



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la matière condensée

Par :

Mr Kadri Mohamed

Sur le thème

Etude des propriétés structurales, élastiques et électronique des pérovskites cubiques RbXF₃(X=Fe, Co) : Calcul ab-initio

Soutenu publiquement 30 septembre 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Merad Abdelkrim	Professeur	Université Tlemcen	Président
Mme Faredheb Amina	MCB	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr Sekkal Abdessamad	MCA	ENSTA d'Alger	Encadrant

Année Universitaire : 2022~ 2023

Remerciements

Ce travail est réalisé au sein de la Division Etude et Prédiction des Matériaux (DEPM) affiliée à l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université de Tlemcen.

Mes premiers remerciements vont tout d'abord et naturellement à mon encadrant Sekkal Abdessamad Maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Technologies Avancées d'Alger pour m'avoir proposé ce sujet et pour l'avoir accompagné. Aussi pour ses encouragements, ses orientations et ses conseils qui m'ont été d'un grand secours.

Ma profonde gratitude s'adresse à Monsieur Merad Abdelkrim Professeur à l'université Tlemcen qui a accepté d'être le président de jury de ce mémoire, ainsi pour ses précieux conseils et son soutien qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à Mme Fardheb Amina Maître de Conférences à l'université de Tlemcen d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire DEPM et particulièrement à Mlle Dergal Malika Docteur à l'université de Tlemcen pour leurs encouragements et l'aide qu'il m'a fourni dans les calculs et la réalisation de ce mémoire et Monsieur Rerbal Benali Maître de conférences à l'université Tlemcen.

DEDICACES

Je dédie ce travail :

- Aux êtres les plus chers à mon cœur, ma famille, qui m'ont beaucoup soutenu durant mon cursus d'étude et à qui je serai éternellement reconnaissant.
- A mes parents
- A mon ami Mohamed pour ses encouragements permanents, son soutien moral, et qui a partagé avec moi les moments de plainte et de peur, ainsi que sa tolérance aux dépressions nerveuses.....
- A tous ceux qui sont proches de mon cœur.

Sommaire

Introduction Générale	2
<u>chapitre A : généralité sur les pérovskites</u>	
A 1. Introduction.....	5
A2. Structure de la pérovskite idéale.....	5
A3.Classes des pérovskites.....	7
A4.Condition de stabilité des structures pérovskites	7
A4.a. Rapport cation- anion	7
A4.b .Ordre d'empilement	7
A4.c. Facteur de tolérance (Facteur de Goldschmidt).....	9
A4 d .Composition chimique.....	9
A5. Structure anti-pérovskite.....	11
A6. Domaines d'applications.....	11
A6. Les composés Fluoropérovskites.....	13
A6.1 Matériaux demi-métaux et leurs applications	13
A6.2 Matériaux Fluoro-pérovskites $RbXF_3$ ($X= Fe$ et Co)	15
References:.....	16
<u>Chapitre B : Théorie fonctionnelle de la densité (DFT)</u>	
B. 1 Équation de Schrödinger	18
B. 2 Approximation de Born-Oppenheimer	18
Théorie fonctionnelle de la densité (DFT).....	20
B. 3 Le théorème de Hohenberg-Kohn.....	20
Le premier théorème	20
Le deuxième théorème	20
B. 4 Équations de Kohn-Sham.....	22
B. 5 Energie d'échange et de corrélation.....	22
Approximation de la densité locale (LDA) :.....	22
Approximation de gradient généralisé (GGA).....	22
B. 6 Les pseudopotentiels.....	24
B. 6. 1 Pseudo potentiels de Vanderbilt (Ultrasoft PseudoPotentials).....	24
B-6-2 Pseudo potentiel PAW.....	24
References:.....	27
Introduction	29
<u>Chapitre C: Résultats et discussions</u>	
Procédures de calculs	29
Structure Cristalline	30
Tests de convergence	31

<u>Etude des propriétés physiques des composés RbXF₃ (X=Fe et Co).....</u>	<u>32</u>
<u>Propriétés électroniques</u>	<u>34</u>
<u>Structures des bandes d'énergie.....</u>	<u>34</u>
<u>Densités d'état électroniques (DOS) et propriétés magnétiques</u>	<u>36</u>
<u>Propriétés magnétiques</u>	<u>37</u>
<u>Propriétés élastiques et mécaniques</u>	<u>38</u>
<u>C. 3. 3. 1 Les constantes élastiques.....</u>	<u>38</u>
<u>C. 3. 3. 2 Propriétés mécaniques:.....</u>	<u>40</u>
<u>C.3.3 Propriétés optiques</u>	<u>43</u>
<u>References</u>	<u>45</u>

Liste des tableaux

Tableau. A.1 : Variation des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance t	8
Tableau C.1 : Configuration des électrons de valence, les rayons de cœurs et ioniques des éléments Rb, Fe,Co et F, respectivement.	23
Tableau C.2 : Les facteurs de tolérances (t) du RbFeF_3 et RbCoF_3	23
Tableau.C1: Les sites atomiques de la structure cubique des RbXF_3 ($X=\text{Co}$ et Fe).	24
Tableau. C.2 : Paramètres structuraux du composés RbFeF_3 et RbCoF_3 dans la phase cubique	26
Tableau. C.3: Moments magnétiques locaux et totaux du RbXF_3 ($X=\text{Fe}$ et Co)	30
Tableau.C.4: Constantes élastiques C_{ij} en GPa pour RbXF_3 ($X=\text{Fe}$ et Co).dans la structure cubique. ...	32
Tableau.C.5 : Les modules de compressibilité (B), de cisaillement (G), de Young (E),	33

Liste des figures

Figure. A.1 : Type de la structure pérovskites ABX_3	5
Figure. A.2 : Cellule unitaire de la structure ABX_3	6
Figure. A.3 : Structure anti-pérovskite M_3AX	9
Figure. A.4 : Structure cristalline du $CaTiO_3$	10
Figure. A.5 : Structures cristallines du $RbXF_3$ ($X=Fe$ et Co).....	12
Figure. C.1. : (a)Schéma de la structure $RbXF_3$ ($X=Co$ et Fe), (b) les positions atomiques	25
Figure C.2: Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points-k.....	26
Figure C.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les pérovskites (a) $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$ (b).	27
Figure. C.4: Structures de bande d'énergie (spin-up et spin-down) des composés $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$ calculées par l'approximation GGA-mBj.....	29
Figure C.5: Densités d'états TDOS et PDOS des $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$ calculées par l'approximation GGA-mBj.....	30
Figure. C.6.: Coefficients d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ des composés $RbCoF_3$ et $RbFeF_3$ en fonction de l'énergie des photons.	36



Introduction Générale

Introduction Générale

La physique de l'état solide a fait des progrès remarquables au cours des dernières décennies. Le développement de nouvelles techniques de calcul plus précises a permis d'obtenir les propriétés de nombreux solides en très peu de temps. Les propriétés de nombreux solides peuvent désormais être obtenues très rapidement. Les progrès spectaculaires des méthodes informatiques et numériques ont permis d'obtenir les propriétés de nombreux solides en très peu de temps. Ils ont conduit à la découverte de nouveaux matériaux dotés de propriétés physiques et chimiques spécifiques. En effet, Ils sont à l'origine de percées technologiques dans de nombreuses technologies modernes.

Ces dernières années, les physiciens ont montré un intérêt croissant pour la simulation numérique. La simulation est aujourd'hui un enjeu stratégique de la recherche scientifique, en pratique, elle nécessite une définition précise du système et un modèle physique correct afin que les calculs puissent être utilisés pour interpréter et prédire les résultats expérimentaux. C'est pourquoi on parle communément de "calcul numérique". Cela définit un domaine de la physique computationnelle qui se rapporte à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Ces nouvelles techniques de calcul sont généralement basées sur les méthodes *ab initio*, qui sont aujourd'hui un outil fondamental en physique computationnelle pour calculer les propriétés physiques et dynamiques des systèmes plus complexes. C'est aussi un excellent outil pour prédire de nouveaux matériaux et peuvent parfois remplacer des expériences difficiles à réaliser.

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) convient à la modélisation des solides. En effet, elle permet de simplifier considérablement la résolution de l'équation de Schrödinger. La DFT est considérée comme l'une des méthodes les plus précises actuellement disponibles pour calculer la structure électronique des solides. La vitesse de calcul de la méthode PP-PAW est spectaculaire par rapport aux autres méthodes *ab initio*. La composition du matériau doit être connue pour pouvoir résoudre et simuler les équations de la mécanique quantique.

Ce mémoire que nous présentons est structuré autour de trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

Le chapitre A, nous avons cité quelques notions sur les pérovskites de type ABO_3 ainsi les fluorpérovskites ABF_3 d'une manière générale en définissant leurs structures cristallines, le facteur de tolérance et leurs applications.

Le chapitre B donne un aperçu sur de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que les équations de Kohn-Sham et des différentes approximations utilisées pour déterminer l'énergie d'échange et

de corrélation, à savoir la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA). Nous présenterons également le formalisme de la méthode des pseudopotentiels.

Finalement, le chapitre C a été rédigé dans le but de présenter nos résultats, de les interpréter et de les comparer avec d'autres travaux théoriques disponibles dans la littérature.



**Chapitre A : Etude bibliographique sur
la famille des pérovskites**

Chapitre A :Etude bibliographique sur la famille des pérovskites

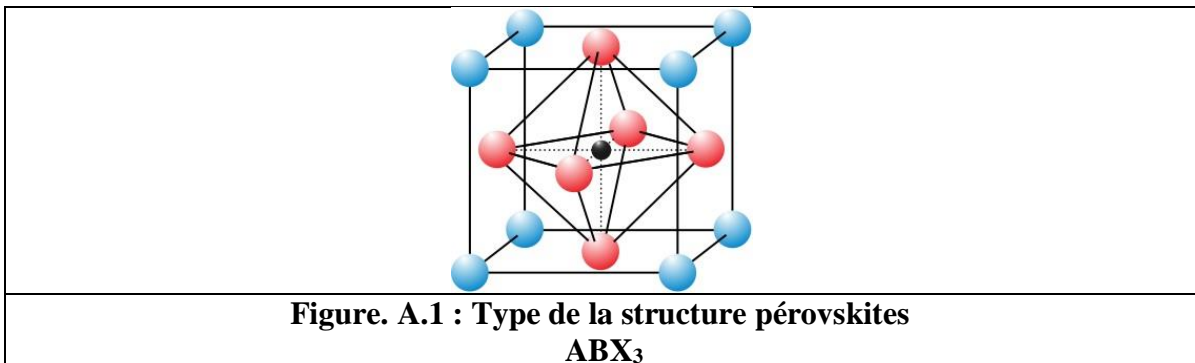
A.1 Introduction

Une pérovskite est un matériau dont la structure cristalline possède la formule chimique ABX_3 avec A : un métal alcalin ; alcalino-terreux ; ou un élément de terre rare, B : métal de transition et X : Oxygène, Fluor ou Halogène [1]. Elle a été découverte pour la première fois dans les montagnes de l'Oural en Russie par Gustav Rose en 1839 et nommé d'après le minéralogiste russe L. A. Perovski (1792–1856) sous le nom pérovskite, pour le composé minéral $CaTiO_3$ [2].avec 'Ca' et 'Ti' sont deux ions chargés positivement (c'est-à-dire des cations), souvent de tailles très différentes (cation $A >$ cation B), et 'O' est un ion chargé négativement qui est lie aux deux cations.

Les matériaux à structure pérovskite suscitent un grand d'intérêt en raison de leurs propriétés électriques, magnétiques et de leurs comportements optiques.

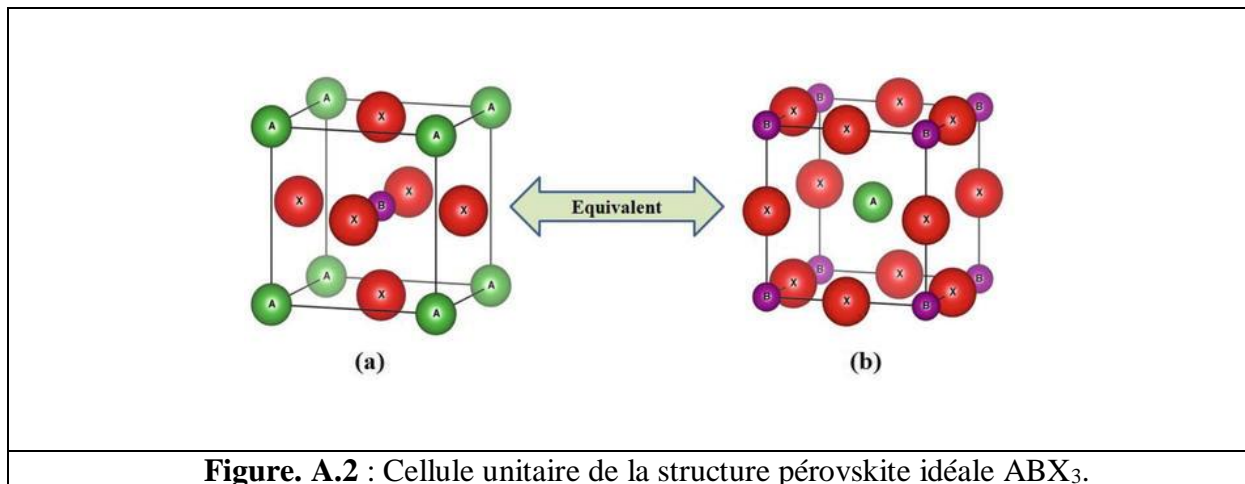
A.2 Structure de la pérovskite idéale

La structure de la pérovskite ABX_3 est de forme cubique simple (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ N°221) contient 5 atomes (Figure. I.1)



Dans cette phase, le cation A se situe au centre des octaèdres formés par l'anion X, alors le cation B occupe les coins des octaèdres [2].

En fonction de l'origine choisie, il est possible de décrire la structure de deux manières différentes. Dans la première, A, B, et X possèdent respectivement les positions **1a** (0, 0, 0), **1b** (1/2, 1/2, 1/2) et **3c** (0, 1/2, 1/2). Dans la deuxième manière, l'origine est déplacée d'un vecteur (1/2, 1/2, 1/2), ce qui place atome A à la position **1b** (1/2, 1/2, 1/2), B à la position **1a** (0, 0, 0) et X se trouvent chacun au milieu de chaque arête, en la position **3c** (0, 1/2, 1/2) (Figure. I.2).



A.3 Classes des pérovskites

En fonction de l'occupation des sites A et B les pérovskites peuvent être classées en deux grandes classes :

- ✓ Les pérovskites simples, où les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome, tel que $PbTiO_3$, $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $KMgF_3$, $BaLiF_3$ et $SrLiF_3$
- ✓ Les pérovskites complexes, où l'un des deux sites A ou B est occupé par différents types d'atomes, tels que $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ et $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$.

A.4 Condition de stabilité des structures pérovskites

La stabilité de la structure pérovskite est influencée par divers facteurs, tels que la composition chimique, la taille des ions et l'ordre d'empilement.

a. Rapport cation- anion

Dans les structures pérovskites, les cations occupent les coins d'un octaèdre et un anion se trouve au centre. Pour assurer la stabilité, il est important que le rapport de taille entre les cations et les anions soit approprié. En règle générale, les cations doivent être plus grands que les anions pour éviter les contraintes de coordination.

b. Ordre d'empilement

Il est important de noter que dans la structure pérovskite, les cations sont coordonnés par un arrangement d'oxygène formant des octaèdres. La stabilité de cette structure dépend de l'ordre d'empilement des octaèdres ainsi que de la disposition des cations à l'intérieur de ceux-ci. Il est crucial que l'arrangement soit tel que les forces électrostatiques entre les cations et les anions soient équilibrées et minimisées pour garantir la stabilité de la structure.

Chapitre A :Etude bibliographique sur la famille des pérovskites

c. Facteur de tolérance (Facteur de Goldschmidt)

Dans une structure pérovskite, le facteur de tolérance permet d'évaluer la capacité d'une structure pérovskite à subir des distorsions octaédriques. Ce dernier est généralement employé pour prédire si une telle structure sera stable ou si elle subira des distorsions afin de s'adapter à la différence de taille entre les cations.

Le facteur de Goldschmidt est un paramètre important utilisé pour définir les diverses structures dérivées de la structure pérovskite idéale, et souvent représenté par :

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

Où r_A , r_B et r_X les rayons ioniques du cation A, cation B et de l'anion X, respectivement.

Dans une structure pérovskite idéale (cubique), le facteur de tolérance devrait se rapprocher de la valeur de 1. Tous écarts par rapport à la valeur idéale indiquent que la structure idéale a tendance à se déformer en formant d'autres structures cristallines (orthorhombique, rhomboédrique ou Hexagonale). Le **tableau A.1** illustre la déformation de la structure idéale en fonction de la valeur du facteur de Goldschmidt (t)

$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$			$t > 1.06$
Ilménite	Pérovskites			Hexagonal (PbTiO ₃)
	$0.75 < t < 0.96$	$0.96 < t < 1.06$	$0.99 < t < 1.06$	
	Distorsion orthorhombique (GdFeO ₃)	Distorsion rhomboédrique (LaCO ₃ et BaFeO ₃)	Cubique (SrTiO ₃ et Rb MnF ₃)	

Tableau. A.1 : Variation des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance t .

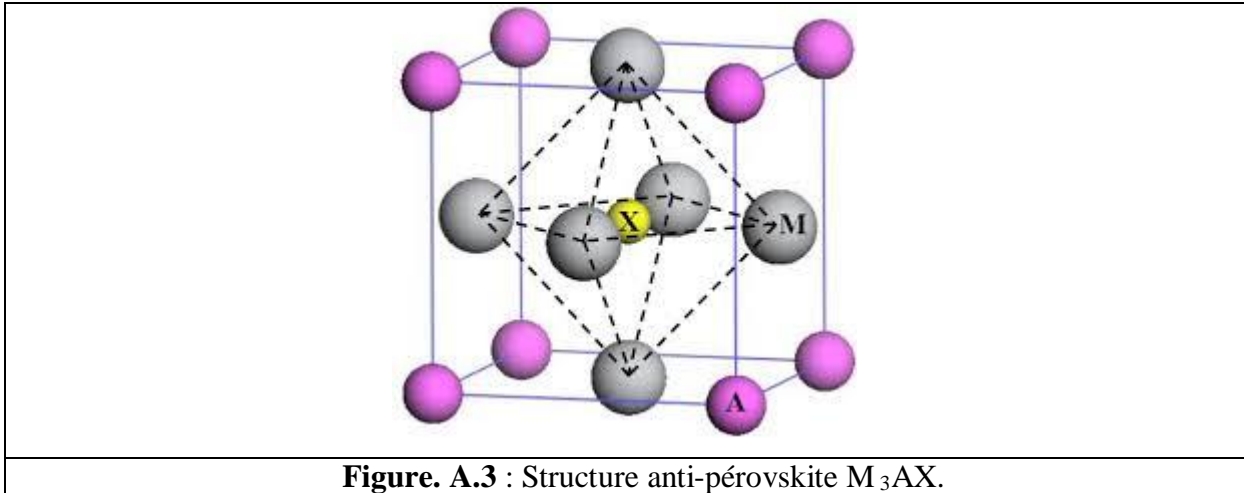
d. Composition chimique

Les compositions chimiques jouent un rôle important dans la stabilité de la structure pérovskite. Celle-ci peut varier en fonction des éléments présents, notamment des cations de valences différentes et des anions. Des substitutions ou des dopages contrôlés peuvent être utilisés pour modifier les propriétés et la stabilité de la structure.

Il est noté que les conditions de stabilité mentionnées précédemment sont générales et peuvent varier selon les matériaux pérovskites considérés. La structure pérovskite est connue pour sa grande diversité de compositions et de propriétés, ce qui la rend intéressante dans de nombreux domaines de la science des matériaux.

A.5 Structure anti-pérovskite

Dans la structure anti-pérovskite, l'arrangement est inversé par rapport à la structure pérovskite cubique classique. Où, les ions M sont situés au centre des faces du cube, les ions X occupent le centre du cube tandis que le cation A est quant à lui placé aux sommets du cube. Par conséquent, la formule chimique est de la forme : M_3AX . (Voir **Figure. A.3**).



La structure antiperovskite est composée d'un réseau d'octaèdres XM_6 qui sont joints entre eux par les sommets et entourés par les ions A.

A6. Domaines d'applications

Les pérovskites ont une large gamme d'applications dans divers domaines en raison de leurs propriétés structurales, électroniques, magnétiques, piézoélectrique, optique. Parmi les principaux domaines d'application des pérovskites sont:

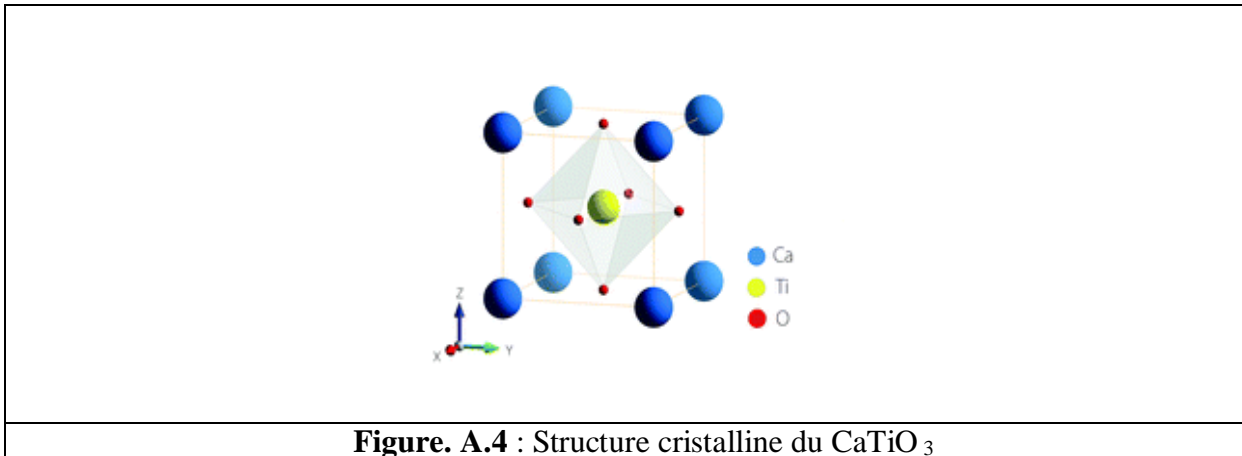
- **Energie solaire** : ils peuvent être utilisés dans la fabrication de cellules solaires à haut rendement. Grâce à leur capacité d'absorption de la lumière à large spectre et leur mobilité électronique élevée, les pérovskites sont un matériau très prometteur pour la conversion photovoltaïque.
- **Électronique et optoélectronique** : Les pérovskites sont couramment utilisées dans l'industrie électronique et optoélectronique pour la production de différents dispositifs tels que les transistors, les diodes électroluminescentes (**LED**). Leurs propriétés optiques exceptionnelles, comme l'émission de lumière intense et la conversion de fréquence, en font un choix idéal pour les applications d'éclairage et d'affichage.
- **Catalyse** : Les pérovskites sont également utilisées comme catalyseurs dans les

Chapitre A :Etude bibliographique sur la famille des pérovskites

réactions chimiques, notamment dans la production d'hydrogène. Leurs propriétés de surface et leur activité catalytique élevée en font des matériaux prometteurs pour l'industrie chimique et la production d'énergie propre.

A6. Les composés Fluoropérovskites

Les fluoro pérovskites sont une classe des matériaux ayant une structure cristalline similaire à celle du pérovskite CaTiO_3 (figure. A.4), représentée par la formule chimique ABF_3



Les fluoro-pérovskites sont caractérisées par la présence de l'anion halogénure fluor (F). Les cations A et B peuvent varier. Il est noté que les fluorures de type pérovskite cubique [3] ne sont présents que pour des valeurs de facteur de tolérance compris entre $0.88 < t \leq 1.06$. Si le facteur de Goldschmidt t se situe entre 0.76 et 0.88, la structure devient orthorhombique. Sinon le facteur $t > 1$, la structure devient hexagonale.

Les fluoro-pérovskites possèdent plusieurs propriétés intéressantes qui en font des candidats prometteurs pour de nombreuses applications. Ils se caractérisent par leur large bande interdite et leur transparence dans l'ultraviolet (exemple : KMgF_3 et BaLiF_3), ce qui les rend très prometteurs pour diverses applications technologiques telles que la lithographie optique, l'optoélectronique, la supraconductivité et même la radiothérapie médicale [4].

A6.1 Matériaux demi-métaux et leurs applications

Les recherches menées par R. A. de Groot et ses collaborateurs [5] ont abouti à la découverte du concept de demi-métal ferromagnétique. Ce type de matériau se caractérise par une seule population de spin au niveau de Fermi, ce qui implique que la conduction ne se fait qu'à travers les spins "up" ou "down". Par conséquent, le courant est entièrement polarisé en spin. Ils définissent pareillement un demi-métal comme un matériau magnétique métallique pour

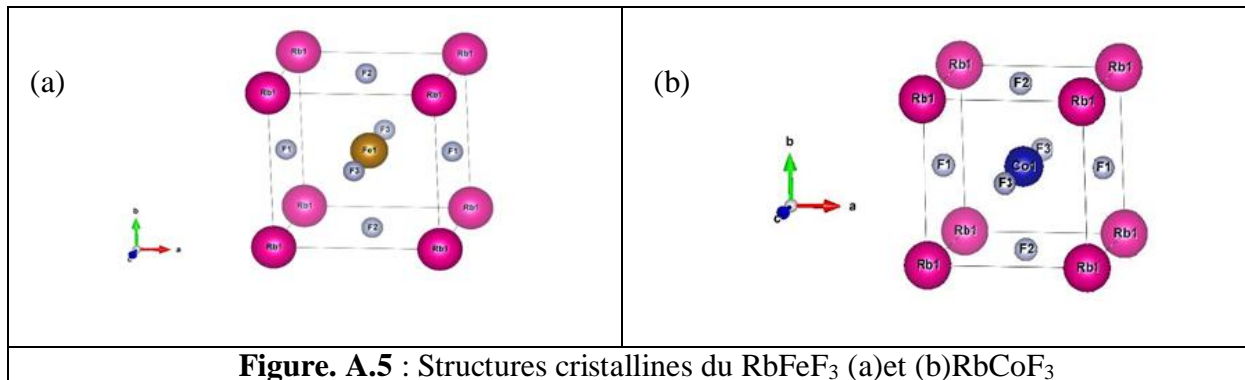
Chapitre A :Etude bibliographique sur la famille des pérovskites

les spins majoritaires et semi-conducteur ou isolant pour les spins minoritaires (ou vice versa). La découverte de cette propriété est observée la première fois sur les matériaux demi-Heusler et spécialement sur le NiMnSb en faisant des calculs de la structure de bande [6].

Les matériaux demi-metalliques (Half-metallic) sont également utilisés dans des nombreuses applications technologiques, telles que les mémoires magnétiques, [7,8] les jonctions tunnel magnétiques, [9] les dispositifs magnétiques dans le domaine de la spintronique, [10] et capteurs magnétiques à haut rendement [11].

A6.2 Matériaux Fluoro-pérovskites $RbXF_3$ (X= Fe et Co)

Dans cette étude, nous avons étudié deux matériaux pérovskites de type $RbXF_3$ (X= Fe et Co) contenant du Rubidium (Rb) aux sommets du cube, du Fer (Fe) et du Cobalt (Co) au centre, ainsi que des atomes de fluor (F) aux centres des faces du cube. Les positions atomiques correspondantes sont : Cs (0, 0, 0) ; Fe et Co (1/2, 1/2, 1/2) et F (0, 1/2, 1/2) , (1/2, 0, 1/2) et (1/2, 1/2, 0) .



Les matériaux Fluoro-pérovskites ont également reçu beaucoup d'attention pour leurs propriétés intéressantes comme la ferroélectricité, [12-14] la semi-conductivité, [15] et la magnétorésistance géante [16]

Chapitre A :Etude bibliographique sur la famille des pérovskites

References:

- [1] K. Sahraoui, Etude des propriétés diélectriques et structurales des céramiques du type BaTiO₃-CaTiO₃, Thèse de magister, Université Mentouri Constantine(2008).
- [2] Mitchell, R.H., Perovskites: modern and ancient, Almaz Press. (2002).
- [3] Nassima Chouit, Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires (CaLiF₃ et SrLiF₃) par la méthode FP-LAPW. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar. Annaba(2014)
- [4] H. Benmhidi, Thèse de doctorat, Université Djilali Liabes. Sidi Bel Abbes (2018).
- [5] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett 50, 2024(1983).
- [6] Emmanuel Favre-Nicolin, Thèse de doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier (2003).
- [7] Cheng J and Yang Z Q 2006 Phys. Status Solidi Basic Res. 243 1151
- [8] Sarma D D, Mahadevan P, Saha-Dasgupta T, Ray S and Kumar A 2000 Phys. Rev. Lett. 85 2549
- [9] Itoh H, Ohsawa T and Inoue J 2000 Phys. Rev. Lett. 84 2501
- [10] Bonilla C M, e' Landinez Tellez D A, Arbey Rodr'iguez J, Vera Lopez E and Roa-Rojas J 2007 Physica 398 208
- [11] Schwarz K 1986 J. Phys. F: Met. Phys. 16 L211
- [12] Samantaray C B, Sim H and Hwang H 2005 Microelectronics J. 3
- [13] Samantaray C B, Sim H and Hwang H 2004 Physica B 351 158
- [14] Bednorz J G and Muller K A 1984 Phys. Rev. Lett. 52 2289
- [15] Frederikse H P R, Thurber W R and Hosler W R 1964 Phys. Rev. 134442
- [16] Millis A J, Shraiman B I and Mueller R 1996 Phys. Rev. Lett. 77 175



**Chapitre B : Théorie de la
fonctionnelle de la densité
(DFT)**

Chapitre B : Généralités sur la théorie de la fonctionnelle de la densité

B. 1 Équation de Schrödinger

Afin d'étudier théoriquement les propriétés d'un solide composé d'un grand nombre de noyaux et d'électrons (M : noyaux et N : électrons) dans une interaction, il est nécessaire d'utiliser l'équation de Schrödinger mentionnée ci-dessous [1]. C'est donc le point de départ de toutes les études quantiques du système quantique cristallin.

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{B.1})$$

Où E est l'énergie totale du système, Ψ est la fonction d'onde et H est l'hamiltonien total du système. Ce dernier contient plusieurs termes et peut être exprimé par l'expression suivante :

$$H_{\text{tot}} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (\text{B.2})$$

T_e sont les énergies cinétiques des électrons, T_n sont les énergies cinétiques des noyaux et les énergies potentielles sont les interactions coulombiennes répulsives entre électrons V_{ee} , entre noyaux V_{nn} et attractives entre électrons et noyaux. Malheureusement, en raison du grand nombre de particules impliquées et de la taille inconnue (M noyaux plus N électrons), il n'est pas possible de résoudre cette équation en comptant les variables de la fonction d'onde ($3N+3M$)[1]. Pour les simplifier et faciliter leur résolution, plusieurs approximations ont été développées, dont la première a été réalisée en 1927 par Max Born et Julius Robert Oppenheimer [2].

B. 2 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est basée sur le fait que la masse du noyau est trop grande par rapport à la masse de l'électron et donc la vitesse des électrons est supérieure à la vitesse du noyau. Pour cette raison, le mouvement des noyaux peut être négligé, c'est-à-dire les noyaux sont considérés comme stationnaires par rapport aux électrons. En ce sens, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_n = 0$) et l'énergie de Coulomb (V_{nn}) due à la répulsion entre les noyaux devient une constante. De cette manière, le mouvement nucléaire peut être séparé du mouvement électronique. Ce concept a permis de mettre en place l'Hamiltonien électronique H_e et la fonction d'onde électronique ϕ_e .

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{B.3})$$

A cause de l'interaction électrons-électrons, cette équation ne peut pas être résolue par la méthode mathématique connue et pour cela d'autres approximations sont introduites comme la méthode de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Chapitre B : Généralités sur la théorie de la fonctionnelle de la densité

B.3 Théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été publiée en 1927 par les deux scientifiques Thomas [6] et Fermi [7]. L'idée derrière cette théorie est d'utiliser la densité électronique comme variable fondamentale au lieu de la fonction d'onde. La densité électronique a une relation avec trois variables. Ainsi, la DFT indique que l'énergie d'un système multiélectronique peut être exprimée en termes de densité électronique. La DFT est apparue avec l'avènement des théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg et Kohn [8] en 1964, qui se réfèrent uniquement à l'énergie de l'état fondamental et à sa densité, et sont basés sur ces deux théorèmes :

B. 3 Le théorème de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonction de densité est basée sur deux théories de Hohenberg et Kohn [8].

B.3.1 Le premier théorème

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn se lit comme suit : Pour tout système de particules qui interagissent dans le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé à la constante additive près par la densité électronique du système $\rho_0(\mathbf{r})$ dans l'état fondamental [9]. Ce théorème montre qu'il existe une relation biunivoque entre la densité de l'état fondamental et le potentiel externe

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{v}_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{B.4})$$

B.3.2 Le deuxième théorème

Il existe une fonctionnelle universelle $E(\rho_0)$ qui exprime l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et est valable pour tout le potentiel externe (\mathbf{r}) . L'énergie qui minimise cette fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental $E[\rho]$ et la densité correspondante représente la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$ [9].

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{B.5})$$

La fonctionnelle d'énergie totale est donnée par :

$$E[\rho] = FHK[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{B.6})$$

Où $FHK[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, elle contient l'énergie cinétique T et

Chapitre B : Généralités sur la théorie de la fonctionnelle de la densité

l'énergie potentielle due à l'interaction électron-électron (E_{ee}) :

$$E_{ee}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (\text{B.7})$$

B. 4 Équations de Kohn-Sham

L'équation de Kohn-Sham est un élément central de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : - Density Functional Theory) en physique des solides et en chimie quantique. Elle porte le nom de Walter Kohn et Lu Sham, qui ont introduit cette formulation en 1965[10].

Kohn et Sham ont présenté un autre développement destiné à réduire le système de N électrons réels en interaction à un système fictif (non réel) de N électrons sans interaction supposé avoir la même densité d'électrons que le système réel en interaction.

B. 5 Energie d'échange et de corrélation

Les équations de Kohn-Sham ne peuvent être résolues qu'en donnant une forme à $E_{xc}(r)$. Les approximations les plus couramment utilisées sont LDA (Local Density Approximation) et GGA (Generalized Gradient approximation).

B.5.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

C'est la première approximation employée dans la DFT. Elle est basée sur l'hypothèse que l'énergie d'échange corrélation ne dépend que de la valeur locale de la densité électronique [3]. Autrement dit, elle considère un système non homogène comme localement homogène, et écrit par:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{B.8})$$

Avec E_{xc}^{LDA} : énergie d'échange et corrélation

$\int \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3r$ est l'énergie d'échange et corrélation

Le terme ϵ_{xc} peut être décomposé comme suit :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho)$$

D'où ϵ_x : est l'énergie de corrélation et ϵ_c l'énergie d'échange.

B.5.2 Approximation de gradient généralisé (GGA)

L'approximation PBE [18] est une nouvelle version de l'approximation GGA dans laquelle l'énergie d'échange peut être déterminée comme une intégrale de la densité d'échange :

$$E_{xc}(\vec{r}) = \int d\mathbf{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_x(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) \quad (\text{B.9})$$

Chapitre B : Généralités sur la théorie de la fonctionnelle de la densité

B. 6 Les pseudopotentiels

La DFT est une approche puissante pour traiter les problèmes de nombreux corps. Cependant, il est important de sélectionner une base de fonction d'onde appropriée pour résoudre l'équation de Kohn-Sham.

B. 6. 1 Pseudo potentiels de Vanderbilt (Ultrasoft PseudoPotentials)

Le but du pseudopotentiel utilisé est conditionné par deux facteurs importants : la détermination et la transférabilité d'une part, et la douceur d'autre part. Les pseudopotentiels conservant la norme jouent le rôle de la précision, mais au détriment de la douceur de la pseudofonction d'onde résultante. L'efficacité de cette dernière est mise à mal dans certains cas. Une approche alternative, appelée "pseudopotentiels ultrasouples", garantit la précision du calcul en introduisant une transformation qui redéfinit le problème dans une base de fonctions lisses, et en ajoutant des fonctions auxiliaires autour de chaque noyau pour s'assurer que les changements abrupts de la densité peuvent être décrits.

B-6-2 Pseudo potentiel PAW

La méthode PAW (Projected Augmented Wave) introduite par Blöchl est une autre méthode permettant de générer des pseudopotentiels ultrasouples, mais la grille utilisée pour reconstruire la fonction d'onde autour de chaque atome est radiale. L'usage de ces pseudopotentiels résulte du fait que les fonctions d'onde de valence reconstruites par le pseudopotentiel PAW sont précises pour de petits rayons de coupure, avec tous les nœuds dans la région centrale.

La méthode PAW (projector augmented wave) est une technique utilisée dans les calculs de structure électronique de type ab-initio. Il s'agit d'une généralisation des méthodes des pseudopotentiels d'ondes planes augmentées linéaires, et permet d'effectuer des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité avec une plus grande efficacité de calcul.

Les fonctions d'onde de valence ont tendance à avoir des oscillations rapides près des noyaux ioniques en raison de l'exigence qu'elles soient orthogonales aux états du noyau; cette situation est problématique car elle nécessite de nombreuses composantes de Fourier pour décrire avec précision les fonctions d'onde. L'approche PAW résout ce problème en transformant ces fonctions d'onde oscillant rapidement en fonctions d'onde lisses qui sont plus pratiques en termes de calcul, et fournit un moyen de calculer les propriétés de tous les électrons à partir de ces fonctions d'onde lisses.

Il existe plusieurs versions de GGA, la plus couramment utilisée étant celle introduite par Perdew et Wang (PW91) [14-15] et Perdew, Burke et Ernzerhof [16-17].

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA donne de meilleurs résultats que LDA pour l'énergie totale, l'énergie de cohésion, le volume d'équilibre et le module compressible. Cependant, les bandes interdites

Chapitre B : Généralités sur la théorie de la fonctionnelle de la densité

des isolants et des semi-conducteurs sont encore trop petites. Les systèmes présentant de fortes corrélations (bandes d et f étroites) ne sont pas bien représentés.

Chapitre B : Généralités sur la théorie de la fonctionnelle de la densité

References:

- [1] A.D. Becke, Journal of Chemical Physics, 98 (1993) 1372-1377.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927), 457-484.
- [3] D.R. Hartley, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1928), 89, 111, 426.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964), B864-B871.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) 1133-1138.
- [6] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [7] E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73.
- [8] P.M.A. Dirac, Proc. Roy. Soc. (Londres) 123 (1929), 714-733.
- [9] D.M. Ceperly, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980), 566-569.
- [10] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phy. 58 (1980), 1200-1211.
- [11] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981), 5048-5079.
- [12] J.P. Perdew, P. John, Phys. Rev. Lett. 55 (1985), 1665-1668.
- [13] J.P. Perdew, Physica B 172 (1991), 1-6.
- [14] J.P. Perdew , J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys.Rev.B 46 (1992), 6671-6687.
- [15] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48 (1993) 4978-4978.
- [16] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996), 3865-3868.
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78 (1997), 1396-1397.
- [18] P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, J. Chem. Phys. 105, (1996) 9982.
- [19] J.C. Slater, Vol. 2, Chapitre 8 (1965).
- [20] C. Herring, Phys. Rev. 57 (1940), 1169-1177.
- [21] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937), 846-851.
- [22] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975), 3060-3083.
- [23] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42 (1979), 662-665.



Chapitre C : Résultats et discussions

C.1 Introduction

Ces dernières années, les pérovskites de formule chimique ABF_3 ont suscité un grand intérêt dans les études théoriques et expérimentales [10-12]. Les pérovskites de type fluorure ont des applications industrielles importantes dans le domaine de la spintronique et des systèmes photovoltaïques. Les progrès dans le domaine de la spintronique, en vue de stocker des informations, ont motivé la recherche sur les matériaux demi-métaux (HM : Half métallique). En raison de leurs diverses applications et afin d'obtenir un matériau approprié pour la spintronique [11]. Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude plus approfondie sur les propriétés structurales, électroniques, optiques et mécaniques des pérovskites $RbXF_3$ avec $X= Co$ et Fe . Pour cela, nous avons choisi une méthode ab-initio dite pseudo potentielle dans le cadre de la densité fonctionnelle de la densité définie précédemment dans le chapitre B. Nous consacrerons cette partie à l'interprétation de nos résultats ainsi qu'à leur comparaison avec certains travaux théoriques existants dans la littérature.

C.2 Procédures de calculs

Dans cette étude, nous avons réalisé des calculs du premier principe en utilisant la méthode des pseudopotentiels dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) mis en œuvre dans le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [1,2]. Les fonctions d'onde sont décrites sur une base d'ondes planes et les électrons de cœur sont représentés par des pseudo potentiels de type PAW (Plane Augmented Waves). Cette méthode de calcul est largement utilisée en physique des matériaux pour obtenir des résultats précis. L'approximation du gradient généralisé paramétrée par Perdew_Burke_Ernzerhof (GGA-PBE) [3] ainsi que l'approximation Tran et Blaha modifié TB-mBJ (approximation de Becke-Becke-Johnson modifié GGA-mBJ) [4-6] sont utilisées pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. Cette dernière a permis d'améliorer efficacement les calculs des propriétés électroniques, en particulier les gaps énergétiques [7].

Nous avons employé des pseudo-potentiels ayant des configurations d'électrons de valence et des rayons de cœur [8] des éléments Rb, Fe, Co, et F, sont présentés dans le **tableau C.1** :

Chapitre C : Résultats et discussions

Éléments :	Rb	Fe	Co	F
Configuration électronique	[Kr]p6s1	[Ar]d7s1	[Ar]d8s1	[He]s2p5
Rayons de cœur(A)	2.418	1.302	1.302	0.794
Rayons ioniques (pm)	152	56	65	133

Tableau C.1 : Configuration des électrons de valence, les rayons de cœurs et ioniques des éléments Rb, Fe, Co et F, respectivement.

Afin d'évaluer la stabilité de la structure cristalline des composés $RbXF_3$ ($X=Fe$ et Co), il est nécessaire de calculer le facteur de tolérance à l'aide de l'expression suivante:

$$t = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_B + r_X) \quad (C.1)$$

Les valeurs du facteur (t) calculées sont données dans le **tableau C.2** ci-dessous

Matériaux	Facteur de tolérance (t)
RbFeF ₃	1.06
RbCoF ₃	1.01

Tableau C.2 : Les facteurs de tolérances (t) du RbFeF₃ et RbCoF₃

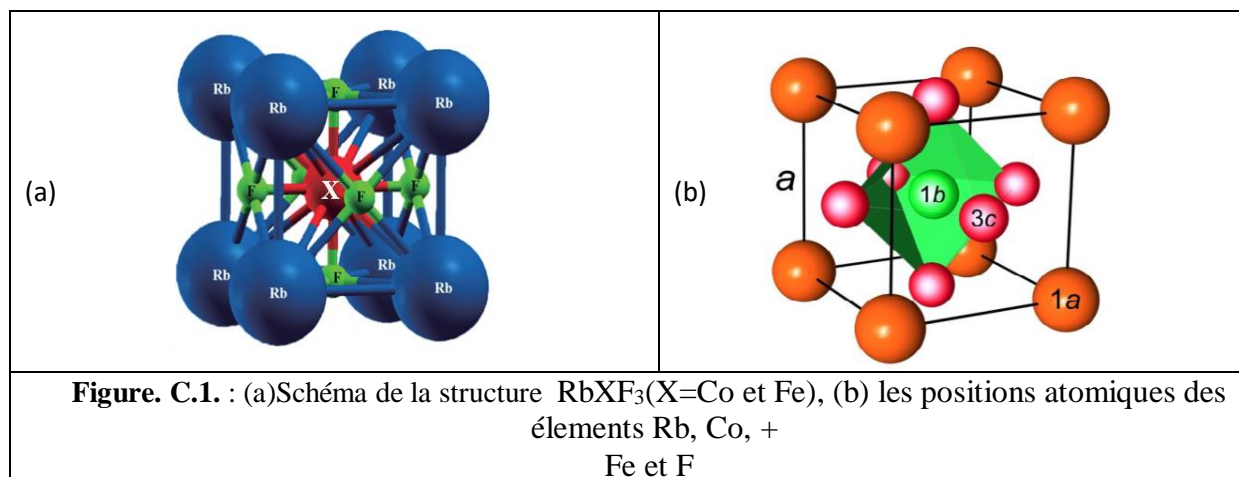
Selon les valeurs du facteur de tolérance, il est conclu que la structure des deux pérovskites est cubique, car la valeur de t se situe entre 0,99 et 1,06.

C.2.1 Structure Cristalline

Les matériaux $RbXF_3$ ($X=Co$ et Fe) de formule générale ABF_3 , appartiennent à la famille des fluor-pérovskites qui se cristallisent dans la structure cubique [9] simple (**Figure. C1**) du groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ ($N^\circ 221$) et sont constitués du métal alcalin (Rb), de métaux de transition (Fe et Co) et du halogène (F), respectivement. Les positions atomiques de ces éléments sont données dans le **tableau. C1**:

Wyckoff	Élément	x	y	z
1a	Rb	0	0	0
1b	X= (Fe, Co)	1/2	1/2	1/2
3c	F	0	1/2	1/2

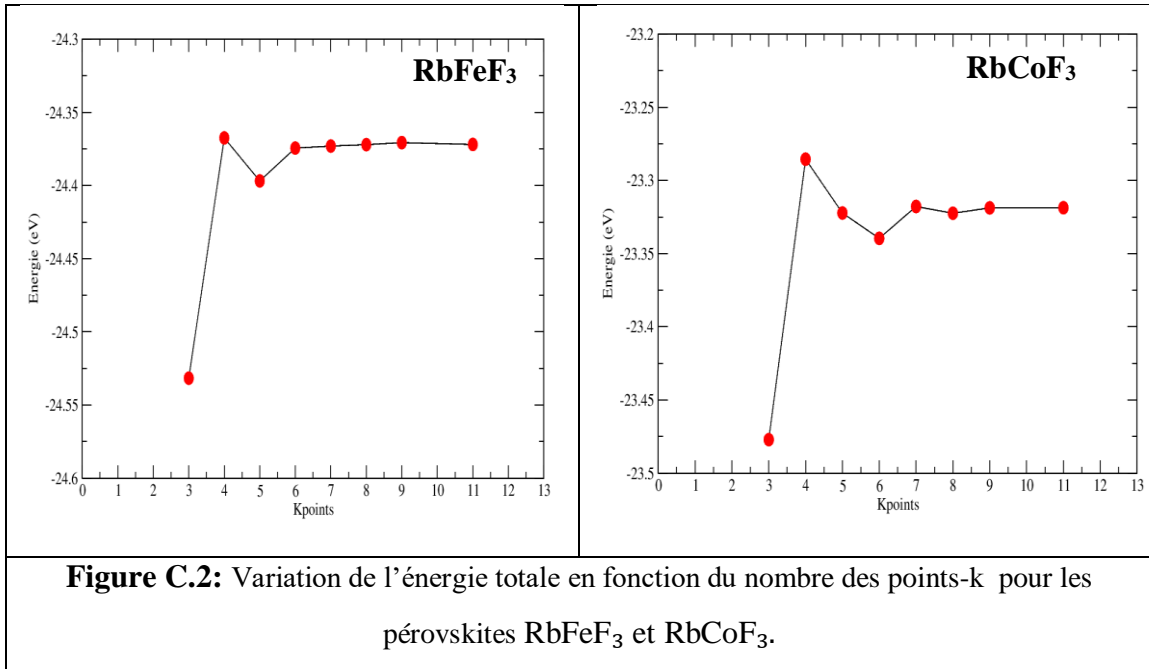
Tableau.C1: Les sites atomiques de la structure cubique des $RbXF_3$ ($X=Co$ et Fe).



C.2.2 Tests de convergence

Afin d'initier les calculs des propriétés structurales, nous avons pris le soin de déterminer les paramètres qui gouvernent le temps de calcul et la précision de la méthode des pseudopotentiels. Les paramètres les plus importants sont l'énergie de coupure (ENCUT) qui détermine l'énergie cinétique des ondes planes et le nombre de points k utilisés dans l'intégration de la première zone de Brouilloin. Ces deux paramètres favorisent la convergence de l'énergie totale du système. Nous avons choisi une énergie de coupure $ENCUT= 450$ eV pour $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$ après des tests de convergence en variant l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure. La variation du nombre de points k en fonction de l'énergie totale de la structure cubique des composés $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$ est illustrée dans la **figure C.2**. Nous avons constaté que la stabilité de l'énergie totale est atteinte à partir d'une grille de $6 \times 6 \times 6$ et $9 \times 9 \times 9$ des k -points pour le $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$, respectivement. Le critère de la convergence de l'énergie totale est fixé à 10^{-6} eV.

Dans notre calcul, nous avons adopté l'approximation du gradient généralisé Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) pour calculer les propriétés structurales et élastiques. L'incorporation de l'approximation GGA-mBj est utilisée pour déterminer les propriétés électroniques et optiques.



C.3 Etude des propriétés physiques des composés RbXF₃ (X=Fe et Co)

C.3.1 Propriétés structurales

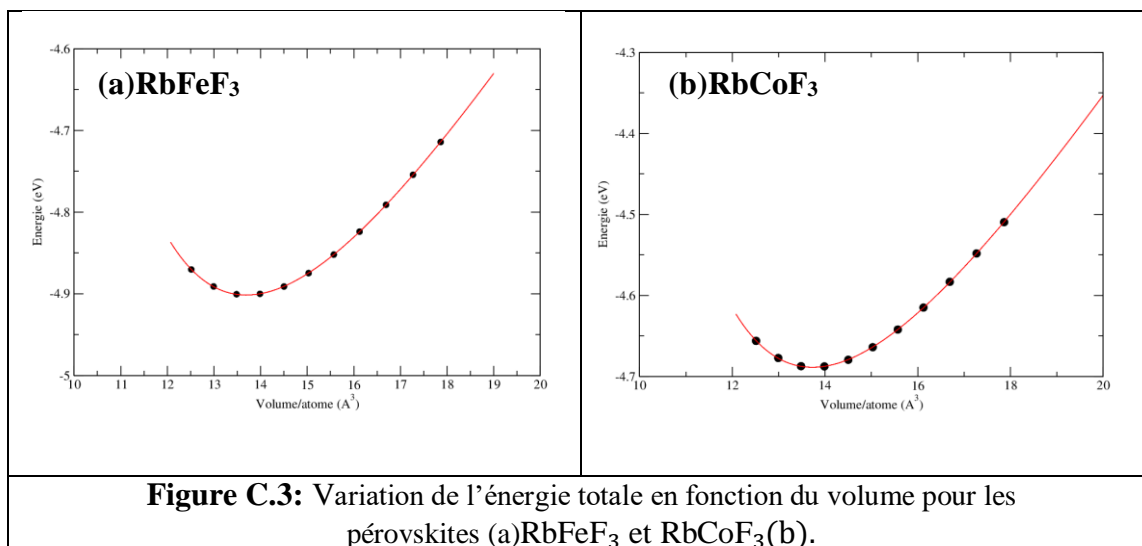
Les propriétés d'équilibre statiques, telles que le paramètre de maille (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') par rapport à la pression sont obtenues par le calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour différentes valeurs du paramètre de maille. La **figure C.3** illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les valeurs (E - V) sont ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [10], donnée par l'équation :

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[B' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \frac{V_0^{B'}}{V} - 1 \right] \quad (C.2)$$

Où E_0 , B , B' et V_0 sont : énergie totale, le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression et le volume d'équilibre à la température et pression nulles, respectivement. Les équations (C.3) et (C.4) permettent de calculer le module de compressibilité B et sa dérivée.

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (C.3)$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (C.4)$$



Les paramètres structuraux d'équilibre sont donnés par le minimum de la courbe (E-V). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau C.2 et comparés avec les données expérimentales et d'autres études théoriques.

	Paramètres	a(Å ⁰)	B(GPa)	B'	ΔH (eV)
RbFeF₃	Notre calcul	4.091	63.745	5.05	-2.70
	Expérimental ¹	4.174 ¹	-	-	-
	Théories ^{a, c, 1}	4.217 ^a 4.152 ¹	66.920 ^a 69.4 ^c	4.840 ^a	- -
RbCoF₃	Notre calcul	4.094	74.172	4.624	-2.73
	Expérimental ¹	4.141 ¹	-	-	-
	Théories ^{a, b, c}	4.172 ^a	69.184 ^a	4.835 ^a	-
		4.108 ¹ 4.141 ^b	71.3 ^c -	- -	- -

¹Réf [11], ^aRéf [9], ^bRéf [12], ^cRéf [13]

Tableau. C.2 : Paramètres structuraux du composés RbFeF₃ et RbCoF₃ dans la phase cubique

Les résultats obtenus par GGA-PBE, pour le paramètre de maille à l'équilibre sont légèrement inférieurs aux valeurs expérimentales [11]. Pour RbFeF₃ et RbCoF₃, les écarts sont respectivement de 1,98 % et 1,13 %. Pour les modules de compressibilités B , un accord satisfaisant est obtenu en comparant avec les valeurs calculées par la méthode FPLAPW-GGA+U [9]. Des différences de 4.7% et 7.2% par rapport à celles trouvées dans le référence [9] pour RbFeF₃ et RbCoF₃, respectivement. Les valeurs de la dérivée du module de compressibilité B' sont sous-estimées de 2.3 % et 4.36 par rapport à celles prédites par la méthode FPLAPW-GGA+U [9]. Néanmoins, il n'y a pas de mesures empiriques pour le module B et sa dérivée B' disponibles dans la littérature.

Pour évaluer la stabilité énergétique des matériaux $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$, dans la structure cubique, nous avons procédé au calcul de ses enthalpies de formations ΔH en utilisant la relation suivante :

$$\Delta H = \frac{1}{n+m+1} [E(Rb_n X_m F_l) - (n E(Rb) + m E(X) + l E(F))] \quad (C.5)$$

Avec $X = (Fe \text{ et } Co)$

$E(Rb_n X_m F_l)$: énergie totale du $Rb_n X_m F_l$ avec $X=Fe$ et Co dans la structure cubique.

$E(Rb)$, $E(X)$, $E(F)$: Sont les énergies totales par atome à $T=0K$ pour Rb , Fe , Co et F , respectivement, dans leurs structures cristallines.

n , m , l : les nombres des atomes Rb , X , F dans la phase ABF_3 .

Les énergies de formations des composés $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$ que nous avons calculée présentent des valeurs négatives, signifiant l'existence et la stabilité des $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$ dans la structure cubique.

C.3.2 Propriétés électroniques

L'analyse des propriétés électroniques d'un matériau est indispensable pour comprendre le caractère des liaisons entre les différents éléments qui le composent. Cette analyse implique le calcul des structures de bandes, des densités d'états (DOS) et des densités de charge électronique qui jouent un rôle essentiel dans la définition des propriétés physiques du matériau. Notre étude se concentre principalement sur deux propriétés électroniques essentielles : les densités d'états (DOS) et les structures de bandes d'énergie de deux composés étudiés. Afin d'étudier les propriétés électroniques des $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$, nous avons employé le paramètre de maille d'équilibre calculé à l'aide de la méthode de pseudo-potentiel PP-PAW avec l'approximation GGA-mBj [4-5].

C.3.2.1 Structures des bandes d'énergie

Dans cette section, nous avons calculé les structures de bande des spins majoritaires (spin-up) et minoritaires (spin-down) des structures $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$. Les calculs ont été effectués selon les directions des hautes symétries $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow R \rightarrow X|R$ dans la première zone de Brillouin associée à la phase cubique. La **figure. C. 4** présente les structures des bandes pour les spins majoritaires (up) et minoritaires (down) des matériaux $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_F = 0$).

L'un des objectifs les plus importants du calcul de la structure des bandes est de déterminer la bande interdite (le gap énergétique), qui représente la différence entre les niveaux d'énergie de la bande de valence la plus élevée et celle de la bande de conduction la plus basse. Ça permet d'offrir des perspectives sur les applications envisageables pour différents dispositifs.

D'après la **figure C.4**, nous remarquons que pour le RbCoF_3 et le RbFeF_3 un chevauchement des bandes au niveau de l'énergie de Fermi (l'énergie de gap est nulle) dans la direction spin minoritaires ce qui signifie un comportement métallique du RbCoF_3 et le RbFeF_3 . D'autre part un gap indirect dans la direction ($\text{R} \rightarrow \Gamma$) est présent dans la direction spin-up avec des valeurs de gap E_g (spin up \uparrow) = 6.03 eV et E_g (spin up \uparrow) = 2.62 eV pour le RbCoF_3 et le RbFeF_3 , respectivement, comme illustré dans la Figure C.4. Les valeurs des énergies des bandes interdites sont comparables avec celles obtenus dans le référence [9] (E_g spin \uparrow = 4.46 eV et E_g (spin \uparrow) = 3.74 eV pour le RbCoF_3 et le RbFeF_3 , respectivement. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que ces composés présentent un caractère demi-métallique (half-metallic).

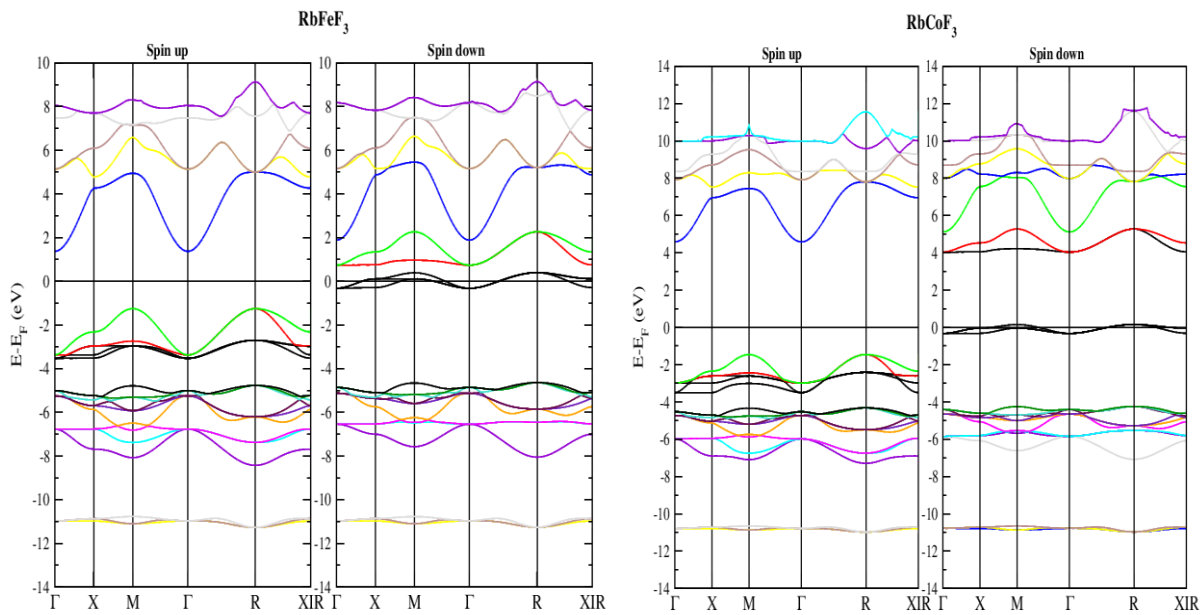


Figure. C.4: Structures de bande d'énergie (spin-up et spin-down) des composés RbFeF_3 et RbCoF_3 calculées par l'approximation GGA-mBj.

C.3.2.2 Densités d'état électroniques (DOS) et propriétés magnétiques

Les densités d'états électroniques (TDOS) totales et partielles (PDOS) des pérovskites RbFeF_3 et RbCoF_3 sont déterminées à l'état d'équilibre en utilisant l'approximation GGA-

mBj afin de déterminer la nature des liaisons dans les composés et leurs caractères ainsi ces états localisés. Pour révéler l'origine de la structure de bande électronique, les densités d'état totale TDOS et partielles PDOS de ces composés sont calculées et présentées dans la **figure C.5**, dans laquelle les sous-bandes noire et rouge montrent les polarisations du spin up et du spin down, respectivement. Pour les deux composés RbCoF_3 et RbFeF_3 , dans la partie spin-down du TDOS, il est clair qu'il n'y a pas d'hybridation des états 3d des métaux de transitions (Fe ou Co) au-dessus du niveau de Fermi, ce qui confirme leur comportement métallique dans la direction spin-down.

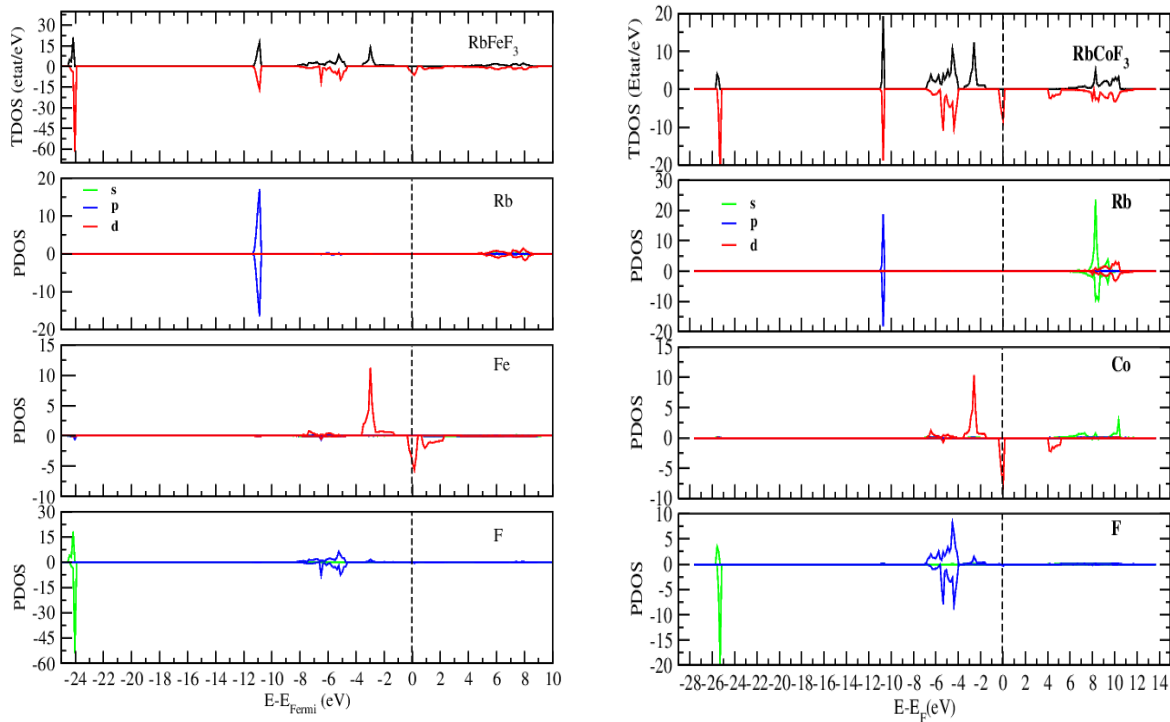


Figure C.5: Densités d'états TDOS et PDOS des RbFeF_3 et RbCoF_3 calculées par l'approximation GGA-mBj

En revanche, la direction spin-up présente un gap d'énergie, ce qui se traduit par une polarisation de 100 % de spin des porteurs de charge rendant ces composés favorables pour les dispositifs de spintronique. Ces résultats sont cohérents avec les travaux théoriques précédents cités dans la référence [9] qui utilisent la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA+U.

C.3.2.3 Propriétés magnétiques

Les moments magnétiques présents dans toute pérovskite ont été calculés à l'aide de l'approximation mBj et exprimés en magnéton Bohr (μ_B). Les résultats des moments magnétiques totaux, locaux pour $RbXF_3$ ($X = Fe$ et Co) sont répertoriés dans le **tableau. C.3**.

La densité d'état totale TDOS est caractérisée par la forte interaction d'échange des états 3d des atomes Fe et Co, ce qui implique un large moment de spin dans leurs sites: $\sim 3.00\mu_B$, and $\sim 4.00\mu_B$ pour $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$, respectivement, comme listé dans le **tableau. C.3**.

Nous pouvons remarquer que les atomes Rb et F ont des moments magnétiques négligeable ce qui suggère que les moments magnétiques totaux sont tous apportées par les métaux de transitions de Fe/Co.

La valeur entière des moments magnétique totaux est une indication de la nature demi-métallique des pérovskites $RbFeF_3$ et du $RbCoF_3$. Pour les composés $RbXF_3$ ($X=Fe$ et Co), les moments magnétiques de spin proviennent principalement de l'élément de métal de transition, avec une contribution quasi nulle des sites Rb et F. nous notons également, que les valeurs calculés pour les moments magnétiques totaux de $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$ concordent bien avec l'étude théorique rapporté par M. R Hashmi et al [09] qui utilise l'approche GGA+U.

Sites	RbFeF ₃	RbCoF ₃
<i>Rb</i>	-0.006	-0,004
<i>Fe</i>	3.813	/
<i>Co</i>	/	2.884
<i>F¹</i>	0.086	0.059
<i>F²</i>	0.065	0.043
<i>F³</i>	0.042	0.023
Moment magnétique Total Théorie ² FP-LAPW(GGA+U)	4.00 4.00039 ²	3.014 3.00022 ²

² réf [9]

Tableau. C.3: Moments magnétiques locaux et totaux du $RbXF_3$ ($X=Fe$ et Co) en unités de magnéton Bohr ($\mu_B/atome$)

C.3.3 Propriétés élastiques et mécaniques

C. 3. 3. 1 Les constantes élastiques

Les constantes élastiques sont des paramètres utilisés pour décrire les propriétés élastiques d'un matériau. Elles mesurent la résistance d'un matériau à la déformation élastique, c'est-à-dire la capacité du matériau à retrouver sa forme initiale une fois que la contrainte qui lui est appliquée est relâchée. Les propriétés élastiques nous permettent aussi de connaître la stabilité, et comprendre leur comportement mécanique (la rigidité et l'anisotropie). Elles sont des

grandeurs qui dépendent des propriétés spécifiques du matériau lui-même comme la nature chimique, la structure cristalline et l'état de la contrainte. De plus, elles peuvent varier en fonction de la température et de la pression. La structure cubique possède trois constantes élastiques, sont exprimés en Pascal(Pa) ou GigaPascal (GPa). La stabilité mécanique du cristal ne peut être assurée que si ces constantes (C_{11} , C_{12} et C_{44}) sont positives et respectent les critères de stabilité mécanique établis par Born-Huang [14] : $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{12} < B < C_{11}$, $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ et $C_{44} > 0$. La relation entre le module de compressibilité (B) qui mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et les modules élastiques C_{ij} est donnée par :

$$B = \frac{C_{11} + C_{12}}{3} \quad (C.6)$$

La méthode développée par Mehl [16,17] a été choisie pour déterminer les constantes C_{ij} à partir de la connaissance de la courbe de l'énergie totale en fonction de la déformation de la cellule unitaire dont le volume de cette dernière est constant.

Les valeurs des constantes (C_{11} , C_{12} et C_{44}) obtenus en utilisant l'approximation GGA-PBE à pression zéro des pérovskites $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$ sont regroupées dans le **tableau.C.4** incluant également d'autres résultats du calcul théoriques amené de la littérature. Nos résultats vérifient tous les critères de la stabilité mécanique confirme la stabilité mécanique de la structure cubique des matériaux $RbXF_3$ (X=Fe et Co). Les valeurs des constantes élastiques calculées sont proches de celles obtenues par l'approche FP-LAPW-GGA(PBE) [15].

Composés	C_{ij}	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12} - C_{44}$
RbFeF ₃	Notre calcul	101.245	44.994	36.636	8.35
	Théorie ^c [FP-LAPW (GGA)]	113.85	47.126	24.597	22.529
RbCoF ₃	Notre calcul	103.425	59.545	38.578	20.96
	Théorie ^c [FP-LAPW (GGA)]	116.2	53.2	27.4	25.8

^c réf [15]

Tableau.C.4: Constantes élastiques C_{ij} en GPa pour $RbXF_3$ (X=Fe et Co).dans la structure cubique.

C. 3. 3. 2 Propriétés mécaniques:

Les constantes C_{ij} sont associées à des grandeurs macroscopiques les plus importants on compte le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (σ) et le facteur d'anisotropie (A). Les propriétés élastiques sont très importantes pour la compréhension du comportement mécanique. Pour une structure cubique, la détermination de

ces paramètres est faite via les constantes C_{ij} dans le cadre des approximations de Voigt (v) [18], Reuss (r) [19] et de Hill [20].

- Le module de Young (E) exprime la rigidité du matériau autrement dit il mesure la résistance à l'allongement ou à la compression. Le module est donné par la relation qui suit [21, 22]:

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (C.7)$$

- Le module de cisaillement (G) mesure la résistance à la déformation de cisaillement. Pour des cristaux cubiques [23], est défini par :

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (C.8)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{3(C_{11}-C_{12})+4C_{44}} \quad (C.9)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (C.10)$$

- Le coefficient de poisson (σ) définit la traction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué, est donné par [23] :

$$\sigma = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (C.11)$$

- Le facteur d'anisotropie (A) d'un cristal cubique mesure la variation entre les modules C_{44} et $C_{11} - C_{12}$ [12]. L'anisotropie $A = 1$ pour un cristal isotrope, tandis qu'une valeur différente de 1 indique qu'il s'agit d'un comportement anisotrope.

$$A = 2 \frac{C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (C.12)$$

- La ductilité est une propriété mécanique des solides qui mesure leur capacité à se déformer de manière plastique avant de se briser sous l'effet de contraintes externes. Un matériau ductile est capable de subir une déformation plastique significative sans se rompre, ce qui lui permet de se déformer de manière étirable. Cette capacité de déformation plastique est nécessaire dans de nombreuses applications industrielles, car les matériaux ductiles offrent une meilleure résistance à la fissuration sous contrainte.

D'après la formule empirique de Pugh [24], la ductilité et la fragilité des matériaux peuvent être évaluées en se basant sur le rapport entre le module de compressibilité B et le module de cisaillement G . un matériau est considéré fragile lorsque la valeur du $B/G < 1.75$, tandis qu'il est considéré comme ductile lorsque $B/G > 1.75$.

En outre, il est possible de se référer aux critères de Frantsevich [25] et Pettifor et al [26,27] pour différencier la ductilité et la fragilité d'un matériau en utilisant le coefficient de Poisson ν

Chapitre C : Résultats et discussions

et la pression de Cauchy. Lorsque la valeur du $\nu > 0.26$ et la pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$) >0 , le matériau est considéré ductile sinon le matériau se comporte de manière fragile.

Nous avons calculé les propriétés mécaniques: module de cisaillement G , le rapport B/G , module d'Young E , coefficient de Poisson (σ), facteur d'anisotropie (A) des pérovskites $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$. Les résultats sont listés dans le **Tableau.C.5** et comparés avec des études théoriques disponibles dans la littérature.

Composés		B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	A	σ	B/G
RbFeF ₃	Notre calcul	63.745	32.956	84.33	1.30	0.28	1.934
	Théorie ^{a, e}	82.2 ^e	28.9 ^e	77.5 ^e 66.92 ^a	1.2 ^e	0.34 ^e	2.9 ^e
RbCoF ₃	Notre calcul	74.172	30.761	81.076	1.75	0.318	2.411
	Théorie ^f	69.363 ^f	27.48 ^f	-	1.30 ^f	0.32 ^f	2.49 ^f

^a FP-LAPW (GGA +U) Réf [9], ^e FP-LAPW (GGA) Réf [28]; ^f FP-LAPW (LSDA) Réf [29]

Tableau.C.5 : Les modules de compressibilité (B), de cisaillement (G), de Young (E), le facteur d'anisotropie (A), le coefficient de Poisson (σ) et le rapport B/G sont calculés à partir des constantes C_{ij} avec l'approximation GGA.

D'après le **tableau. C.5**, les résultats obtenus des modules de compressibilité (B), de cisaillement (G), de Young (E), le facteur d'anisotropie (A), le coefficient de Poisson (σ) et le rapport B/G sont en bon accord avec ceux obtenus dans les travaux de A. A. Mubarak *et al* [28] et les travaux de N. Eruma *et al* [29] pour $RbFeF_3$ et $RbCoF_3$, respectivement. En effet, nous avons constaté, pour le module E , une différence d'environ 8.81% de la valeur calculée via la méthode FP-LAPW(GGA) et de 26% de l'étude par l'approche FP-LAPW (GGA+U) dans le cas $RbFeF_3$. Nous remarquons également que les résultats obtenus pour $RbCoF_3$ sont proches à ceux calculés par la méthode FP-LAPW(GGA) [29]. Une erreur d'environ 11.9% pour le module G , le coefficient du poisson est différent d'environ 0.6% et le rapport B/G d'environ 3.17%. La valeur du facteur d'anisotropie calculée par l'équation (C.12) pour les deux matériaux est différente à l'unité affirme le comportement anisotrope de ces composés. Les valeurs calculées du module de Young montrent que $RbFeF_3$ est plus rigide que $RbCoF_3$. Nous prenons en compte les critères de Frantsevich, de Pettifor, et de Pugh, qui sépare le domaine ductile/ fragile, en utilisant les résultats du coefficient de Poisson (σ), de la pression de Cauchy, et le rapport B/G . Dans le **tableau. C.5**, les valeurs de σ sont supérieures à 0.26, les pressions de Cauchy sont positives et $B/G > 1.75$ indiquant clairement le comportement ductile des pérovskites $RbXF_3$ ($X=Fe$ et Co) dans la phase cubique.

De plus, il est noté que la valeur du coefficient de Poisson σ donne des informations sur les caractéristiques de la nature des liaisons dans les solides cristallins [30]. Pour les composés covalents $\sigma \approx 0.1$ alors que pour les systèmes ioniques $\sigma \geq 0.26$. Dans notre tableau, les valeurs du coefficient de poisson sont respectivement de 0.28 pour RbFeF_3 et 0.318 RbCoF_3 . Alors, Nous pouvons déduire que les liaisons chimiques des deux matériaux étudiés sont ioniques.

Suite à ces résultats, nous pouvons conclure que les deux pérovskites RbFeF_3 et RbCoF_3 sont ductiles et ont un comportement élastique anisotrope. Le RbCoF_3 est le plus ductile tandis que le RbFeF_3 est le plus rigide. Cependant, la relation entre la ductilité et la rigidité est bien vérifiée. Nous pouvons également conclure que les liaisons chimiques dans les pérovskites RbXF_3 ($X=\text{Fe}$ et Co) sont ioniques.

C.3.3 Propriétés optiques

Cette section est consacrée à l'étude des propriétés optiques des composés RbCoF_3 et RbFeF_3 à l'aide de l'approximation MetaGGA-mBj. Ces propriétés comprenant le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ le long de la direction x et sont présentées dans la **Figure.C.6**.

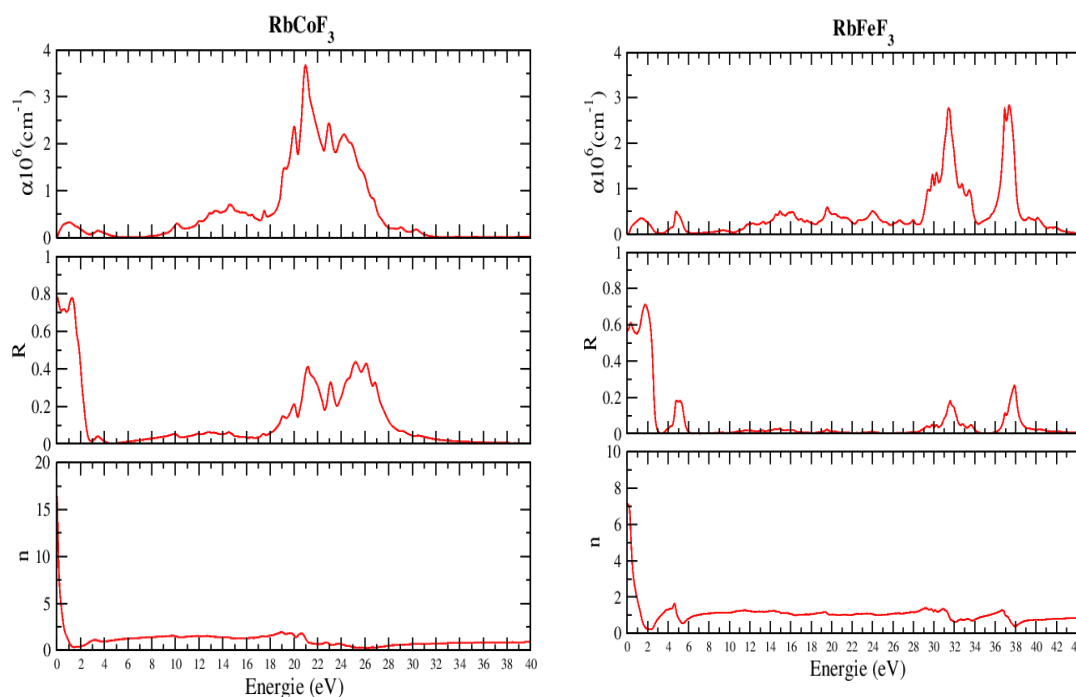


Figure. C.6.: Coefficients d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ des composés RbCoF_3 et RbFeF_3 en fonction de l'énergie des photons.

À partir du tracé du coefficient d'absorption α , on peut voir que le phénomène d'absorption optique commence à partir de 0 eV, comme indiqué sur la **Figure. C.6**. Cette énergie particulière (point de seuil) est exactement en accord avec les structures de bandes.

Cependant, ces composés commencent l'absorption dans la partie de 8 à 32 eV pour le RbCoF_3 et à partir du 11 jusqu'à 43 eV pour le RbFeF_3 . Un pic notable est détecté à environ 21 eV pour le RbCoF_3 et deux pics à 32 et 37 eV pour le RbFeF_3 . Après le spectre d'absorption va à nouveau diminuer. De l'analyse des spectres d'absorption, on peut conclure que dans une large région ultraviolette, généralement à environ 20 eV, une application magnéto-optoélectronique bénéfique de ces fluoro-perovskites peut être obtenue. Ce comportement est en accord avec celui des fluoro-pérovskites étudié précédemment [31, 32]. Le spectre de réflectivité calculé $R(\omega)$ interprète les transitions optiques d'un matériau. Les spectres de réflexion atteignent une valeur maximale à 0 et 2 eV pour le RbCoF_3 tandis que le RbFeF_3 c'est à 2 eV. Ainsi, ces matériaux montrent une transparence dans cet intervalle d'énergie. Par conséquent, ces composés peuvent être utilisés comme matériaux de revêtement contre le rayonnement Ultra-Violet.

L'indice de réfraction $n(\omega)$ représente la transparence du matériau en fonction du rayonnement spectral. La connaissance de l'indice de réfraction joue un rôle important dans les applications optoélectroniques tels que les cristaux photoniques, les cellules solaires et les détecteurs [33]. On peut observer que les fluoro-perovskites à base de métaux de transition, présentent des indices de réfraction élevés à basses énergies. L'indice de réfraction atteint une valeur maximale dans l'intervalle d'énergie UV, qui est dû aux transitions excitoniques au bord de la bande interdite. Cependant la partie statique de l'indice de réfraction $n(0)$ se trouve approximativement à 16,44 (RbCoF_3) et 7,11 (RbFeF_3).

References

- [1] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [2] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [4] Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)
- [5] A. D Becke and E. R. Johnson. J. Chem. Phys 124,221101(2006)
- [6] Koller D., Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. B 83, 195134 (2011)
- [7] Gong, S., Liu, B.G.: Chin. Phys. B 21, 057104 (2012).
- [8] Stéphane Pereck. Classification périodique des éléments chimiques www.arpe.snv.jussieu.fr.
Université Pierre et Marie Curie de Paris (2004).
- [9] M. R. Hashmi, M. Zafar, M. Shakil, A. Sattar, S. Ahmed, and S. A. Ahmad. Chin. Phys. B
Vol. 25, No. 11 (2016) 117401.
- [10] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 30, 244 (1944).
- [11] Moreira R L and Dias A 2007 J. Phys. Chem. Solids 68 1617.
- [12] Uvic R 2007 J. Am. Ceram. Soc. 90 3326
- [13] Verma A S and Kumar A 2012 J. Alloys Compd. 541 210.
- [14] M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford:Clarendon,
Oxford, UK) (1954).
- [15] Nazia Erum and Javed Ahmad. Structural, elastic and mechanical properties of cubic
perovskite materials. Archives of Advanced Engineering Science, pages 19, Jun. 2023.
- [16] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47 (1993) 2493.
- [17] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos and B. M. Klein, “Structural of
ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy
calculations”, Phys. Rev. B 41, 10311, 1990.
- [18] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, Teubner (1928).
- [19] A. Reuss, Z. Angew. Math Meth 9(1929) 55.
- [20] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349-54.
- [21] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht and P.C. Schmidt, Intermetallics

2003; 11:23 32

- [22] R. Hill. Proc. Phys. Soc. London a 1952; 65: 349.
- [23] Abdessamad SEKKAL. Etude ab initio des Propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques à base de terre rare. Thèse de doctorat (2014).
- [24] Pugh, S.F.: Philos. Mag. 45, 823 (1954)
- [25] Frantsevich, I.N., Voronov, F.F., Bokuta, S.A., Frantsevich, I.N.: Naukova Dumka, Kiev 60 (1983)
- [26] D. G. Pettifor, Mater. Sci. Technol. 8, 345 (1992).
- [27] Y. Wu and W. Hu, Eur. Phys. J. B 60, 75 (2007).
- [28] A. A. Mubarak and Saleh Al-Omari. First-principles calculations of two cubic fluoropervskite compounds: RbFeF_3 and RbNiF_3 . Journal of Magnetism and Magnetic Materials , 382:211218 (2015).
- [29] N. Eruma and M.A. Iqbal. Elastomechanical and magneto-optoelectronic investigation of RbCoF_3 : an ab initio DFT study, Acta Physica Polonica Series A. 138, 3 (2020): 509-517.
- [30] Haines, J., Leger, J.M., Bocquillon, G.: Annu. Rev. Mater. Sci. 31, 1 (2001).
- [31] G. Zanmarchi, P.F. Bongers, Solid State Commun. 6, 27 (1968).
- [32] M.J. Weber, Handbook of Optical Materials, CRC Press LLC, 2003
- [33] R. Hoffman, Rev. Mod. Phys. 60, 801(1988).



Chapitre D : Conclusion générale

Chapitre D : Conclusion générale

Ce mémoire de master présente une contribution à l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, mécaniques et optiques des fluoropérovskites RbXF_3 ($X = \text{Co}$ et Fe). Pour cela, nous avons choisi une méthode ab initio dite pseudo potentielle dans le cadre de la densité fonctionnelle de la densité introduite dans le programme VASP. Les approximations du gradient généralisé paramétré par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) et par l'approche de Becke-Johnson-modifié (GGA-mBJ) sont employées pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. Cette dernière a efficacement amélioré le calcul des propriétés électroniques, en particulier le gap énergétique.

Nous avons commencé par étudier les propriétés structurales à l'état d'équilibre en calculant le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

Les résultats obtenus pour les deux matériaux RbFeF_3 et RbCoF_3 sont en accord avec les résultats théoriques disponibles dans la littérature.

Nous avons également examiné la stabilité de la structure cubique des pérovskites RbFeF_3 et RbCoF_3 , et nous avons constaté que l'enthalpie de formation ΔH pour les deux composés est négative, ce qui indique que les systèmes RbXF_3 ($X = \text{Co}$ et Fe) existent et sont stables dans la phase cubique.

Par la suite, nous avons procédé au calcul des propriétés électroniques des RbXF_3 ($X = \text{Co}$ et Fe), notamment la structure de bande, les densités d'états électroniques totales et partielles en utilisant l'approximation GGA-mBj. L'analyse de la structure de bande révèle la présence d'un gap indirect ($R \rightarrow \Gamma$) dans la direction des spin-up pour le RbCoF_3 et le RbFeF_3 et un chevauchement des bandes au niveau de l'énergie de Fermi (l'énergie de gap est nulle) dans la direction spin minoritaires ce qui signifie un comportement demi-métallique du RbCoF_3 et le RbFeF_3 dans la structure cubique. Les calculs de densité d'états totale et partielle des composés RbCoF_3 et le RbFeF_3 ont permis d'expliquer de manière détaillée la contribution des différentes orbitales. Le comportement métallique dans la direction spin-down et la présence de la bande interdite dans la direction spin-up se traduit par une polarisation de 100 % de spin des porteurs de charge rendant ces composés favorables pour les dispositifs de spintronique.

Les propriétés élastiques C_{ij} ont permis de déduire les propriétés mécaniques et la stabilité des pérovskites RbCoF_3 et le RbFeF_3 dans leur structure cubique. Les résultats ont démontré que ces constantes (C_{11} , C_{12} et C_{44}) remplissent les conditions de stabilité de Born, prouvant ainsi la stabilité mécanique de ces pérovskites. Suite à ces résultats, nous avons constaté que

Chapitre D : Conclusion générale

les deux pérovskites RbFeF_3 et RbCoF_3 sont ductiles et ont un comportement élastique anisotrope. Le RbCoF_3 est le matériau le plus ductile tandis que le RbFeF_3 est le plus rigide. Le calcul du coefficient de Poisson a indiqué les deux matériaux RbFeF_3 et RbCoF_3 sont des cristaux ioniques.

Finalement, les propriétés optiques ont été déterminées pour RbXF_3 ($\text{X}=\text{Fe}$ et Co) montrant que ces pérovskites présentent des propriétés optiques adéquates dans le domaine ultraviolet avec une forte absorption et faible réflectivité témoignent de la transparence de ces pérovskites, Ses caractéristiques en font un candidat potentiel dans le domaine optoélectronique et photovoltaïque.

Résumé :

Les pérovskites, connues pour leur simplicité structurale, sont les minéraux les plus abondants sur terre. Les fluoropérovskites $RbXF_3$ ($X = Co, Fe$) présentent un grand intérêt en science des matériaux. Ils forment actuellement une nouvelle classe de matériaux émergents en raison de la combinaison inhabituelle de leurs propriétés magnétiques, électroniques et de transport. Les fluoropérovskites possèdent des applications technologiques importantes, particulièrement dans la conception de lentilles et de revêtement transparent dans le domaine ultra-violet, en raison de leur large gap énergétique. Dans ce mémoire, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés pérovskites cubiques $RbXF_3$ ($X = Co, Fe$) en utilisant la méthode des pseudo-potentiels PAW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) développée dans le code VASP. Les résultats obtenus montrent que ces fluoropérovskites sont mécaniquement stable et un comportement élastique anisotrope. Le calcul de la structure de bande et la densité d'état indiquent que $RbXF_3$ ($X = Co, Fe$) possèdent un comportement demi-métallique. Les $RbCoF_3$ et $RbFeF_3$ présentent des propriétés optiques adéquates dans le domaine ultraviolet. Ses caractéristiques en font un candidat potentiel dans le domaine optoélectronique et photovoltaïque.

Mots-clés : Pérovskites cubiques $RbCoF_3$ et $RbFeF_3$, structures électroniques, propriétés élastiques, méthode du pseudo potentiel.

Abstract:

Perovskites, known for their structural simplicity, are the most abundant minerals on Earth. Fluoroperovskites $RbXF_3$ ($X = Co, Fe$) are of significant interest in materials science. They currently constitute a new class of emerging materials due to the unusual combination of their magnetic, electronic, and transport properties. Fluoroperovskites have important technological applications, particularly in the design of lenses and transparent coatings in the ultraviolet range, owing to their wide energy gap. In this work, we studied the structural, elastic, and electronic properties of cubic $RbXF_3$ ($X = Co, Fe$) perovskite compounds using the pseudo-potential projector-augmented wave (PAW) method within the framework of density functional theory (DFT) as implemented in the VASP code. The results obtained demonstrate that these fluoroperovskites are mechanically stable and exhibit anisotropic elastic behavior. Band structure calculations and density of states indicate that $RbXF_3$ ($X = Co, Fe$) exhibit a half-metallic behavior. $RbCoF_3$ and $RbFeF_3$ have suitable optical properties in the ultraviolet range. These characteristics make them potential candidates in the optoelectronic and photovoltaic fields.

Keywords: $RbCoF_3$ and $RbFeF_3$ cubic perovskites, electronic structures, elastic properties, pseudo potential method.

ملخص :

البيروفسكايت، المعروف ببساطته الهيكلية، هو أكثر المعادن وفرة على وجه الأرض. $(RbXF_3$ ($X = Co, Fe$) فلوروبيروفسكايت له أهمية كبيرة في علم المواد. وهي تشكل حاليًا فئة جديدة من المواد الناشئة بسبب المزيج غير العادي من خصائصها المغناطيسية والإلكترونية وخصائص النقل. تمتلك الفلوروبيروفسكايت تطبيقات تكنولوجية مهمة، خاصة في تصميم العدسات والطلاءات الشفافة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، وذلك بسبب فجوة الطاقة الواسعة فيها. في هذه الأطروحة، قمنا بدراسة الخصائص التركيبية والمرنة والإلكترونية لمركبات البيروفسكايت المكعبة $RbXF_3$ ($X = Co, Fe$) باستخدام طريقة الجهد الزائف PAW ضمن إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطورة في كود VASP. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن هذه الفلوروبيروفسكايت مستقرة ميكانيكيًا ولها سلوك مرن متباين الخواص. يشير حساب بنية النطاق وكثافة الحالة إلى أن $(RbX_3$ ($X = Co, Fe$) يمتلك سلوكًا نصف معدني. يُظهر $RbFeF_3$ و $RbCoF_3$ خصائص بصرية كافية في نطاق الأشعة فوق البنفسجية. خصائصه تجعله مرشحًا محتملاً في مجال الإلكترونيات الضوئية والكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت المكعب $RbCoF_3$ و $RbFeF_3$ ، الهياكل الإلكترونية، الخصائص المرنة، طريقة الجهد الزائف.