valeurs de E listées au **tableau IV.4** sont relativement moyennes pour $KGaF_3$ et $RbGaF_3$, avec 57.16 et 61.32 *GPa* respectivement. Ceci traduit une capacité accrue de ces matériaux à se déformer sous forces de traction ou de compression axiales, suivie par une génération de contraintes internes modérées. L'étude combinée de leur plasticité et d'élasticité permettrait d'optimiser ces propriétés en vue d'applications ciblées.

Le coefficient de Poisson (σ) caractérise communément la ductilité des matériaux [36]. Les valeurs de 0,31 et 0,30 pour $KGaF_3$ et $RbGaF_3$ indiquent un comportement hautement ductile sous contraintes uniaxiales ; une déformation axiale entraîne alors une déformation latérale de ~30 %. Ces niveaux traduisent des liaisons interatomiques moins covalentes que métalliques. En effet, des matériaux covalents purs présenteraient un σ inférieur à 0,1 du fait de la directionnalité marquée des liaisons. Ces signatures mécaniques singulières motivent des explorations plus poussées. Simuler les mécanismes de déformation à l'échelle atomique permettrait leur exacerbation par une ingénierie structurale dédiée. Cette approche théorique affine la compréhension pour concrétiser le potentiel applicatif de ces systèmes prometteurs.

Tableau IV.4. Valeurs des constantes élastiques calculées C_{ij} , pression de Cauchy C_p , module de compression B , module de cisaillement G , ratio B/G , module de Young E , coefficient de Poisson σ , facteur d'anisotropie élastique A^U .

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_p	B	G	B/G	E	σ	A^U
$KGaF_3$	93.19	30.62	16.97	13.65	51.47	21.73	2.36	57.16	0.31	0.09
$RbGaF_3$	89.70	34.08	20.96	13.12	52.62	23.47	2.24	61.32	0.30	0.46

Pour les matériaux métalliques, le rapport de Poisson appartient à l'intervalle [0,28, 0,42], tandis que pour les composés ioniques (σ), il prend la valeur de 0,25 [37]. Les données du ratio de Poisson indiquent que les deux composés comprennent des liaisons métalliques. De plus, cette constatation est soutenue par le résultat obtenu à l'aide du paramètre de pression de Cauchy.

IV.5. Anisotropie élastique des composés $AGaF_3$

La quantification de la directionnalité des propriétés physiques d'un système a un effet important sur divers processus physiques. La formation de la déformation plastique dans les cristaux est l'un de ces processus [38]. Pour quantifier l'anisotropie élastique des composés $AGaF_3$, nous avons employé l'indice d'anisotropie défini par la relation :

$$A^U = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{IV. 3})$$

Le facteur d'anisotropie A^U doit être égal à 1 pour les cristaux isotropes, et si $0 \leq A^U \leq 1$, cela correspond au degré d'anisotropie élastique du cristal. En ce qui concerne nos matériaux, pour $KGaF_3$, il est de 0,46, ce qui signifie qu'il y a 46 % d'anisotropie dans ce matériau, tandis qu'une valeur de 0,09 pour $RbGaF_3$ indique une isotropie de 9 % dans ce matériau.

Les propriétés élastiques telles que le module de Young (E), la compressibilité volumique (B), le module de cisaillement (G) et le coefficient de poisson peuvent varier en fonction de la direction dans ces cristaux. Pour évaluer et prédire l'étendue de cette anisotropie élastique, les représentations 3D de la dépendance directionnelle des modules élastiques mentionnés sont des outils précieux. En utilisant la représentation 3D, on peut visualiser comment les modules élastiques varient selon les différentes directions cristallines, permettant ainsi de comprendre l'anisotropie élastique dans ces types de matériaux et qui montre une certaine isotropie pour le matériau $RbGaF_3$. Les figures IV.1 et IV.2 illustrent la représentation tridimensionnelle de la dépendance de la direction cristalline du module du Young, du module de cisaillement, et de la compressibilité linéaire et du coefficient de Poisson pour les deux matériaux $KGaF_3$ et $RbGaF_3$.

Nos simulations prédictions des propriétés élastiques montrent un éclairage nouveau sur le comportement mécanique anisotrope des fluoroperovskites $KGaF_3$ et $RbGaF_3$. En effet, les modules d'Young pour $KGaF_3$ ($RbGaF_3$) révèlent une asymétrie marquée entre directions cristallographiques, avec un (E_{min}) de 46 GPa (55 GPa) en $\langle 111 \rangle$ contre un (E_{max}) de 78 GPa (71 GPa) selon $\langle 100 \rangle$ respectivement.

Cet écart directionnel sous déformation uniaxiale contraste avec l'isotropie parfaite exhibée par les surfaces sphériques de modules de compressibilité isostatique, constants autour de $6,4 \text{ TPa}^{-1}$. Ainsi, alors que le module d'Young témoigne d'une rigidité interatomique variable avec l'orientation cristalline sous contrainte, le module isotrope face à une compression hydrostatique reflète une déformabilité équivalente dans ces réseaux cubiques. Pris dans leur ensemble, ces signatures mécaniques quantitatives révèlent donc une dialectique subtile entre anisotropie directionnelle inhérente et isotropie scalaire émergeant de la symétrie cubique des fluoroperovskites.

Nos simulations *ab initio* des propriétés élastiques des fluoroperovskites KGaF_3 et RbGaF_3 sous contraintes mécaniques révèlent une signature anisotrope caractéristique de leur structure cristalline. En effet, le module de cisaillement maximal (G_{max}) atteint des valeurs de 31,2 GPa et 27,8 GPa respectivement le long de la direction $\langle 111 \rangle$, reflétant la rupture des liaisons interatomiques sous déformation. Cependant, l'analyse directionnelle fine met en évidence un écart significatif de rigidité avec un (G_{min}) de 17 GPa en $\langle 100 \rangle$ pour KGaF_3 contre 21 GPa pour RbGaF_3 . Cette différence de module transverse traduit une compacité plus importante du réseau moléculaire RbGaF_3 .

De même, l'exploration théorique des coefficients de Poisson dévoile des anisotropies marquées entre plans cristallographiques. Alors que (σ_{max}) prend les valeurs 0,5 (0,4) en $\langle 111 \rangle$ pour KGaF_3 (RbGaF_3), alors que σ_{min} chute à 0,16 (0,22) selon $\langle 100 \rangle$, soulignant ici la déformabilité accrue du composé KGaF_3 . Pris dans leur ensemble, ces signatures mécaniques quantitatives témoignent donc de distinctions subtiles entre ces isostructures fluorées, tout en confirmant des traits communs inhérents à leur symétrie cubique sous-jacente.

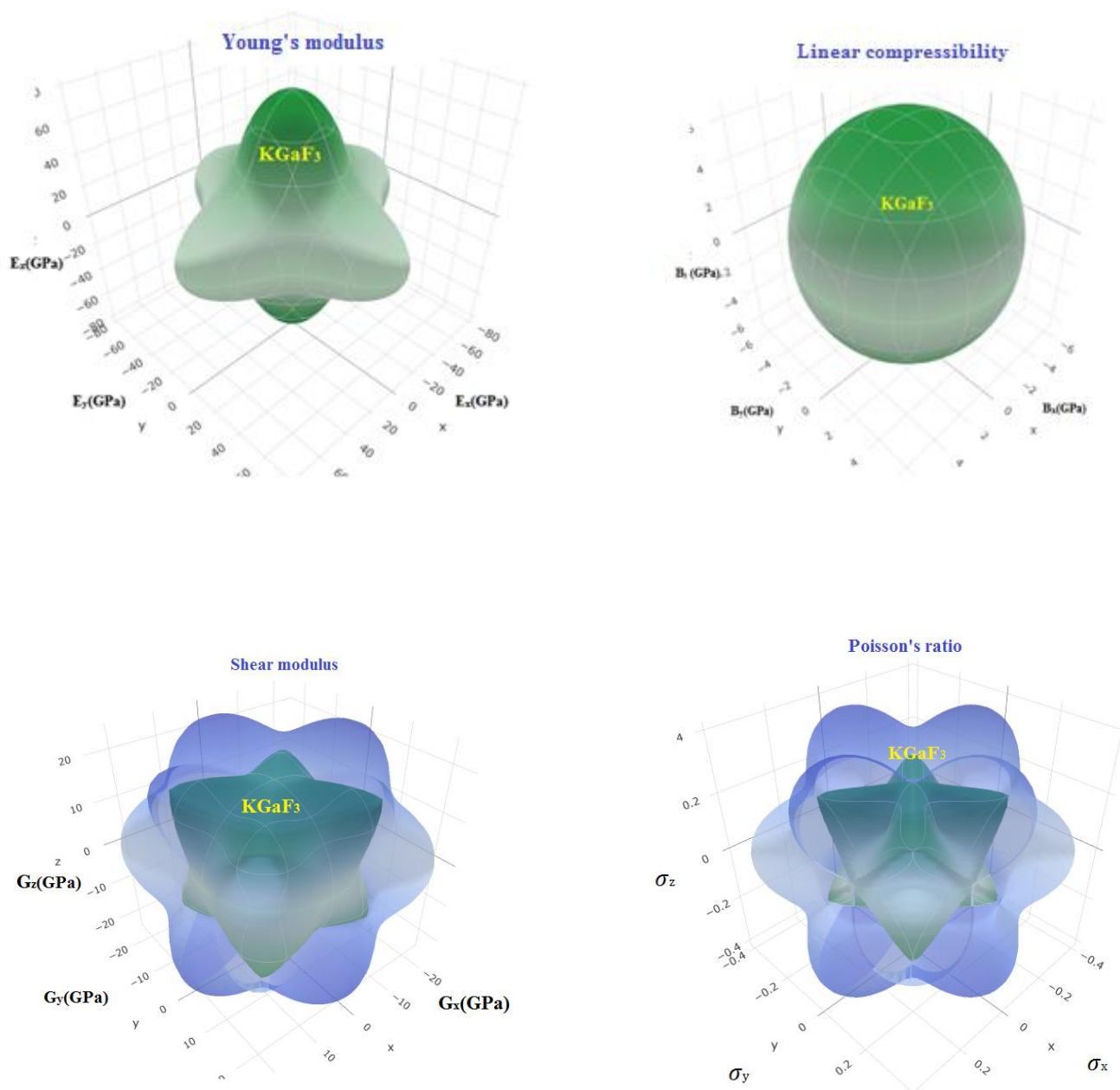


Figure IV.1. Représentation tridimensionnelle de la dépendance de la direction cristalline du module de Young, du module de cisaillement, de la compressibilité linéaire et du coefficient de Poisson pour $KGaF_3$.

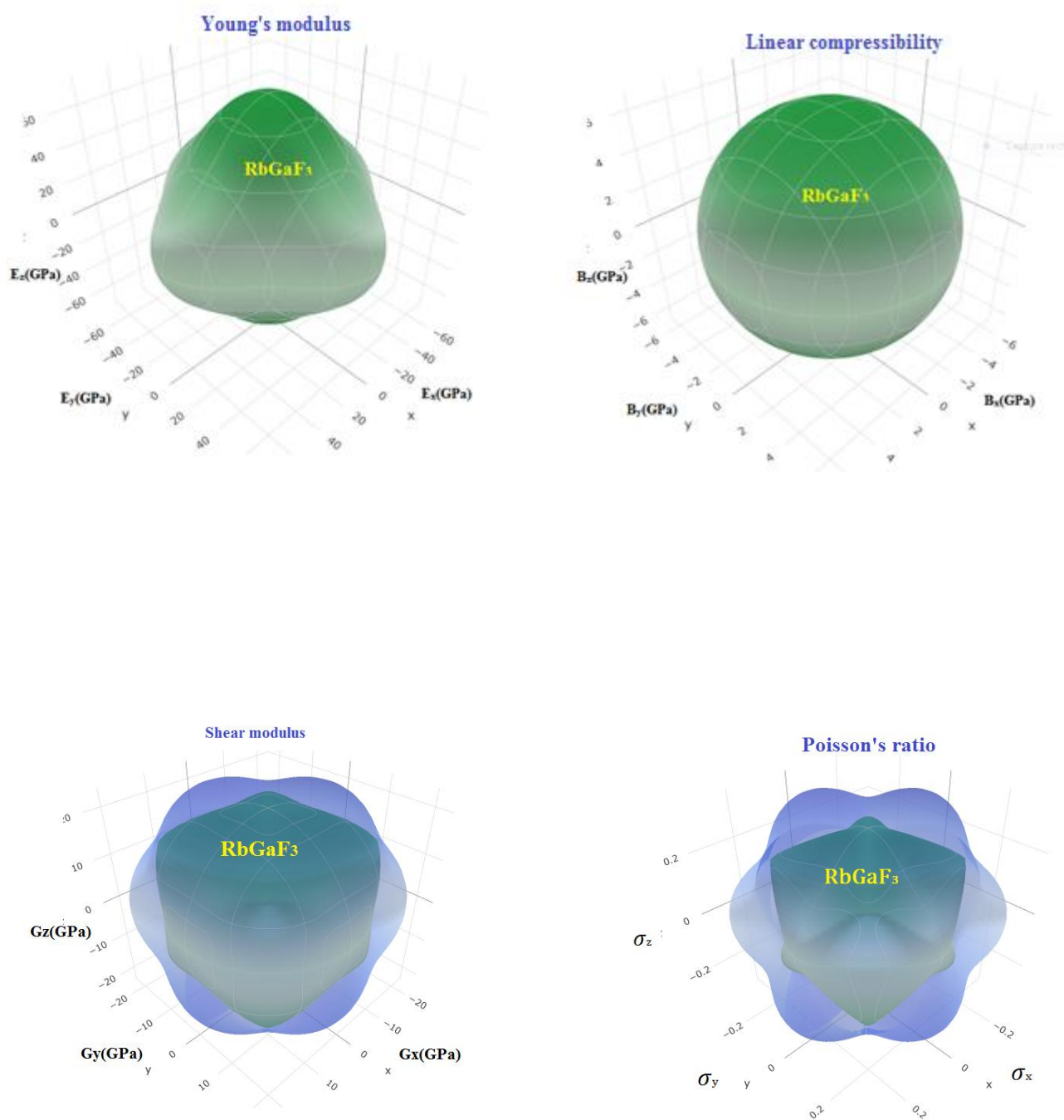


Figure IV.2. Représentation tridimensionnelle de la dépendance de la direction cristalline du module de Young, du module de cisaillement, de la compressibilité linéaire et du coefficient de Poisson pour $RbGaF_3$.

IV.6. Propriétés électroniques

IV.6.1. Structure de bande d'énergie électronique

Nos calculs ab initio de structures de bandes par théorie de la fonctionnelle de la densité avec les approximations GGA-PBE et hybride HSE03 mettent en lumière des propriétés électroniques singulières dans les fluoropérovskites $KGaF_3$ et $RbGaF_3$. La modélisation avec GGA-PBE prédit une transition interbande directe aux points de symétrie (R), de nature fondamentale, avec des valeurs de gap de 0,96 et 1,08 eV pour $KGaF_3$ et $RbGaF_3$, respectivement. Remarquablement, comme décrit dans les figures IV.4 et IV.5, la sophistication du traitement quantique des effets de corrélation et d'échange par HSE03 révèle un changement de caractère de bande interdite dans $KGaF_3$, devenant indirecte (X-R) avec un gap d'énergie de 0,64 eV. Cela revient aux orbitales 3d (Ga) qui influencent sur l'atome K qui a un caractère électronégatif beaucoup plus que l'atome Rb, tandis que $RbGaF_3$ conserve sa nature directe avec un gap d'énergie de 1,07 eV. Le tableau IV. 5 résume les résultats.

Tableau IV.5. Calcul de la bande interdite E_g en utilisant les approximations GGA-PBE et HSE03 pour les pérovskites cubiques $AGaF_3$.

	$E_g^{GGA-PBE}$ [eV]		E_g^{HSE03} [eV]	
$KGaF_3$	0.955	D_{R-R}	0.973	I_{X-R}
$RbGaF_3$	1.082	D_{R-R}	1.23	D_{R-R}

IV.6.2. Densité des états (DOS)

Les densités d'états totales ($TDOS$) et partielles ($PDOS$) présentées dans les figures IV.5-6 apportent un éclairage microscopique sur la structure de bande électronique de $KGaF_3$ et $RbGaF_3$. On relève tout d'abord pour $KGaF_3$ une bande de valence profonde entre -18 à -16 eV (non représentée, car les figures DOS sont entre -16 et 16 eV) dominée par les transitions $Ga: 4d$ et $K: 3p$, expliquant sa faible dispersion. La bande de $RbGaF_3$ s'étale quant à elle de -13,25 à -12 eV, selon les contributions majeures des niveaux $Rb: 5p$. Entre -12 et -6,6 eV, les densités partielles révèlent la participation étendue des orbitales $F: 2p$, $Ga: 4s-4p$ et $K: 4s$ aux bandes de valence des deux composés. Proche de l'énergie de Fermi (E_F), le maximum

d'énergie de ces bandes de valence résulte principalement des hybridations Rb : $6s$ et K : $4s$ et Ga : $4s$ alors que le minimum de la bande de conduction découle quant à lui du recouvrement des orbitales Rb : $6s$, K : $4s$ et Ga : $4s-4p$. Ces analyses, via la théorie de la fonctionnelle de la densité, détaillent de manière quantitative la nature électronique fine dominante au sein de ces pérovskites fluorées sous-étudiées.

L'analyse de Mulliken [39] apporte un éclairage sur le comportement de liaison dans $KGaF_3$ et $RbGaF_3$. Le **tableau IV.6** révèle la répartition des charges de valence suivante : $K^{0.67} Ga^{1.13} F^{-0.60}$; $Rb^{0.63} Ga^{1.17} F^{-0.60}$. Les éléments K , Rb et Ga portent donc une charge positive, ayant cédé des électrons, à l'inverse de F chargé négativement par gain d'électrons. Cette distribution traduit un transfert électronique entre les constituants : K , Rb et Ga jouent le rôle de donneurs, tandis que F endosse celui d'accepteur. Cet arrangement de charges participe à la formation des liaisons chimiques et impacte les propriétés physico-chimiques résultantes.

Tableau IV.6. Charges effectives atomiques, longueur de liaison et population de liaison de Mulliken pour les pérovskites $AGaF_3$ calculés en utilisant l'approximation GGA-PBE.

Système	Atomes	Charge[e]	Bond	Length[Å]	Populations
$KGaF_3$	K	0.67	$K - F$	3.06	0.11
	Ga	1.13	$Ga - F$	2.16	0.16
	F	-0.60	$Ga - K$	3.74	-3.95
			$F - F$	3.06	-0.04
$RbGaF_3$	Rb	0.63	$Rb - F$	3.09	0.12
	Ga	1.17	$Ga - F$	2.19	0.18
	F	-0.60	$Ga - Rb$	3.09	-0.03
			$F - F$	3.09	-0.03

La population de liaisons évalue le degré de covalence d'une liaison chimique ; nulle pour un lien ionique, tandis qu'une valeur élevée en cas d'une liaison covalente. Une valeur négative traduit un caractère anti-liant des orbitales mises en jeu [40, 41].

Ici, le **tableau IV.6** indique une ionicité accrue des liaisons $A-F$ et $Ga-Rb$ contrastant avec la nature anti-liante de $Ga-K$. Ces distinctions résultent des écarts d'électronégativité entre les éléments constituants, grandeur mesurant l'aptitude d'un atome à attirer des électrons lors de la formation d'un lien. Pour $Ga-K$, la différence substantielle engendre un transfert électronique de K vers Ga et non un partage, d'où le caractère anti-liant. Globalement, les électrons sont cédés, générant des ions positifs K^+ et Rb^+ et négatifs F^- , ce qui produit l'ionicité de ces composés [42].

Cette analyse des populations de liaisons jette les bases d'un design rationnel de nouveaux matériaux aux propriétés ajustables par ingénierie cristalline avancée.

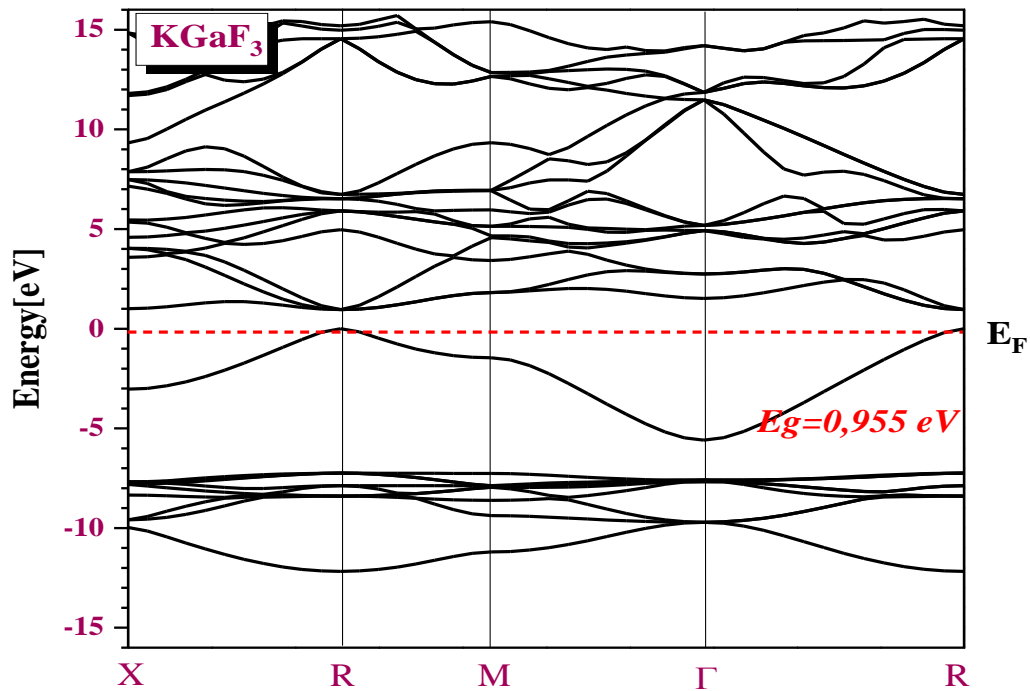


Figure IV.3. Structure de bande calculée de $KGaF_3$ le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin à la constante de réseau d'équilibre.

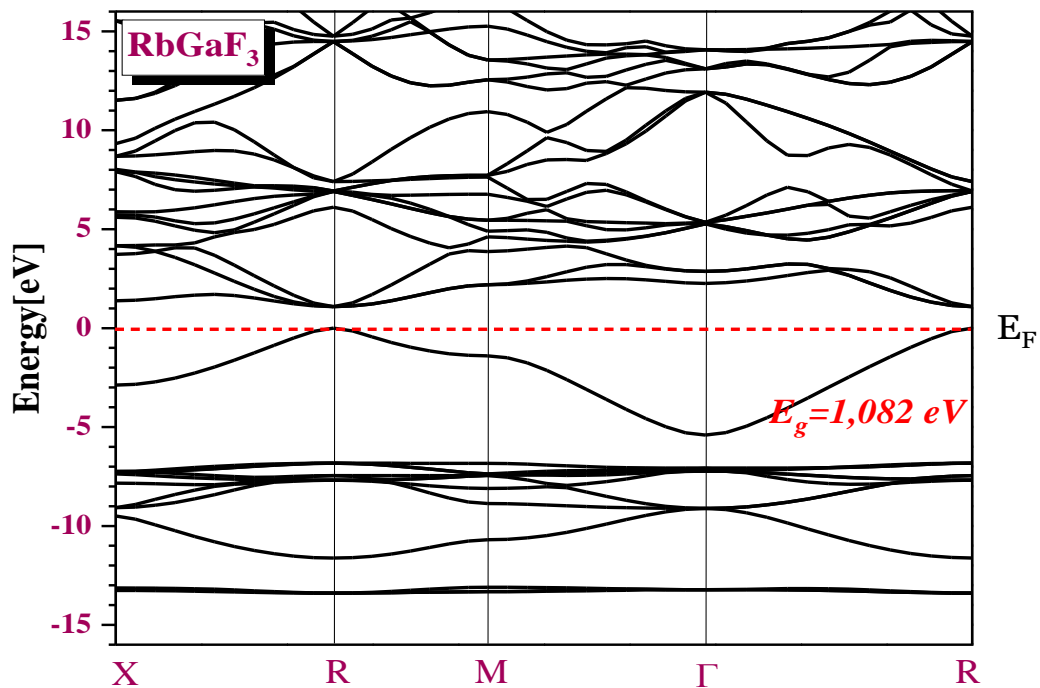


Figure IV.4. Structure de bande calculée de $RbGaF_3$ le long des lignes de symétrie de la zone de Brillouin à la constante de réseau d'équilibre.

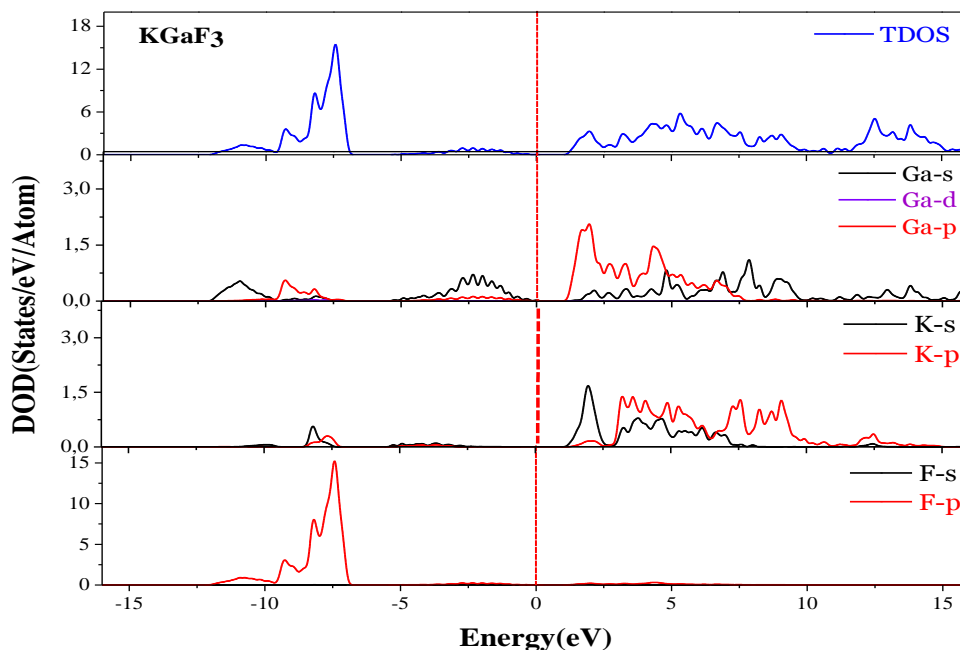


Figure IV.5. Densité totale des états calculée (TDOS) et densité partielle des états (PDOS) pour le composé $KGaF_3$ sont représentées en utilisant la méthode $GGA - PBE$.

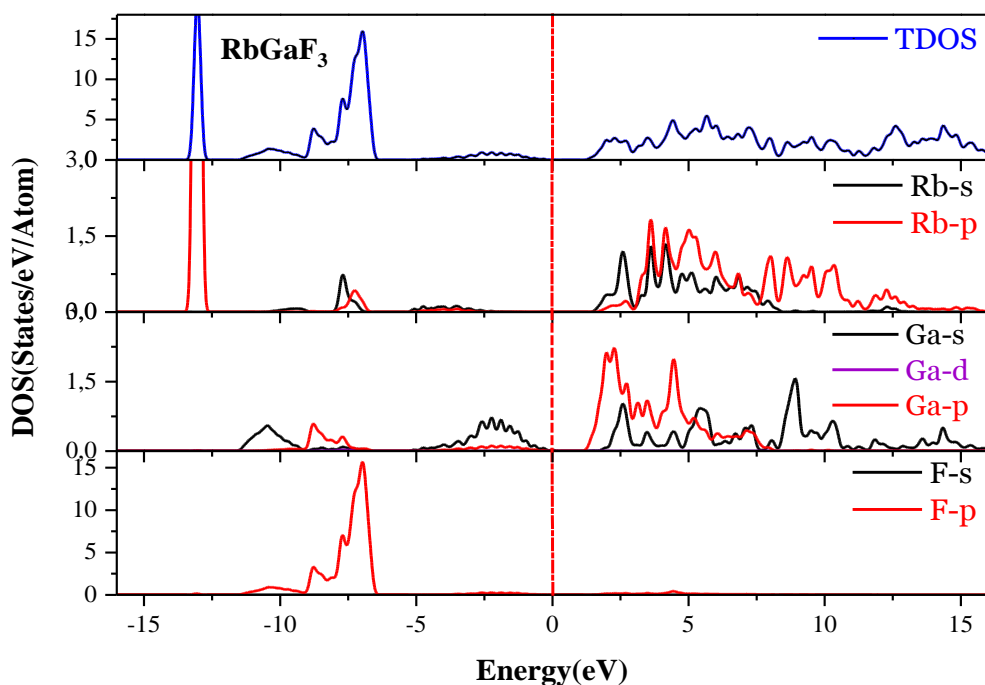


Figure IV.6. La densité totale des états calculée (TDOS) et la densité partielle des états (PDOS) pour le composé $RbGaF_3$ sont représentées en utilisant la méthode $GGA-PBE$.

IV.6.3. Masse effective d'électrons-trous.

Le calcul des masses effectives des porteurs de charge, à savoir les électrons et les trous, revêt une importance fondamentale dans la caractérisation des propriétés de conduction des semi-conducteurs [43]. En effet, ces paramètres cinétiques, notés respectivement m_e^* et m_h^* , déterminent grandement la mobilité et donc le comportement dynamique des porteurs au sein du matériau.

Dans le cadre de cette étude, m_e^* et m_h^* ont été estimés à partir des structures de bandes électroniques. La relation (III. 13) de dispersion $E(k)$ issue des calculs quantiques a ainsi pu être exploitée. Plus précisément, des ajustements paraboliques ont été effectués autour du point (R) de haute symétrie, au bas de la bande de conduction pour les électrons et au sommet de la bande de valence pour les trous.

Le **tableau IV.7** résume les résultats de ces calculs fondamentaux. L'analyse minutieuse de ces données chiffrées permet de saisir avec finesse le comportement attendu des porteurs au sein de ces nouveaux semi-conducteurs. Elle éclaire donc de manière déterminante leur potentiel d'application dans les dispositifs nécessitant une conduction optimisée.

Tableau IV.7. Masse effective des électrons $m_{e_{PBE}}^*$ et des trous $m_{h_{PBE}}^*$ calculée pour les pérovskites cubiques $KGaF_3$, $RbGaF_3$ comparés avec d'autres structures pérovskites.

	$KGaF_3$	$RbGaF_3$	aFASnBr_3
$m_{e_{PBE}}^*$	1.05	0.83	0.74
$m_{h_{PBE}}^*$	-0.14	-0.16	-0.48

^aRef [44]

L'analyse approfondie des données du **tableau IV.7** dévoile des propriétés de conduction soulignant le caractère prometteur des matériaux $KGaF_3$ et $RbGaF_3$. En effet, leurs masses effectives électroniques, de $1,05 m_0$ pour $KGaF_3$ et $0,83 m_0$ pour $RbGaF_3$, laissent présager d'une mobilité électronique optimale au sein de leur structure cristalline.

Mais c'est pour leur transport trou que ces composés tirent véritablement leur épingle du jeu. Avec des masses effectives de $0,14 m_0$ et $0,16 m_0$ respectivement, $KGaF_3$ et $RbGaF_3$ affichent un potentiel d'exception concernant la dynamique des porteurs positifs. Cette aptitude s'explique par des faibles taux de recombinaison [45].

De tels atouts placent ces matériaux au premier rang pour les applications requérant un transport de charges performant, qu'il s'agisse de cellules photovoltaïques ou de diodes électroluminescentes. Reste à explorer pleinement leur potentiel au cœur de dispositifs fonctionnels, afin notamment d'optimiser leurs rendements énergétiques. Les composés, $KGaF_3$ et $RbGaF_3$ apparaissent comme de sérieux candidats pour les technologies de demain dans le domaine de l'optoélectronique.

IV.6.4. Mobilité des porteurs de charge

L'étude des propriétés de conduction intrinsèques des composés $KGaF_3$ et $RbGaF_3$ revêt une importance certaine compte tenu de leur potentiel dans le domaine de la microélectronique. En effet, la mobilité des porteurs de charge au sein de ces matériaux conditionne en grande partie les performances dynamiques des dispositifs qui pourraient en résulter.

Pour déterminer précisément cette caractéristique, nous nous sommes appuyés sur la théorie pionnière du potentiel de déformation (DP) élaborée en 1946 par Bardeen et Shockley [46]. Cette approche permet de prendre en compte des paramètres clefs tels que la masse effective issue des structures de bandes, les constantes élastiques du réseau cristallin ou encore la température ambiante. Après avoir simulé numériquement les dispersions énergétiques en fonction de la déformation grâce à la mécanique quantique, nous avons procédé au calcul de la mobilité des électrons et des trous via les équations III.14 -16. Le recoupement de ces résultats avec les données de masse effective à 300 K a finalement permis d'estimer les valeurs de mobilité intrinsèque, dont l'illustration est proposée dans les figures IV.7-10. Cette démarche méthodique offre un éclairage précieux quant aux potentialités de conceptions électroniques au sein de ces nouveaux matériaux prometteurs pour l'optoélectronique.

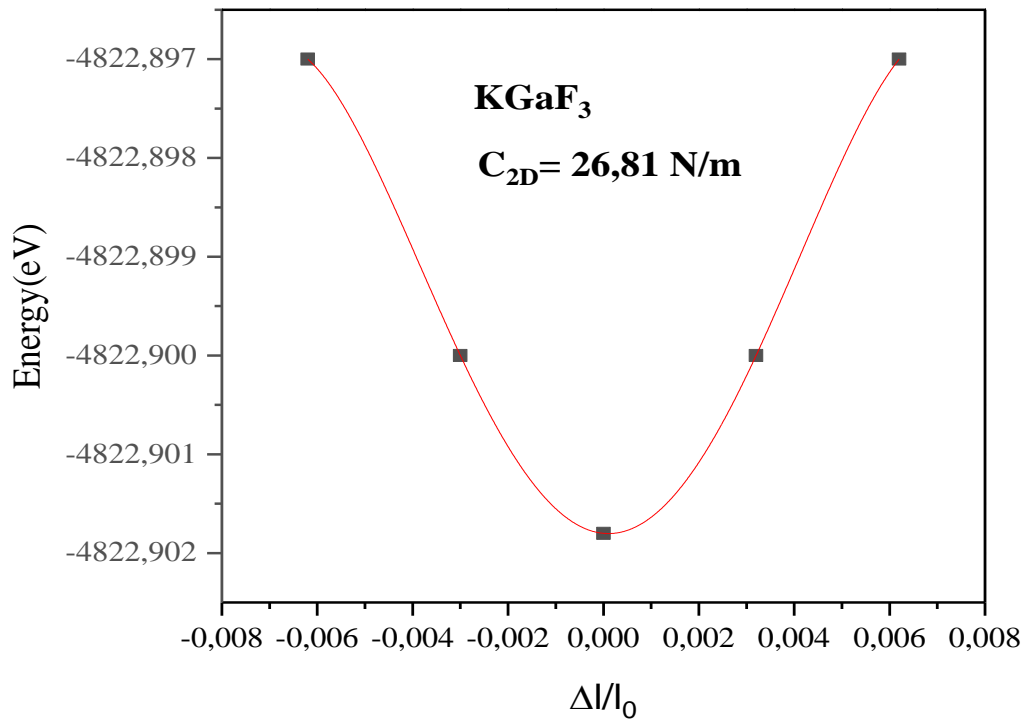


Figure IV.7. Énergie totale dépendante de la contrainte de pérovskite $KGaF_3$.

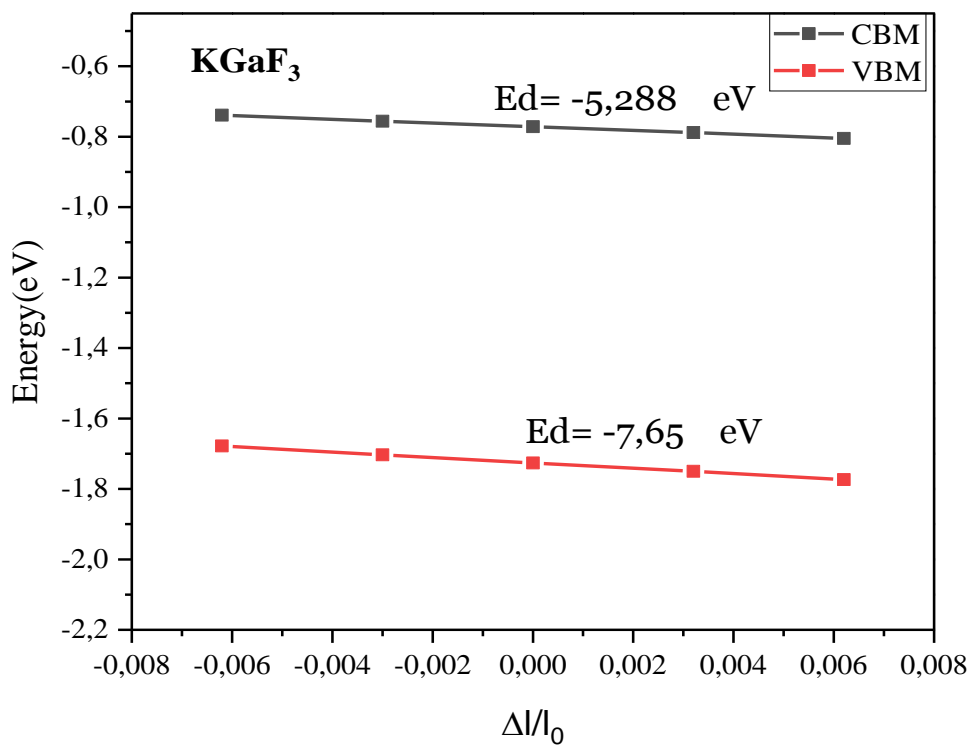


Figure IV.8. Positions de bord de bande dépendantes de la contrainte pour le $KGaF_3$.

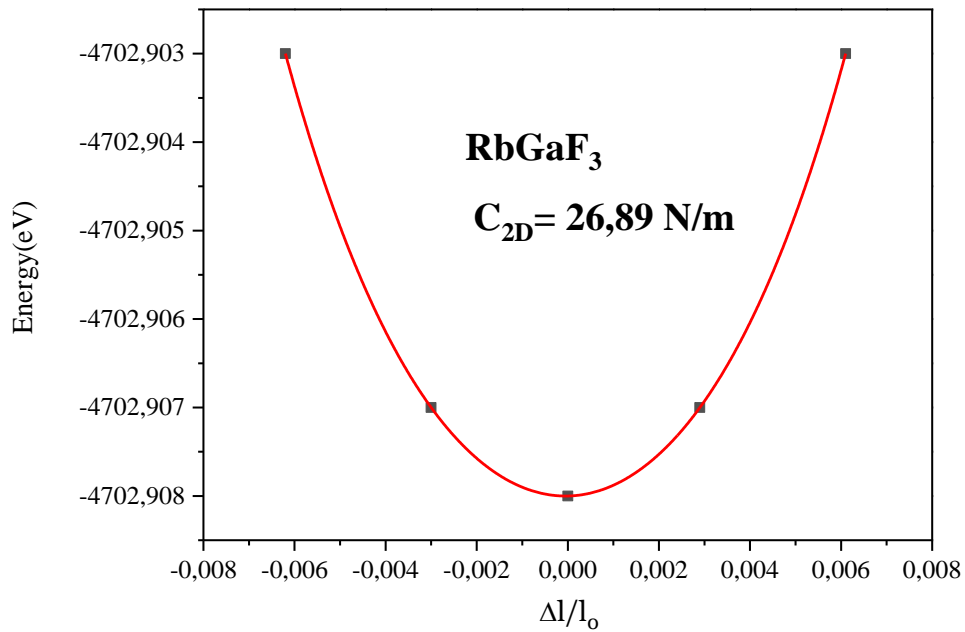


Figure IV.9. Énergie totale dépendante de la contrainte de pérovskite $RbGaF_3$.

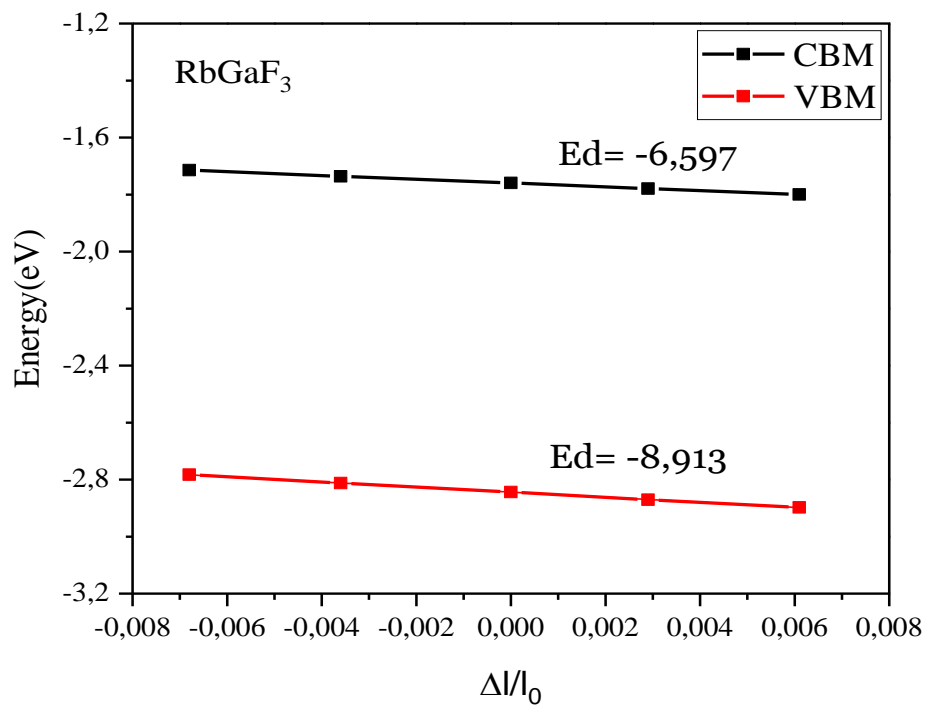


Figure IV.10. Positions de bord de bande dépendantes de la contrainte pour le $RbGaF_3$.

Le **tableau IV.8** liste les mobilités de porteurs calculées. Une asymétrie marquée apparaît : celle des trous excède largement son équivalent électronique. Ceci s'explique par leur masse effective réduite, et se reflète par des valeurs remarquables de (μ_h) atteignant 493.71 ($cm^2V^{-1}s^{-1}$) pour $KGaF_3$ et 364.78 ($cm^2V^{-1}s^{-1}$) pour $RbGaF_3$. À l'inverse, les électrons, plus lourds, présentent une mobilité diminuée qui restreint leur vitesse.

Cet écart influence la conductivité spécifique de ces composés prometteurs. Alors que la composante électronique s'avère limitante, la grande mobilité des trous pourrait être exploitée dans des dispositifs dédiés optimisés en conséquence. Coupler simulations quantiques et mesures de transport de charges permettrait de maximiser les atouts de ces matériaux multifonctionnels aux applications potentielles dans l'optoélectronique et le photovoltaïque du futur.

Tableau IV.8. Constantes des potentielles de déformation calculées (E_d), module d'élasticité C_{2D} et mobilité des porteurs (μ) pour les cristaux $AGaF_3$ comparées à d'autres données de matériaux isostructuraux.

Phases	Type de transporteur	E_d (eV)	C_{2D}	$\mu(cm^2V^{-1}s^{-1})$
$KGaF_3$	e	-5.288	26.81	18.36
	t	-7.65	26.81	493.71
$RbGaF_3$	e	-6.597	26.89	18.94
	t	-8.913	26.89	364.78
^a $KSiF_3$	e	-8.225	25.95	669.629
	t	-9.592	25.95	412.12
^a $RbSiF_3$	e	-7.599	30.09	764.365
	t	-9.091	30.09	455.057
^b $GaInSe_3$	e	-	-	580.55
^b $GaInTe_3$	t	-	-	532.18

^aRef[47] ^bRef[48]

IV.7. Propriétés optiques des composés $AGaF_3$

Caractériser avec précision les propriétés optiques présente un intérêt crucial pour la sélection de matériaux applicables en optoélectronique et en photovoltaïque. Ces domaines nécessitent des composés combinant une forte absorption lumineuse, une faible réflectivité, des masses efficaces réduites et une conductivité optique élevée [49]. La modélisation microscopique utilisant la théorie fonctionnelle de la densité permet de simuler les interactions lumière-matière et les transitions électroniques induites dans ces systèmes. Plus précisément, la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique renseigne sur leur capacité à absorber les photons incidents et à dissiper leur énergie, via l'équation III.18 [50]. Son analyse permet d'accéder au spectre d'absorption et d'identifier les seuils de capture privilégiés.

La composante imaginaire de la fonction diélectrique, $\varepsilon_2(\omega)$, quantifie l'absorption de la lumière résultant des transitions électroniques interbandes. Il peut être dérivé de formalismes de réponse linéaires qui modélisent les interactions matière-rayonnement dans le cadre de l'approximation dipolaire. L'expression est donnée comme suit :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\pi e^2}{m_e^2 \omega^2 \varepsilon_0} \sum_{c,v} \int_{BZ} |\langle \psi_k^c | \vec{P}_i | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) dk^3 \quad (IV.4)$$

Où les constantes, ψ_k^c et E_k^c (ψ_k^v et E_k^v) représentent les fonctions d'onde et les énergies pour les états de conduction initiale et finale de la bande de valence au vecteur d'onde k , et \vec{P}_i est l'opérateur d'impulsion, $\hbar\omega$ désigne l'énergie des photons incidents et la fonction delta assure la conservation de l'énergie. L'intégrale de chevauchement révèle la densité conjointe des états et les intensités de transition accessibles via les règles de sélection dipolaire. Variant (ω) balaie le spectre interbande, cartographiant les caractéristiques d'absorption critiques. La formulation relie élégamment la réponse optique à la structure électronique à l'échelle microscopique. La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$, dérivée de la partie imaginaire par la relation de Kramers-Kronig [51], complète cette caractérisation.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (IV.5)$$

Les figures IV.11-14 présentent les propriétés optiques fondamentales de ces composés dérivées de leur fonction diélectrique. On observe dans le spectre de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ l'émergence de pics intenses dans le visible, révélateur d'un fort couplage photons-matériau à

l'origine de variations de l'indice de réfraction. Ces résonances optiques se caractérisent par une évolution en fonction de l'énergie photonique. Leur intensité décroît progressivement avec celle-ci, indiquant un changement de comportement vers la transparence aux hautes énergies. De manière quantitative, le pic maximum varie de 4,28 à 5,21 eV pour $KGaF_3$ et de 4,22 à 5,20 eV pour $RbGaF_3$.

Ces premiers résultats dépeignent le paysage diélectrique fondamental de ces matériaux et ouvrent des pistes quant à leur fenêtre de transparence ainsi qu'à leur potentiel en optoélectronique.

Lors de l'examen des spectres ($\varepsilon_2(\omega)$), on observe que la fonction diélectrique présente un point critique ou une énergie seuil. Pour $KGaF_3$, cette énergie seuil se situe à 0,955 eV, tandis que pour $RbGaF_3$, elle est à 1,082 eV. La position de ce point critique est principalement déterminée par les bandes interdites des matériaux. Il représente la transition des électrons du maximum de la bande de valence (VBM) au minimum de la bande de conduction (CBM). Dans le cas de $KGaF_3$, la transition se produit des orbitales $(Ga - s)_{VBM}$ aux orbitales $(Ga - p$ et $K - s)_{CBM}$, tandis que pour $RbGaF_3$, elle implique la transition des orbitales $(Ga - s)_{VBM}$ aux orbitales $(Ga - p$ et $K - s)_{CBM}$. Ces transitions sont responsables des propriétés optiques distinctives observées dans les spectres ($\varepsilon_2(\omega)$).

L'absorption optique survient lorsque la fréquence lumineuse incidente coïncide avec des transitions atomiques propres au matériau. Le coefficient $\alpha(\omega)$ la quantifie ; il traduit la fraction de lumière assimilée par le milieu. $\alpha(\omega)$ découle principalement de transitions interbandes des électrons entre bande de valence (BV) et bande de conduction (BC), ainsi qu'intrabandes [55]. Ces processus photo-induits régissent les propriétés optiques.

Ici, $\alpha(\omega)$ est calculé par l'équation III.19 en traitant les interactions matière-rayonnement de façon quantique. Analyser l'évolution spectrale de $\alpha(\omega)$ renseigne sur l'efficacité d'absorption selon l'énergie incidente. Les résultats obtenus ouvrent la voie à diverses fonctionnalités optoélectroniques sur-mesure.

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (IV.5)$$

L'examen des spectres d'absorption des composés $KGaF_3$ et $RbGaF_3$ apporte de nouveaux éclairages. Des pics intenses émergent dans le visible à des énergies de photon incident de 3,05 eV et 3,3 eV respectivement. Ils se retrouvent à $3.28 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour $KGaF_3$

et $2.85 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour $RbGaF_3$. Mais au-delà du domaine visible, l'absorption panchromatique s'étire également dans l'ultraviolet pour les deux matériaux.

Ces absorptions sur une vaste plage spectrale confirment l'aptitude de ces composés pour diverses applications photoniques et optoélectroniques. L'identification précise des seuils d'absorption selon l'énergie incidente permettra d'optimiser leur intégration comme éléments filtrants ou commutateurs optiques ultra-rapides et compacts. L'absorption de photons sur une large plage spectrale englobant visible et ultraviolet dévoile le fort potentiel des composés $KGaF_3$ et $RbGaF_3$ pour des applications novatrices en optoélectronique et photonique. Leur capacité de captation sélective selon les niveaux énergétiques leur confère l'aptitude de gouverner avec précision la lumière.

Parmi les propriétés clés, l'indice de réfraction $n(\omega)$ compare les vitesses de propagation lumineuse dans le matériau et le vide ; il varie notamment avec la fréquence de l'onde et l'orientation cristalline. L'équation IV.6 [53] permet d'extraire sa composante réelle, paramètre crucial pour une caractérisation approfondie du cheminement des photons au sein de la structure de bandes. Une modélisation théorique poussée du transport optique au cœur de ces composés permettrait certainement d'optimiser le design de futurs dispositifs pour une manipulation avancée de la lumière.

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) + \varepsilon_1(\omega)} \right]^{1/2} \quad (IV.6)$$

Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ est donné par la formule suivante

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) - \varepsilon_1(\omega)} \right]^{1/2} \quad (IV.7)$$

Les propriétés optiques critiques découlent ici de la fonction diélectrique, dont sont extraits l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ par les équations IV.6-7 [54]. Les figures IV.17-20 tracent leur dispersion ; on observe une augmentation de $n(\omega)$ à basse énergie suivie d'un maximum puis d'une légère diminution.

Ces tendances concordent avec les observations récentes rapportées pour d'autres pérovskites. La connaissance précise de $n(\omega)$ et $k(\omega)$ est indispensable à la modélisation fine de la propagation et de la dissipation des ondes électromagnétiques dans ces systèmes [55].

Pour aller plus loin, l'étude de leur indice de réfraction statique évaluera l'applicabilité à diverses technologies comme le photovoltaïque.

Tableau IV.9. Coefficient d'absorption calculé $\alpha(10^4 \text{cm}^{-1})$ dans la plage d'énergie de 1,65 eV à 3,26 eV pour les monocristaux $AGaF_3$ comparé aux données d'autres matériaux isostructuraux.

$KGaF_3$		$RbGaF_3$	
Energie	α	Energie	α
1.55	1.194	1.55	0.46
2.02	2.489	2.02	0.47
2.56	3.095	2.56	1.07
3.05	3.28	3.3	2.85

La mesure de la vitesse lumineuse au sein de la matière permet d'appréhender l'interaction onde-réseau à basse fréquence via l'indice de réfraction statique. Dérivé expérimentalement ou théoriquement via l'étude des propriétés photoniques, il quantifie le couplage lumière-matière. La polarisabilité électronique sous champ électrique, $\epsilon(0)$, constitue une autre donnée caractéristique clé. Une valeur élevée révèle une déformation accrue du nuage face aux stimuli extérieurs. Ces constantes intrinsèques, reliant microscopique quantique et réponse macroscopique, éclairent la nature même de la réactivité optoélectronique. Le [tableau IV.10](#) détaille vraisemblablement la corrélation entre structures de bandes quantiques et invariants diélectriques/optiques pour les composés étudiés. Le composé $KGaF_3$ démontre une constante diélectrique remarquablement élevée de 4,113, révélant la forte polarisabilité de ses atomes soumis à un champ.

Cette appréciable déformabilité électronique, avec une valeur accrue de 4,113 présentée à la lumière, se répercute sur son indice de réfraction statique $n(0)$. Celui-ci affiche la valeur notable de 2,028, ce qui signale un ralentissement photonique marqué au contact du réseau anisotrope de $KGaF_3$. A l'opposé, $RbGaF_3$ démontre une permittivité diélectrique statique modérée de seulement 4. Ses électrons, moins enclins au réarrangement sous champ électrique, offrent donc une polarisation plus limitée. Ces mesures quantitatives révèlent, au niveau microscopique, des aptitudes contrastées à répondre à des stimuli optoélectroniques pour ces deux matériaux.

Tableau IV.10 : Fréquences diélectriques électroniques statiques calculées et indices de réfraction statiques pour les cristaux simples de $AGaF_3$ comparés à d'autres données de matériaux isostructuraux.

	$KGaF_3$	$RbGaF_3$
$\epsilon(0)$	4.113	4.00
$n(0)$	2.028	2.00

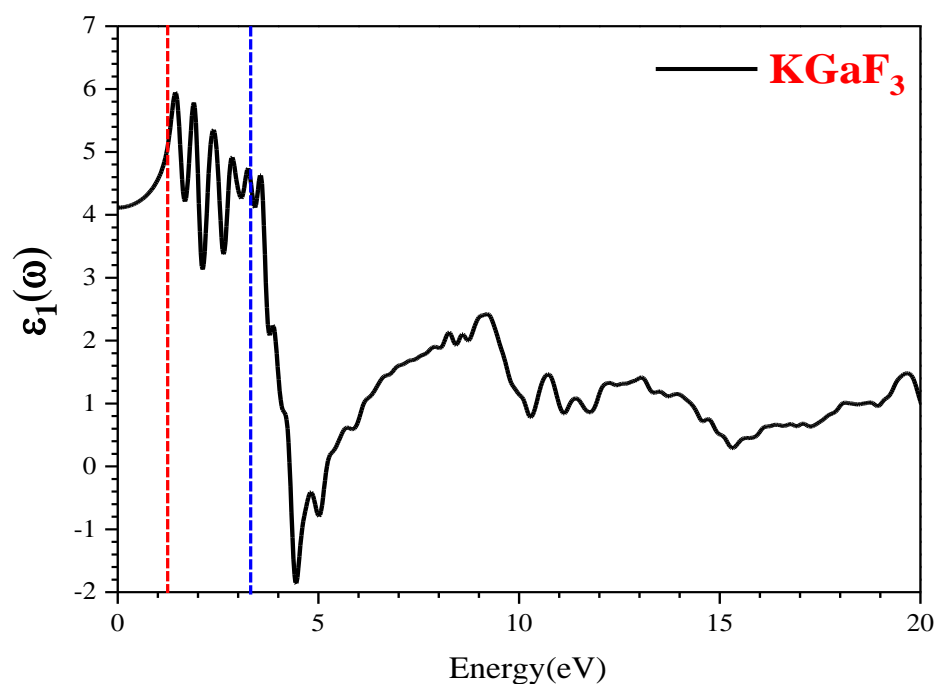


Figure IV.11. Fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ calculée pour le composé $KGaF_3$.

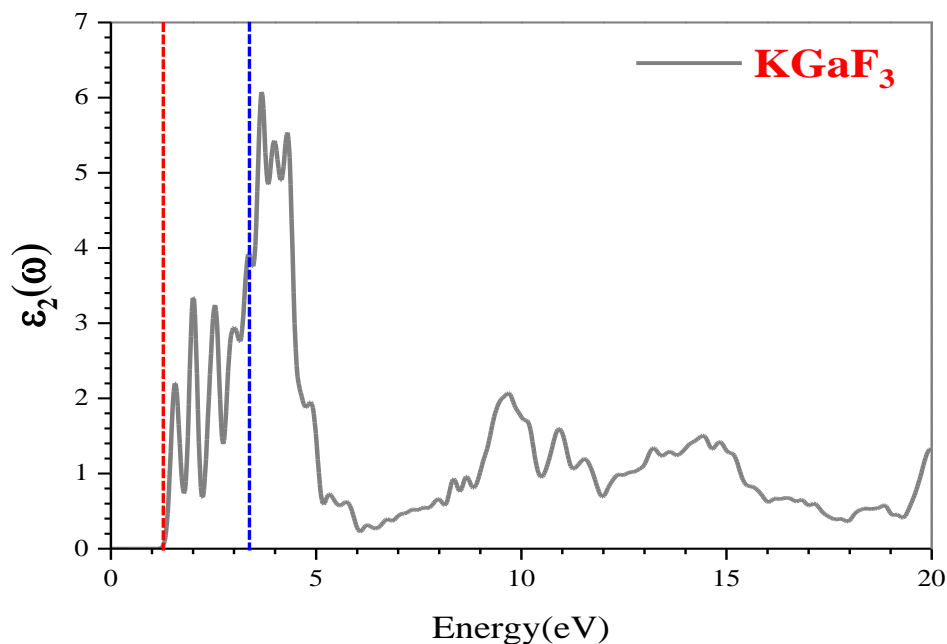


Figure IV.12. Fonction diélectrique réelle $\varepsilon_2(\omega)$ calculée pour le composé $KGaF_3$.

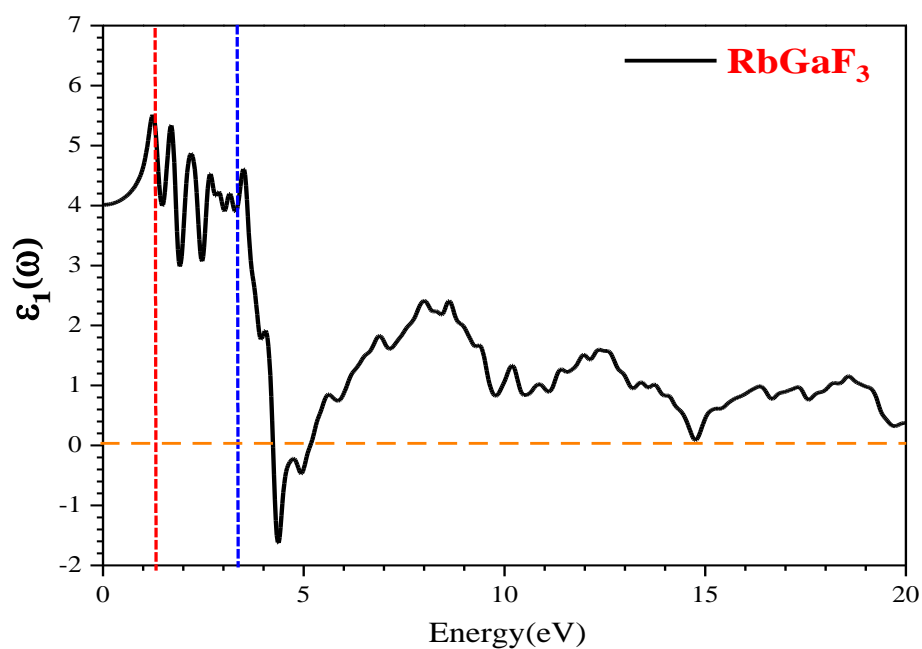


Figure IV.13. Fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(\omega)$ calculée pour le composé $RbGaF_3$.

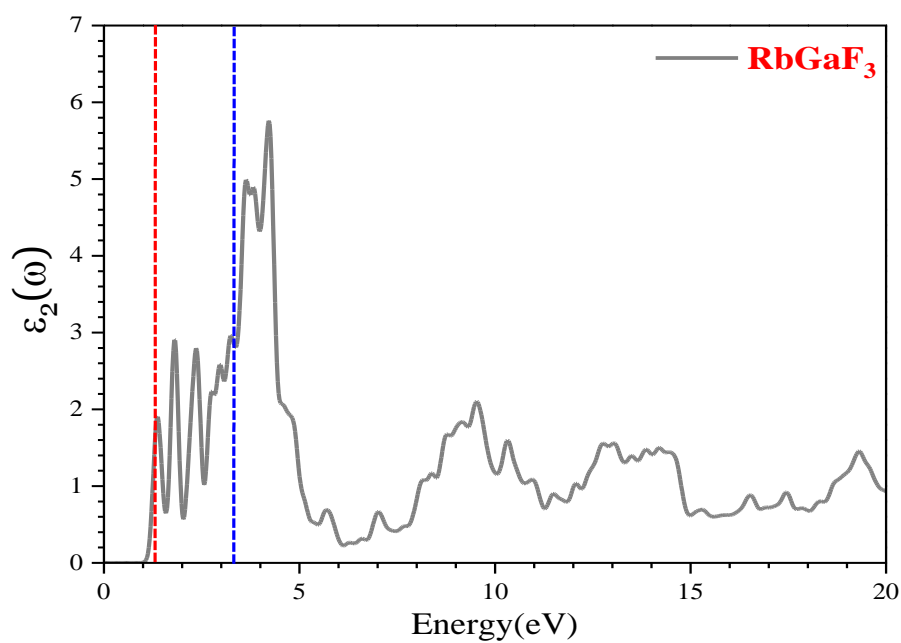


Figure IV.14. Fonction diélectrique réelle $\varepsilon_2(\omega)$ calculée pour le composé $RbGaF_3$.

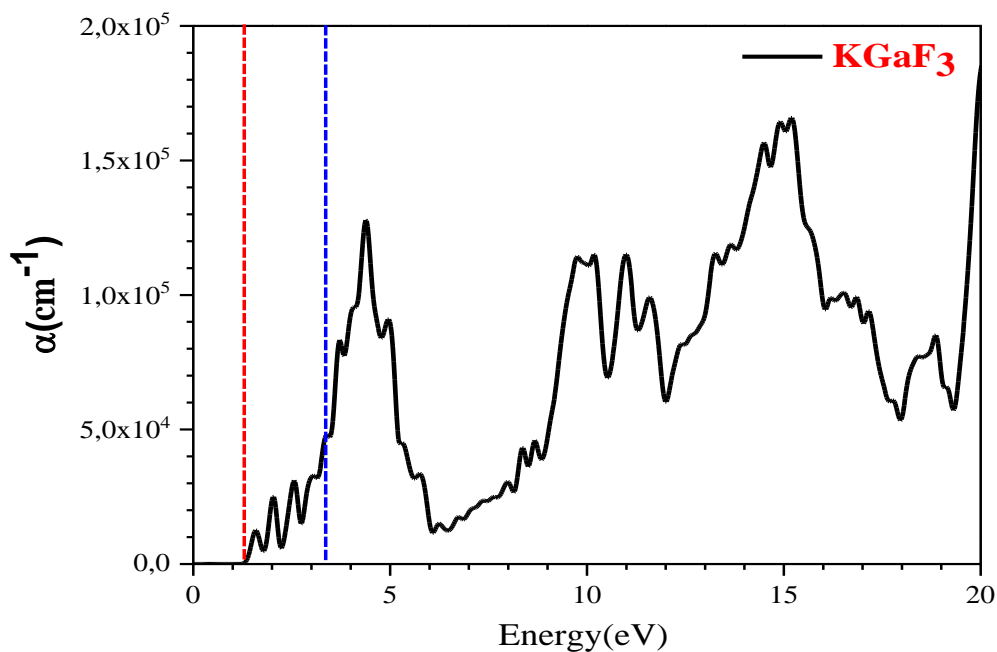


Figure IV.15. Coefficient d'absorption $\alpha(\text{cm}^{-1})$ pour le composé KGaF_3 .

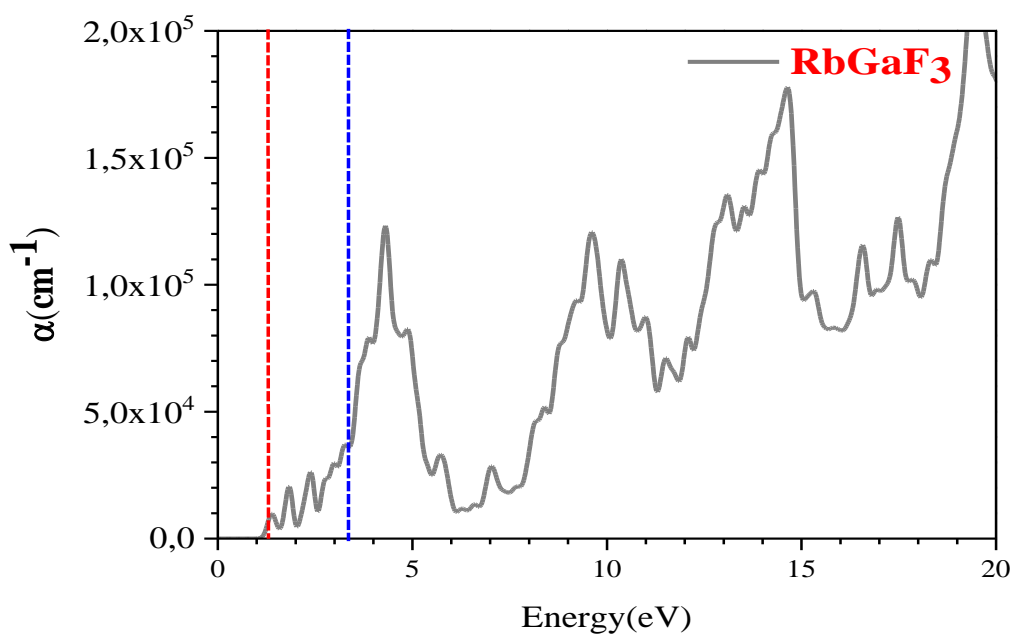


Figure IV.16. Coefficient d'absorption $\alpha(\text{cm}^{-1})$ pour le composé RbGaF_3 .

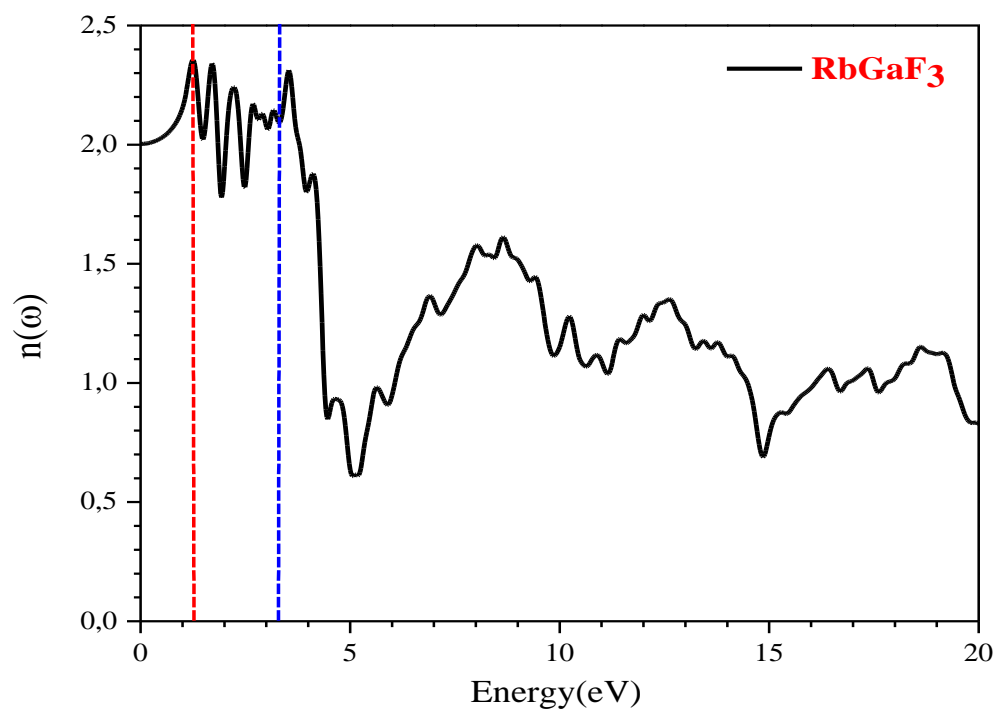


Figure IV.17. L'indice de réfraction réel $n(\omega)$ pour le composé $RbGaF_3$.

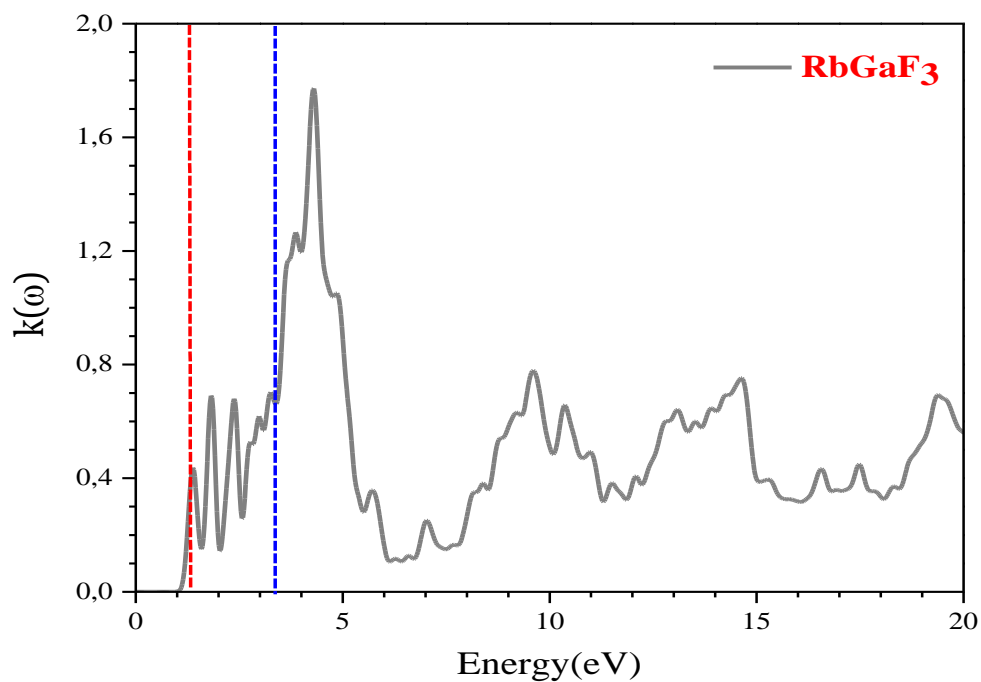


Figure IV.18. L'indice de réfraction imaginaire $k(\omega)$ pour le composé $RbGaF_3$.

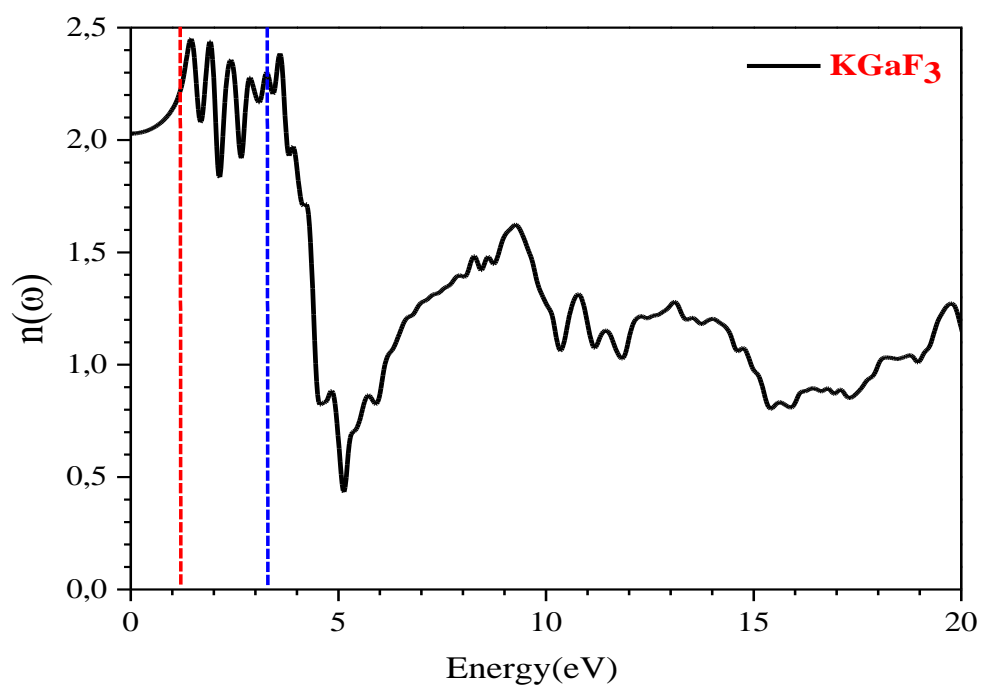


Figure IV.19. L'indice de réfraction réel $n(\omega)$ pour le composé $KGaF_3$.

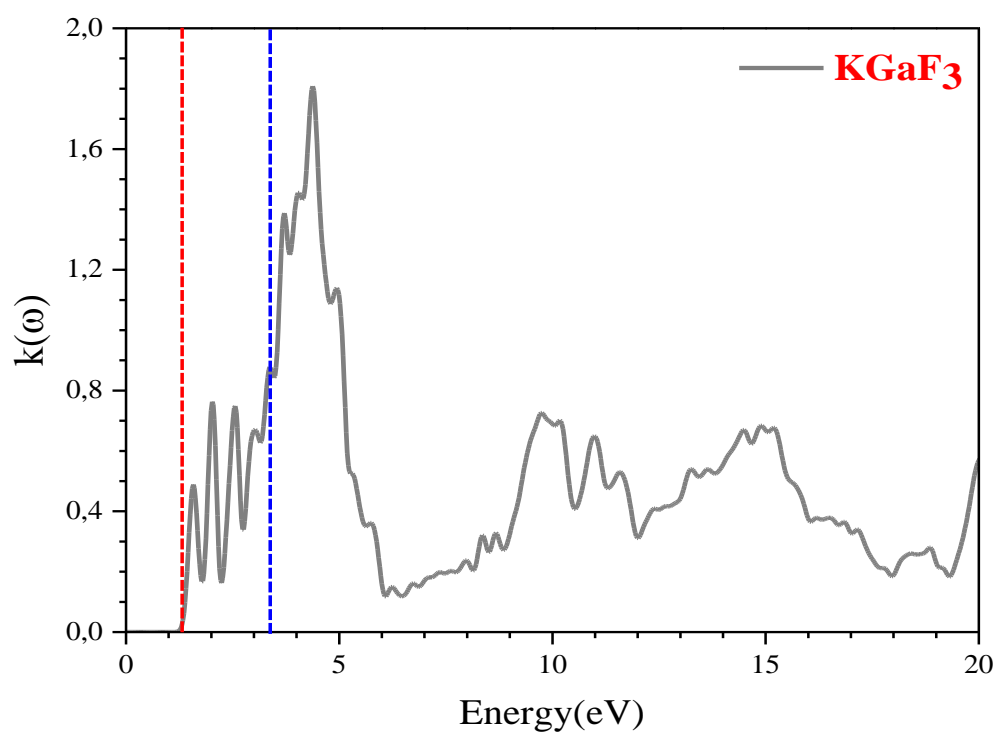


Figure IV.20. L'indice de réfraction imaginaire $k(\omega)$ pour le composé $KGaF_3$.

IV.8. Conclusion

Les composés de fluoro-perovskite $AGaF_3$ possèdent des propriétés électroniques, élastiques et optiques prometteuses, démontrant un potentiel pour des applications innovantes en optoélectronique et solaire. Pourtant, plus de recherche s'impose pour explorer et optimiser ces matériaux, à commencer par des études détaillées des mécanismes régissant le transport de charge et la nanostructuration ; ainsi, leur potentiel pourrait se concrétiser dans des dispositifs performants. Leur caractère ductile et isotrope autorise une variété de structures avec une absorption visible et UV exceptionnelle, offrant de nouvelles perspectives photovoltaïques avec un design repensé. Ces percées soulignent le besoin crucial d'intensifier les efforts non seulement dans la fabrication, mais également dans l'analyse des semi-conducteurs de fluoro-perovskite pour rendre possible leur intégration dans notre quotidien, ce qui contribuerait grandement à la transition énergétique verte à la hauteur du potentiel novateur de cette classe émergente de matériaux multifonctionnels à la frontière entre chimie et optoélectronique moderne.

Références

- [1] Nam-Gyu Park, Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology, *Materials Today*, Volume 18, Issue 2, 2015, Pages 65-72, .DOI: 10.1016/j.mattod.2014.07.007.
- [2] Wu, Wu-Qiang, Huang, F., Chen, D., Cheng, Yi-Bing, Caruso, R. A. (2016). Solvent-Mediated Dimension Tuning of Semiconducting Oxide Nanostructures as Efficient Charge Extraction Thin Films for Perovskite Solar Cells with Efficiency Exceeding 16%. *Adv. Energy Mater.*, 6: 1502027. doi: 10.1002/aenm.201502027.
- [3] Chung, I., Lee, B., He, J. *et al.* "All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature* 485, 486–489 (2012). <https://doi.org/10.1038/nature11067>.
- [4] Lioz Etgar, Peng Gao, Zhaosheng Xue, Qin Peng, Aravind Kumar Chandiran, Bin Liu, Md. K. Nazeeruddin, and Michael Grätzel. *Journal of the American Chemical Society* 2012 134 (42), 17396-17399. DOI: 10.1021/ja307789s.
- [5] C. Weeks and M. Franz "Topological insulators on the Lieb and perovskite lattices" *Phys. Rev. B* 82, 085310 – Published 11 August 2010. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.085310>.
- [6] A.V Gektin, "Scintillators and storage phosphors based on ABX₃ crystals, *Journal of Luminescence*", Volumes 87–89, 2000, Pages 1283-1285. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00579-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00579-7).
- [7] Ruisheng Hu, Chun Li, Xin Wang, Tingting Zhou, Xuzhuang Yang, Guan Jun Gao, Yulong Zhang, "Synthesis of perovskite KMgF₃ with microemulsion for photocatalytic removal of various pollutants under visible light", *Catalysis Communications*, Volume 40, 2013, Pages 71-75, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.06.007>.
- [8] G. Murtaza, Iftikhar Ahmad, B. Amin, A. Afaq, M. Maqbool, J. Maqssod, I. Khan, M. Zahid, "Investigation of structural and optoelectronic properties of BaThO₃", *Optical Materials*, Volume 33, Issue 3, 2011, Pages 553-557, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.052>.
- [9] P Pitriana *et al* " Electronic Structure Calculations of Alkali Lead Iodide APbI₃ (A = Li, Na, K, Rb or Cs) using Density Functional Theory (DFT) Method" 2019 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1204 012107. DOI 10.1088/1742-6596/1204/1/012107.
- [10] T Younas *et al* " Increasing Efficiency of Solar Panels via Photovoltaic Materials" 2022 *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 1048 012005. DOI 10.1088/1755-1315/1048/1/012005.

- [11] Zhang, W., Eperon, G. & Snaith, H. Metal halide perovskites for energy applications. *Nat Energy* 1, 16048 (2016). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.48>.
- [12] M. Retuerto, T. Emge, J. Hadermann, P. W. Stephens, M. R. Li, Z. P. Yin, M. Croft, A. Ignatov, S. J. Zhang, Z. Yuan, C. Jin, J. W. Simonson, M. C. Aronson, A. Pan, D. N. Basov, G. Kotliar, and M. Greenblatt, "Synthesis and Properties of Charge-Ordered Thallium Halide Perovskites, $\text{CsTl}_{0.5}\text{Tl}^{3+}_{0.5}\text{X}_3$ (X = F or Cl): Theoretical Precursors for Superconductivity?" *Chem. Mater.* 23, 4071 (2013). <https://doi.org/10.1021/cm402423x>.
- [13] Z. P. Yin and G. Kotliar "Rational material design of mixed-valent high- T_c superconductors " 2013. *EPL* 101. 27002. DOI 10.1209/0295-5075/101/27002.
- [14] Körbel, S.; Marques, M. A. L.; Botti, S. "Stability and Electronic Properties of New Inorganic Perovskites from High-Throughput Ab Initio Calculations". *J. Mater. Chem. C* 2016, 4, 3157-3167. <https://doi.org/10.1039/C5TC04172D>.
- [15] Chang-Jong Kang and Gabriel Kotliar "Material design of indium-based compounds: Possible candidates for charge, valence, and bond disproportionation and superconductivity" *Phys. Rev. Materials* 3, 015001 – Published 10 January 2019. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.015001>.
- [16] Ghebouli, M. A., Ghebouli, B., Chihi, T., Fatmi, M., & Ahmed, S. I. "Predicted structural, elastic, electronic and optical properties of inorganic complex chloride and bromide CsInCl_3 and CsInBr_3 . *Materials Science in Semiconductor Processing*", (2021). 135, 106033.
- [17] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized Gradient Approximation Made Simple ". *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865. *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [18] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential," *J. Chem. Phys.* 118, 8207 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1564060>.
- [19] D. Vanderbilt, "Softself consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Phys. Rev. B* 41 (1990)7892. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [20] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations ". *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [21] T.H. Fischer, J. Almlof, "General methods for geometry and wave function optimization", *J. Phys. Chem.* 96 (1992)9768–9774. <https://doi.org/10.1021/j100203a036>.

- [22] Goldschmidt, V.M. "Die Gesetze der Krystallochemie ". *Naturwissenschaften* 14, 477–485 (1926). <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.
- [23] R.D. Shannon."Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides"*Acta Cryst.* (1976). A32, 751-767
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [24] C. Li, X. Lu, W. Ding, L. Feng, Y. Gao and Z. Guo "Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites". *Acta Cryst.* (2008). B64, 702-707
<https://doi.org/10.1107/S0108768108032734>.
- [25] L.M. Feng, L.Q. Jiang, M. Zhu, H.B. Liu, X. Zhou, C.H. Li ", Formability of ABO₃ cubic perovskites," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 69, Issue 4, 2008, Pages 967-974. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2007.11.007>.
- [26] Chonghe Li, Kitty Chi Kwan Soh, Ping Wu,"Formability of ABO₃ perovskites", *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 372, Issues 1–2, 2004, Pages 40-48,
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.10.017>.
- [27] BARTEL, Christopher J., SUTTON, Christopher, GOLDSMITH, Bryan R., *et al.* New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science advances*, 2019, vol. 5, no 2, p. eaav0693.DOI:10.1126/sciadv.aav0693.
- [28] Silva, B. Silva, F. Sales, V. Freire, E. Moreira, U. Fulco, E. Albuquerque, F. Maia Jr, E. Caetano "Optical absorption and DFT calculations in L-aspartic acid anhydrous crystals: Charge carrier effective masses point to semiconducting behavior". *Phys. Rev. B* 86, 195201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.195201>.
- [29] B.R. Sahu,"Electronic structure and bonding of ultralight LiMg", *Materials Science and Engineering: B*, Volume 49, Issue 1,(1997), Pages 74-78,
[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(97\)00068-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(97)00068-8).
- [30] Z.W. Huang, Y.H. Zhao, H. Hou, P.D. Han,"Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of Mg₁₇Al₁₂, Mg₂Si and Al₂Y phases from first-principles calculations," *Physica B: Condensed Matter*, Volume 407, Issue 7,(2012).Pages 1075-1081, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.132>.
- [31] Born, M. " On the stability of crystal lattices" . I. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, (1940).36(2), 160-172.
doi:10.1017/S0305004100017138.

- [32] Güler E, Güler M. Phase transition and elasticity of gallium arsenide under pressure. *Mat Res.* (2014) Sep;17(5):1268–72: <https://doi.org/10.1590/1516-1439.272414>.
- [33] M. Shafiq, Suneela Arif, Iftikhar Ahmad, S. Jalali Asadabadi, M. Maqbool, H.A. Rahnamaye Aliabad, "Elastic and mechanical properties of lanthanide monoxides", *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 618, 2015, Pages 292-298, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.171>.
- [34] CHEN, Zhe, ZHANG, Peng, CHEN, Dong, *et al.* First-principles investigation of thermodynamic, elastic and electronic properties of Al₃V and Al₃Nb intermetallics under pressures. *Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 117, no 8.
- [35] Pugh, S. F. (1954). 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*, 45(367), 823-843.
- [36] Y.-G. Wang, X.-J. Lu, W.-G. Yang, T. Wen, L.-X. Yang, X.-T. Ren, L. Wang, Z.-S. Lin and Y.-S. Zhao, "Pressure-Induced Phase Transformation, Reversible Amorphization, and Anomalous Visible Light Response in Organolead Bromide Perovskite." *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 11144-11149. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06346>.
- [37] J Haines, JM Léger, G Bocquillon "Synthesis and Design of Superhard Materials", *Annual Review of Materials Research* (2001), Vol. 31:PP1-23 . <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.31.1.1>.
- [38] Li, J., Van Vliet, K., Zhu, T. *et al.* "Atomistic mechanisms governing elastic limit and incipient plasticity in crystals". *Nature* 418, 307–310 (2002). <https://doi.org/10.1038/nature00865>.
- [39] R. S. Mulliken , "Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I", *J. Chem. Phys.* 23, 1833-1840 (1955). <https://doi.org/10.1063/1.1740588>.
- [40] Segall *et al.*, « Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials ». Tian, W., Chen, H. Insight into the mechanical, thermodynamics and superconductor properties of NbRuB via first-principles calculation. *Sci Rep* 6, 19055 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep19055>.
- [41] Ashari-Astani *et al.*, « Computational Characterization of the Dependence of Halide Perovskite Effective Masses on Chemical Composition and Structure ». *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 43, 23886–23895, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04898>.

- [42] HAN, Huijun, KIM, Han-Jin, KIM, Hayoung, *et al.* Determining the effect of added zirconium on the bond character in TiFe alloys using scanning Kelvin probe force microscopy. *Applied Surface Science*, 2020, vol. 517, p. 146163.
- [43] Ma, Pan, et Wong, « A First-Principles Study on the Structural and Electronic Properties of Sn-Based Organic–Inorganic Halide Perovskites ». *J. Electron. Mater.* 45, 5956–5966 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4822-9>.
- [44] Bardeen, J.; Shockley, W. «Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals ». *Phys. Rev.* 80, 72. (1950), <https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.72>.
- [45] CHEN, Yu, YANG, Zhou, WANG, Shubo, *et al.* Design of an inorganic mesoporous hole-transporting layer for highly efficient and stable inverted perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 2018, vol. 30, no 52, p. 1805660.
- [46] Bai, H.; Zhu, Y.; Qiao, W.; Huang, Y. «Structures, stabilities and electronic properties of graphdiyne nanoribbons ». *RSC Adv.* 2011, 1, 768, <https://doi.org/10.1039/C1RA00481F>.
- [47] Nassah, Y., Benmakhlouf, A., Hadjeris, L. et al. « Electronic band structure, mechanical and optical characteristics of new lead-free halide perovskites for solar cell applications based on DFT computation ». *Bull MaterSci* 46, 55 (2023). <https://doi.org/10.1007/s12034-023-02890-x>.
- [48] Tuan V. Vu, Nguyen N. Hieu, A. A. Lavrentyev, O. Y. Khyzhun, Chu V. Lanh, A. I. Kartamyshev, Huynh V. Phuc and Nguyen V. Hieu « Novel Janus GaInX₃ (X = S, Se, Te) single-layers: first-principles prediction on structural, electronic, and transport properties ». 2022. *RSC Adv.* 12 7973. <https://doi.org/10.1039/D1RA09458K>.
- [49] W.J. Yin, T.T. Shi, Y.F. Yan, Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance, *Adv. Mater.* 26 (2014) 4653e4658.
- [50] F. Wooten, *Optical properties of solids*, Academic press, 2013.
- [51] C. Kittel, Inc., 195b (2005).
- [52] D. Fisher, M. Fraenkel, Z. Henis, E. Moshe, and S. Eliezer, *Phys. Rev. E* 65, 016409 (2001).
- [53] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. Oxford Univ. Press, New York, 2001.
- [54] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 94, 041903 (2009).
- [55] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [56] HOUARI, Mohammed, BOUADJEMI, Bouabdellah, HAID, Slimane, *et al.* Semiconductor behavior of halide perovskites AGeX₃ (A= K, Rb and Cs; X= F,

Cl and Br): first-principles calculations. *Indian Journal of Physics*, 2020, vol. 94, p. 455-467.

Conclusion générale

Notre étude a utilisé la méthode du pseudopotentiel dans le cadre de la DFT pour analyser en détail les propriétés des fluoroperovskites ASiF_3 ($A=\text{Li, Na, K, Rb}$) sur les plans structuraux, élastiques, électriques et optiques. Les résultats obtenus démontrent que la formation des systèmes cubiques ASiF_3 est énergétiquement favorable et mécaniquement stable, confirmant ainsi leur potentiel en tant que matériaux solides. Les calculs de la pression de Cauchy, des rapports de Pugh et du coefficient de Poisson ont révélé la ductilité élevée de tous les matériaux étudiés, ce qui indique leur capacité à résister aux contraintes mécaniques.

L'analyse de la population de Mulliken a permis d'identifier une liaison interatomique de nature ionique importante dans les pérovskites ASiF_3 . Cette caractéristique renforce leur stabilité et suggère des propriétés chimiques prometteuses. De plus, les résultats de l'étude sur les propriétés optiques ont révélé que les composés ASiF_3 présentent un fort potentiel d'utilisation dans les dispositifs optoélectroniques, en particulier dans les régions visible et UV du spectre électromagnétique.

Cependant, il est important de noter que LiSiF_3 et NaSiF_3 se sont révélés être des semi-conducteurs à bande interdite indirecte, limitant ainsi leur application potentielle dans certains domaines. En revanche, NaSiF_3 et RbSiF_3 ont montré des caractéristiques favorables pour une utilisation dans la technologie des cellules solaires à jonction unique, avec une bande interdite directe parfaite, une mobilité électronique élevée et une absorption optique efficace dans la région visible.

Dans l'ensemble, cette étude approfondie des fluoroperovskites ASiF_3 a permis de mieux comprendre leurs propriétés structurales, élastiques, électriques et optiques, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles perspectives d'application dans des domaines tels que l'électronique, la photonique et l'énergie solaire. Des recherches supplémentaires seront nécessaires pour explorer davantage les possibilités offertes par ces matériaux et pour développer des stratégies visant à optimiser leurs performances dans des applications spécifiques.

L'étude des propriétés électroniques de fluoro-pérovskite AGaF_3 présente une bande interdite directe lorsqu'on utilise la méthode GGA – PBE, et une bande interdite indirecte pour KGaF_3 lorsqu'on utilise la fonctionnelle HSE03. En ce qui concerne les propriétés élastiques, les matériaux se révèlent ductiles, les masses effectives des trous sont significativement plus petites, ce qui entraîne de grandes mobilités de porteurs, en particulier pour les trous. Les valeurs de mobilité des trous sont de $493.71 \text{ (cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ et $364.78 \text{ (cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$

respectivement pour KGaF_3 et RbGaF_3 . L'analyse du comportement d'absorption des composés KGaF_3 et RbGaF_3 , permet de fournir de nouvelles informations. Les pics d'absorption maximale dans la région visible correspondent à des coefficients d'absorption de $3.28 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et $2.85 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour KGaF_3 et RbGaF_3 , respectivement. Les résultats obtenus démontrent leur potentiel dans divers domaines, notamment dans l'optoélectronique et l'énergie solaire. Ces découvertes incitent à poursuivre les recherches et à explorer davantage les possibilités de manipulation de ces nouveaux matériaux.

Résumé

Récemment, les cellules solaires photovoltaïques ont été révolutionnées en adoptant des matériaux pérovskites halogénures ABF_3 comme photoabsorbeurs. Dans un passé récent, les pérovskites aux halogénures de plomb ont suscité un intérêt considérable pour la recherche. Cependant, en raison de sa toxicité, des matériaux alternatifs sans plomb sont actuellement activement recherchés. Dans ce travail, nous rapportons les résultats de calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et optiques des matériaux inexplorés sans plomb $ASiF_3$ et $AGaF_3$. Les propriétés énergétiques et élastiques calculées affirment que la formation des systèmes cubiques étudiés est énergétiquement favorable et mécaniquement stable. Selon les résultats, $LiSiF_3$, $NaSiF_3$ et $KGaF_3$ sont des semiconducteurs à gap indirect, qui ne conviennent pas aux applications de cellules solaires. Les propriétés élastiques, électroniques et optiques calculées indiquent que les alliages $KSiF_3$ et $RbSiF_3$ sont isotropes et présentent une ductilité élevée. Ils ont des gap direct raisonnable, une petite masse effective et une bonne absorption de la lumière, ce qui les rend adaptés aux cellules photovoltaïques à jonction unique et à d'autres applications optoélectroniques dans les régions visible et UV du spectre électromagnétique. Les propriétés élastiques, électroniques et optiques calculées indiquent que le $RbGaF_3$ est isotrope et présente une ductilité élevée, un gaps directes raisonnables, et une masse effective des trous suffisamment faible par rapport à celle des électrons, et une bonne absorption de la lumière, ce qui le rend adapté aux cellules solaires comme un matériau qui transporte les trous et augmente l'efficacité des dispositifs optoélectroniques.

Mots clés : perovskite ; ab initio ; propriétés mécaniques ; structure électronique ; propriétés optiques.

Abstract.

Recently, photovoltaic solar cells have been revolutionized by adopting ABF_3 halide perovskite materials as photoabsorbers. Lead halide perovskites have garnered significant research interest in recent years. However, due to their toxicity, lead-free alternatives are actively being sought. This study reports on the calculated results of structural, elastic, electronic, and optical properties of unexplored lead-free materials $ASiF_3$ and $AGaF_3$. Calculated energetic and elastic properties confirm that the formation of the studied cubic systems is energetically favorable and mechanically stable. According to the findings, $LiSiF_3$, $NaSiF_3$, and $KGaF_3$ are indirect bandgap semiconductors, unsuitable for solar cell applications. Calculated elastic, electronic, and optical properties indicate that alloys $KSiF_3$ and $RbSiF_3$ are isotropic with high ductility. They exhibit reasonable direct bandgaps, low

effective mass, and good light absorption, making them suitable for single-junction photovoltaic cells and other optoelectronic applications in the visible and UV regions of the electromagnetic spectrum. Calculated elastic, electronic, and optical properties show that RbGaF₃ is isotropic with high ductility, reasonable direct bandgaps, and an effective mass of holes sufficiently lower than that of electrons, with good light absorption, making it suitable for solar cells as a hole transport material to enhance optoelectronic device efficiency.

Keywords: perovskite; ab initio; mechanical properties; electronic structure; optical properties.

ملخص

في الآونة الأخيرة، تم إحداث ثورة في الخلايا الشمسية الكهروضوئية من خلال اعتماد مواد بيروفسكايت هاليد ABF₃ كمواد ممتصة للضوء. اكتسبت بيروفسكايت هاليد الرصاص اهتمامًا بحثيًا كبيرًا في السنوات الأخيرة. ومع ذلك، ونظرًا لسميتها، يجري البحث عن بدائل خالية من الرصاص. تقدم هذه الدراسة تقريرًا عن النتائج المحسوبة للخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والبصرية للمواد الخالية من الرصاص غير المستكشفة ASiF₃ وAGaF₃. تؤكد الخواص الحيوية والمرونة المحسوبة أن تكوين الأنظمة المكعبة المدروسة مواتٍ بقوة ومستقر ميكانيكيًا. وفقًا للنتائج، فإن LiSiF₃ وNaSiF₃ وKGaF₃ عبارة عن أشباه موصلات ذات فجوة نطاق غير مباشرة، وهي غير مناسبة لتطبيقات الخلايا الشمسية. تشير الخصائص المرنة والإلكترونية والبصرية المحسوبة إلى أن السبائك KSiF₃ وRbSiF₃ متناحية الخواص وذات ليونة عالية. إنها تظهر فجوات نطاقية مباشرة معقولة، وكتلة فعالة منخفضة، وامتصاص جيد للضوء، مما يجعلها مناسبة للخلايا الكهروضوئية أحادية الوصلة والتطبيقات الإلكترونية الضوئية الأخرى في المناطق المرئية والأشعة فوق البنفسجية من الطيف الكهرومغناطيسي. تُظهر الخصائص المرنة والإلكترونية والبصرية المحسوبة أن RbGaF₃ متناح مع ليونة عالية، وفجوات نطاقية مباشرة معقولة، وكتلة فعالة من الثقوب أقل بدرجة كافية من كتلة الإلكترونات، مع امتصاص جيد للضوء، مما يجعله مناسبًا للخلايا الشمسية كمادة نقل للثقوب. لتعزيز كفاءة الأجهزة الإلكترونية البصرية.

الكلمات الرئيسية: البيروفسكايت. من البداية؛ الخواص الميكانيكية الهيكل الإلكتروني الخواص البصرية.