

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES



THESE DE DOCTORAT DE 3^{ème} CYCLE

Présentée par

FILALI Siham

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Intitulé de la formation : Concepts théoriques et techniques
de modélisation en sciences des matériaux

Intitulée

**ETUDE DU PREMIER PRINCIPE DE LA
STRUCTURE ELECTRONIQUE ET MAGNETIQUE
DES MATERIAUX PEROVSKITES DE LA FORME
ABF₃**

Soutenue le 11/11/2020

Devant le jury composé de :

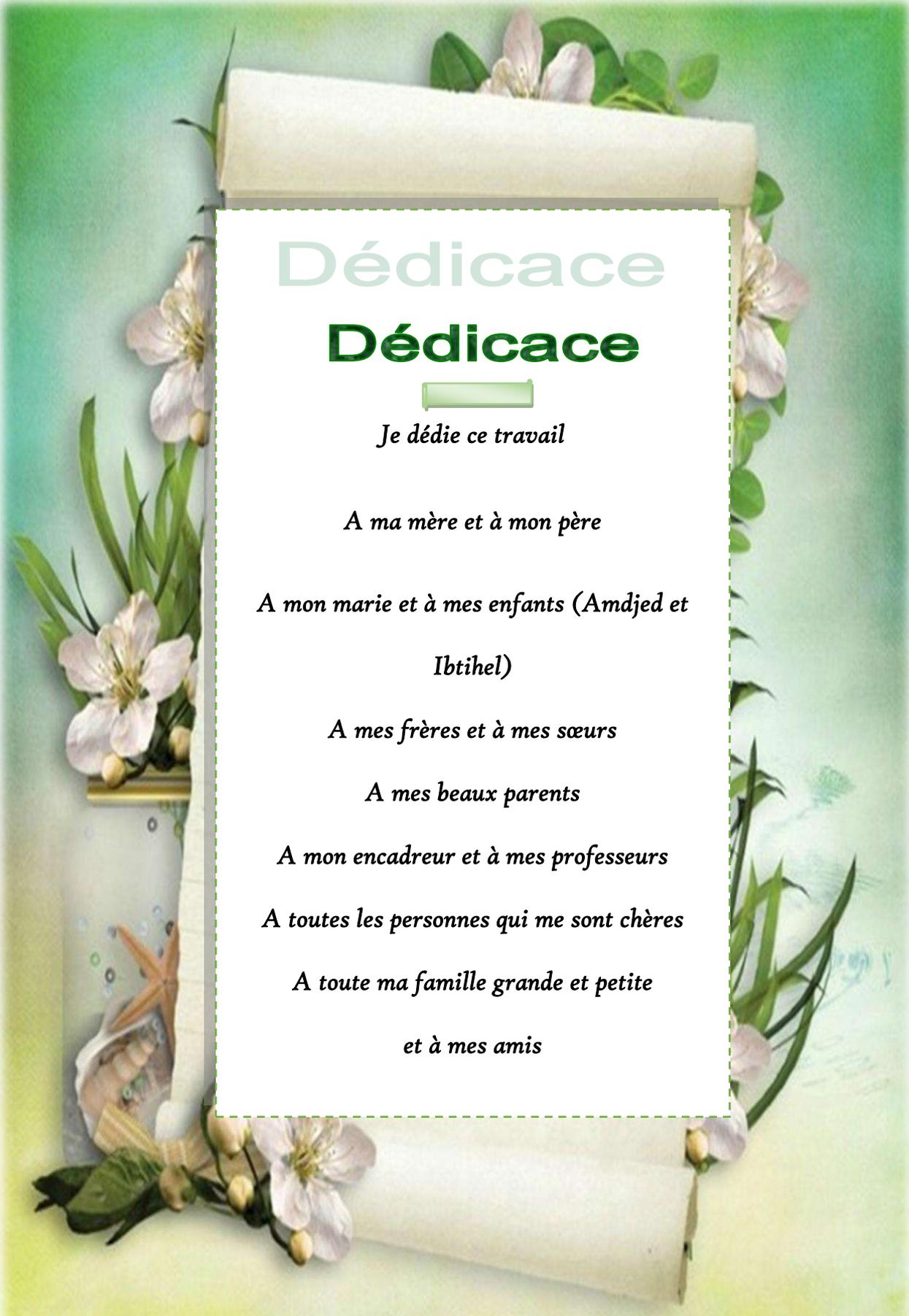
<i>Présidente :</i>	Pr. BENKABOU Khadidja	Pr, Université de Sidi Bel Abbes
<i>Examineurs :</i>	Pr. BOUABDALLAH Badra	Pr, Université de Sidi Bel Abbes
	Dr. HARMEL Meriem	MC(A), Université de l'USTO, Oran
	Pr. NABI Zakia	Pr, Université de Sidi Bel
<i>Directeur de thèse</i>	Dr. HAMDAD Noura	MC(A), Université de Sidi Bel Abbes
<i>Co-Directeur de thèse :</i>	Pr. BENHELLAL Omar	Pr, Université de Sidi Bel Abbes

Année universitaire 2019-2020



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





Dédicace

Dédicace

Je dédie ce travail

A ma mère et à mon père

*A mon marie et à mes enfants (Amdjed et
Ibtihel)*

A mes frères et à mes sœurs

A mes beaux parents

A mon encadreur et à mes professeurs

A toutes les personnes qui me sont chères

A toute ma famille grande et petite

et à mes amis

Je dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir le jour sans le soutien indéfectible et sans limite de mes proches qui ne cessent de donner avec amour et fournir le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui, que dieu vous protège.



Remerciement



✦ Tout d'abord je remercie **ALLAH** le tout-puissant qui m'a offert santé, volonté et patience, me permettant de mener à terme ce présent travail, et je le remercie aussi de m'avoir offert l'opportunité de travailler avec **Docteur HAMDAD Noura**.

✦ Ce travail a été effectué au **Laboratoire de la Matière Condensée et Développement Durable (LMCDD)** de la faculté des sciences exactes de l'université de Sidi-Bel-Abbès **UDL**, dirigé par **Docteur HAMDAD Noura**. Je tiens à la remercier en tout premier lieu de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant, et pour avoir dirigé cette thèse. Je la remercie également pour ses qualités humaines et pour ses conseils qui m'ont été d'un grand secours. Les mots ne suffisent pas pour décrire les qualités humaines d'une telle personnalité.

✦ Mes sincères remerciements vont ainsi à mon Co-Encadreur **Professeur Benhellal Omar**, pour sa disponibilité et sa gratitude qui ont souligné l'intérêt qu'il porte à mes travaux de recherche. Qu'il retrouve ici mes sentiments de haute estime.

✦ Je remercie vivement le **Professeur Chahed Abbas**, Directeur du laboratoire de la Matière Condensée et Développement Durable (LMCDD) de la faculté des sciences exactes de l'université de Sidi-Bel-Abbès pour m'avoir accueilli dans son laboratoire tout au long de ces années de recherche. Je vous exprime mes remerciements et je vous témoigne ma reconnaissance et mon respect. Je tiens également à remercier le **professeur Rozale Habib** membre du Laboratoire (LMCDD).

✦ Je remercie infiniment Madame **BENKABOU Khadidja** Professeur à l'université Djillali Liabes et Présidente de ma soutenance pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail, et d'avoir accepté de juger mon travail, croyez Madame à mon profond respect

✦ Mes remerciements vont aussi à tous les membres du jury. Que les **Professeurs BOUABDALLAH Badra**, et **Professeur NABI Zakia** et **Docteur HARMEL Meriem** trouvent ici toute ma gratitude pour avoir accepté d'évaluer et juger ma thèse de Doctorat. Merci vivement d'avoir honoré ma soutenance de Doctorat.

✦ Enfin, je remercie infiniment tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail et en particulier les membres de notre équipe de recherche. J'ai eu le privilège de profiter de vos connaissances ainsi que de vos conseils précieux.



Merci à tous !



RESUME

Cette thèse présente une étude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des pérovskites fluorures (Fluoro-perovskite) de la forme ABF_3 . Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées et linéarisées (**FP-LAPW**) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). Différentes approximations (**GGA**, **L(S)DA**, **GGA-PBE**, **WC-GGA**, **GGA+U**, **LSDA+U** et **TB-mBJ-GGA**) ont été utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation. Dans le but de bien exploiter tous les propriétés physiques des Fluorures étudiés (**CsFeF₃**, **NaFeF₃**, **RbFeF₃**, **KCoF₃**, **KNiF₃**, **KFeF₃**, **TiFeF₃**, et **TlFeF₃**), et de bien comprendre leurs comportement magnétique, nous avons calculés tout d'abord leurs paramètres d'équilibres en étudiant les deux configurations : Non-Ferromagnétiques (**NF**), et Ferromagnétiques (**FM**). L'étude de la structure électronique de ces composés a été effectuée en plusieurs étapes (La structure de bande, Les densités d'état total et partiel (**TDOS** et **PDOS**), et la densité de charge) pour différentes structures cristallines. Nous avons calculé tout d'abord la structure cubique avec le groupe d'espace (**Pm-3m**) pour les huit matériaux Fluorures traités, ensuite la structure hexagonale-**4H** avec le groupe d'espace (**P6/mmc**), et en fin de compte nous avons calculé les deux structures orthorhombiques avec les groupes d'espaces (**Pnma** et **Pbnm**). Pour cela, différentes approximations ont été introduite dans un contexte comparatif. Les résultats obtenus s'accordent parfaitement bien avec plusieurs résultats théoriques et expérimentaux

Les mots clés : Pérovskites Fluorides ABF_3 , Ab-Initio, **DFT**, **GGA+U**, **TB-mBJ-GGA**, Ferromagnétique (**FM**).

ABSTRACT

Ab-Initio calculation was performed using the linear method of the augmented plane wave and **linearized (FP-LAPW)** based on the Density Functional Theory (**DFT**) description. Different crystal structure (Cubic (**Pm-3m**), Hexagonal-**4H (P6/mmc)**, Orthorhombic (**Pnma**) and Orthorhombic (**Pbnm**)) for different perovskite Fluorides (**CsFeF₃**, **NaFeF₃**, **RbFeF₃**, **KCoF₃**, **KNiF₃**, **KFeF₃**, **TiFeF₃**, and **TlFeF₃**) have been calculated within different approximations (**GGA**, **L(S)DA**, **GGA-PBE**, **WC-GGA**, **GGA+U**, **LSDA+U** et **TB-mBJ-GGA**) in order to introduce the exchange and correlation potential. We discussed the structural, electronic (Band structure, Total (**TDOS**) and Partial Densities (**PDOS**), and Charge densities). Also we investigated the magnetic properties. Our results agree very well with other theoretical and experimental data.

Key words : Perovskites Fluorides ABF_3 , Ab-Initio, **DFT**, **GGA+U**, **TB-mBJ-GGA**, Ferromagnetic (**FM**).

الملخص

تقدم هذه الأطروحة دراسة مبتكرة للخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية الفلوريدات أجريت الحسابات باستخدام طريق (**FP-LAPW**) الموجة الخطية المعززة الخطية استنادا إلى النظرية الوظيفية الكثافة تم حساب البنية البلورية المختلفة (مكعب مسدس الشكل معيني الشكل ضمن تقديرات تقريبية مختلفة من أجل إدخال التبادل (**GGA**, **L(S)DA**, **GGA-PBE**, **WC-GGA**, **GGA+U**, **LSDA+U** et **TB-mBJ-GGA**) وإمكانات الارتباط تم تنفيذ دراسة التركيب الإلكتروني لهذه المركبات على عدة مراحل (بنية النطاق ، كثافات الدولة الكلية والجزئية (**GGA**). وكثافة الشحنة النتائج التي تم الحصول عليها تتفق تماما مع العديد من النتائج النظرية والتجريبية

كلمة مفتاحية

مغناطيسي **FM** غير مغناطيسية و **NF** و **GGA-TB-MBJ** و **GGA + U** و **GGA** و **GGA** المغناطيسية

Nomenclature

Les Abréviations les plus utilisées dans cette thèse :

ZB : Zone de Brillouin (**B**rillouin **Z**one).

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la **D**ensité (**D**ensity **F**unctional **T**heory).

DFT+U : Théorie de la Fonctionnelle de la **D**ensité avec le potentiel de correction **U-Hubbard** (**D**ensity **F**unctional **T**heory plus **U-Hubbard** correction).

LDA : Approximation de la **D**ensité **L**ocale (**L**ocal **D**ensity **A**pproximation).

L(S)DA : Approximation de la **D**ensité **L**ocale de **S**pin (**L**ocal **S**pin **D**ensity **A**pproximation).

L(S)DA+U : Approximation de la **D**ensité **L**ocale de **S**pin avec le potentiel de correction **U-Hubbard** (**L**ocal **S**pin **D**ensity **A**pproximation plus **U-Hubbard** correction).

GGA : Approximation du **G**radient **G**énéralisée (**G**eneralized **G**radient **A**pproximation).

WC-GGA : Approximation du **G**radient **G**énéralisée (**G**eneralized **G**radient **A**pproximation).

PBE-GGA : Perdew-Burke-Ernzerhor-Approximation du **G**radient **G**énéralisée (**P**erdew-Burke-Ernzerhor- **G**eneralized **G**radient **A**pproximation).

PBEsol-GGA : Perdew-Burke-Ernzerhor pour les **S**olides -Approximation du **G**radient **G**énéralisée (**P**erdew-Burke-Ernzerhor **S**olides - **G**eneralized **G**radient **A**pproximation).

GGA+U : Approximation du **G**radient **G**énéralisée avec le potentiel de correction **U-Hubbard** (**G**eneralized **G**radient **A**pproximation plus **U-Hubbard** correction).

TB-GGA-mBJ : Approximation du **G**radient **G**énéralisée avec le potentiel **m**odifié de **B**ecke-Johnson (**G**eneralized **G**radient **A**pproximation and the **m**odified **B**ecke-Johnson potential.).

U-Hubbard : Le potentiel de correction **U-Hubbard** qui est un Hamiltonian (Correction potential or Hamiltonian).

PP : Pseudo-Potentiel (**P**seudo-**P**otential).

FP : Potentiel-Total (**F**ull-**P**otential).

FP-LAPW : Approximation des ondes **P**lanes **A**ugmentées **L**inéarisées (**FP-LAPW**) avec un potentiel total (**FP**) (**F**ull-**P**otential- **L**inearized **A**ugmented **P**lane **W**ave).

E_F : Niveau de **F**ermi (**F**ermi **L**evel)

Wien2K : **C**ode (**P**ackage) utilisé pour la Simulation **Ab-initio** (**C**alcul du premier **P**rincape).

DOS : Densité d'états (**D**ensity of **S**tates).

TDOS : Densité d'états **T**otale (**T**otal **D**ensity of **S**tates).

PDOS : Densité d'états **P**artielle (**P**artiel **D**ensity of **S**tates).

B : Module de compressibilité (**B**ulk modulus).

NF : Non-Ferromagnétique (**N**on-**F**erromagnetic).

FM : Ferromagnétique (Ferromagnetic).

AFM : Anti-Ferromagnétique (Anti-Ferromagnetic).

A-AFM : Anti-Ferromagnétique type-A (A-type Anti-Ferromagnetic).

G-AFM : Anti-Ferromagnétique type-G (G-type Anti-Ferromagnetic).



TABLE DE MATIERE



SOMMAIRE



LISTE DES FIGURES



LISTE DES TABLEAUX



INTRODUCTION GENERALE	4
-----------------------------	---

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Calcul Ab-Initio

I.1. Introduction	9
I.2.a. Les calculs ab-initio	9
I.2.b. Exploitation de la matière condensée à l'aide du calcul ab-initio.....	10
I.2.c. Prédiction des nouveaux matériaux à l'aide du calcul ab-initio	10
I.3.a. La science technologique entre théorie et expérience.....	11
I.3.b. Les avantages du calcul ab-initio.....	11
Référence.....	12

CHAPITRE II : Les matériaux pérovskites fluorures ABF₃

II.1. Introduction	16
I.2. La structure pérovskite ABO ₃	17
I.3. La structure cubique idéale	18
I.4. Critère de stabilité d'une structure pérovskite	20
I.4.1. Iconicité des liaisons	20
I.4.2. Facteur de Tolérance (Goldschmidt).....	21
I.5. Les propriétés physiques des pérovskites	22
I.5.1 La ferroélectricité	22
I.5.2. La piézoélectricité	23
I.5.3. Le ferromagnétisme	24
I.5.4. Le Multiferroïsme	25
I.6. Les pérovskites fluorures ABF ₃	25
Référence.....	27

REFERENCES DE LA PARTIE I

PARTIE II : METHODES DE CALCUL – RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE I : Les méthodes de calcul

I.1. Introduction	29
I.2. Généralités de L'équation de la fonctionnelle de la densité DFT	29
I.2)-1. Résolution de L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde	29
I.1)-2. Approximation de Born-Oppenheimer	30
I.1)-3. Approximation Hartree (des électrons libres).....	31
I.3) La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	32
I.3.a). Théorèmes de Hohenberg-Kohn	32
I.3.b). Les équations de Kohn-Sham	34
I.3.c). Traitement de terme d'échange et corrélation.....	35
I.4) L'introduction des approximations	36
I.4.a). Approximation de la densité locale (LDA)	36
I.4.b). Approximation du gradient généralisé (GGA)	37
I – 4.c) Emploi du terme d'Hubbard	38
I - 4.d) Les fonctionnelles hybrides	39
I.4.e). Résolution des équations de Kohn-Sham	39
I.4.f). Limite de la DFT (systèmes électroniques fortement corrélés)	42
I.4.). Succès de la DFT	42
I.5)- La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	43
I.5)-a). Introduction.....	43
I.5).b. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	43
I.5).c. La méthode LAPW	45
I.5).d. Principe de la méthode FP-LAPW	46
I.5)-e. Les rôles des énergies de linéarisation(EI)	47
I.5)-f). Construction des fonctions radiales	48
I.5)-i). Les fonctions radiales non relativistes	48
I.5)-j). Les fonctions radiales relativistes	49
I.5)-k). Détermination des coefficients Alm et Blm	53
I.5)-l). Détermination des potentiels.....	54
I.5)-l).1. La résolution de l'équation de Poisson	54
I.5)-l).2. Potentiel d'échange et de corrélation	56
I.6) Amélioration de la méthode FP-LAPW	57
I.6)-a). Les fenêtres d'énergie multiple	58
I.6)-b). Le développement en orbitales locales.....	58
I.6)-c). Densité de charge de valence	59
I.7)- Le code Wien2k	60
I.7)-a). L'initialisation	60
I.7)-b). Calcul auto-cohérent	61
I.7)-c). Calcul des propriétés	62
I.7)-d). La fonctionnelle de Tran et Blaha	63

Référence	64
-----------------	----

CHAPITRE II : Résultats et discussions

I. Introduction	67
1).1 Le Fluorure CsFeF ₃ :	68
1).2 Le Fluorure RbFeF ₃	68
1).3 Le Fluorure NaFeF ₃	69
1).4 Le Fluorure KNiF ₃	69
1).5 Le Fluorure KCoF ₃	70
1).6 Le Fluorure KFeF ₃	70
1).7 Le Fluorure TlFeF ₃	71
1).8 Le Fluorure TiFeF ₃	71
I).2. Détails de calcul	72
I).3 L'optimisation du volume.....	73
II). Le Calcul des propriétés structurales	73
II).1. Les différentes structures cristallines des Fluorures	73
II).1.1 La phase Cubique	73
II).1.2 La phase hexagonale-4H	76
II).1.3 La phase orthorhombique (Pnma).....	78
II).1.4 La phase orthorhombique (Pbnm).....	80
II).2 L'optimisation des paramètres de mailles	81
II).2.1 La phase cubique.....	81
II).2.2 La structure Hexagonale 4H.....	104
II).2.3 La structure Orthorhombique (Pnma).....	111
II).2.3 L'optimisation des trois structures cristallines Cubique (Pm-3m), Hexagonale-4H (P63/mmc) et l'Orthorhombique (Pnma)	118
II).3. Les propriétés électroniques et magnétiques.....	124
II).3.1. Les propriétés magnétiques	124
II).3.1.1 Le calcul du moment magnétique	124
II).3.2. Les propriétés Electroniques.....	135
II).3.2.1. Les structures de bande.....	135
II).3.2.1. Les densités d'état.....	162
II).3.2.1. Les densités de charge.....	180
Référence.....	204

REFERENCES DE LA PARTIE II

CONCLUSION GENERALE	209
---------------------------	-----

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE II : Les Matériaux Pérovskites Fluorures (Fluoro-Pérovskites)

Figure I.1: La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3).....	16
Figure I.2 : Structure pérovskite ABX_3	17
Figure I.3 : Schématisation de la structure pérovskite ABX_3	17
Figure I.4 : Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B.....	18
Figure I.5 : (a)Une des représentations de la structure pérovskite.....	19
(b)Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3	19
Figure I.6: Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.	20
Figure I.7 : Maille de la Pérovskite simple.....	21
Figure I.8: Les matériaux ferroélectriques parmi les matériaux cristallins.....	23
Figure I.9: Ordre magnétique :.....	24
a) Ferromagnétique.....	24
b) Antiferromagnétique.....	24
c) Ferrimagnétique.	24
Figure I.10 : La structure cristalline cubique du Fluorure avec le groupe d'espace (Pm-3m)	26

PARTIE II : METHODES DE CALCUL

CHAPITRE I : La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Figure I.1 : interdépendance des équations de Kohn-Sham.....	35
Figure I.2 : le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.....	41
Figure I.3: Représentation du potentiel Muffin Tin « MT »	44
Figure I.4: L'organigramme des programmes du code wien2k.....	63

CHAPITRE II : Résultats & discussions

Figure II.1 : la structure cristalline cubique avec le groupe d'espace (Pm-3m) respectivement des pérovskites Fluorures CsFeF_3 , NaFeF_3 , RbFeF_3 , KCoF_3 , KFeF_3 , KNiF_3 , TiFeF_3 et TiFeF_3 adoptées pour les deux configurations (NF) et (FM).....	74
Figure II.2 : la structure cristalline Hexagonal-4H avec le groupe d'espace (P63/mmc) respectivement des pérovskites Fluorures CsFeF_3 , NaFeF_3 , RbFeF_3 , KCoF_3 , KFeF_3 , KNiF_3 , et TiFeF_3 adoptées pour les deux configurations (NF) et (FM).....	76

Figure II.3 : la structure cristalline orthorombique avec le groupe d'espace (Pnma) respectivement des pérovskites Fluorures CsFeF₃ , NaFeF₃ , RbFeF₃ , KFeF₃ , KCoF₃ , KNiF₃ , et TiFeF₃	78
Figure II.4 : la structure cristalline orthorombique avec le groupe d'espace (Pbnm) respectivement des pérovskites Fluorures CsFeF₃ , NaFeF₃ et RbFeF₃	80
Figure II.5 : Optimisation du volume du Fluoro-pérovskite CsFeF₃ dans la phase cubique en utilisant la L(S)DA , GGA , L(S)DA+U , et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM).....	96
Figure II.6 : Optimisation du volume du Fluoro-pérovskite NaFeF₃ dans la phase cubique en utilisant la L(S)DA , GGA , L(S)DA+U , et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM).....	97
Figure II.7 : Optimisation du volume du Fluoro-pérovskite RbFeF₃ dans la phase cubique en utilisant la L(S)DA , GGA , L(S)DA+U , et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	98
Figure II.8 : Optimisation du volume du Fluoro-pérovskite KFeF₃ dans la phase cubique en utilisant la L(S)DA , GGA , L(S)DA+U , et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM).....	99
Figure II.9 : Optimisation du volume du Fluoro-pérovskite KCoF₃ dans la phase cubique en utilisant la L(S)DA , GGA , L(S)DA+U , et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	100
Figure II.10 : Optimisation du volume du Fluoro-pérovskite KNiF₃ dans la phase cubique en utilisant la L(S)DA , GGA , L(S)DA+U , et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	101
Figure II.11 : Optimisation du volume du Fluoro-pérovskite TiFeF₃ dans la phase cubique en utilisant la L(S)DA , GGA , L(S)DA+U , et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	102
Figure II.12 : Optimisation du volume du Fluoro-pérovskite TiFeF₃ dans la phase cubique en utilisant la L(S)DA , GGA , L(S)DA+U , et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	103
Figure II.13 : Optimisation du volume du Fluoro-pérovskite CsFeF₃ dans la phase Hexagonale- 4H en utilisant la L(S)DA , GGA , L(S)DA+U , et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	104
Figure II.14 : Optimisation du volume du Fluoro-pérovskite NaFeF₃ dans la phase Hexagonale- 4H en utilisant la L(S)DA , GGA , L(S)DA+U , et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	105
Figure II.15 : Optimisation du volume du Fluoro-pérovskite RbFeF₃ dans la phase Hexagonale- 4H en utilisant la L(S)DA , GGA , L(S)DA+U , et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	106
Figure II.16 : Optimisation du volume du Fluoro-pérovskite KFeF₃ dans la phase Hexagonale- 4H en utilisant la L(S)DA , GGA , L(S)DA+U , et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	107
Figure II.17 : Optimisation du volume du Fluoro-pérovskite KCoF₃ dans la phase Hexagonale- 4H en utilisant la L(S)DA , GGA , L(S)DA+U , et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	108
Figure II.18 : Optimisation du volume du Fluoro-pérovskite KNiF₃ dans la phase Hexagonale- 4H en utilisant la L(S)DA , GGA , L(S)DA+U , et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	109

Figure II.19 :Optimisation du volume du Fluoro-perovskite TiFeF_3 dans la phase Hexagonale-4H en utilisant la L(S)DA, GGA, L(S)DA+U, et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	110
Figure II.20 :Optimisation du volume du Fluoro-perovskite CsFeF_3 dans la phase Orthorhombique-Pnma en utilisant la L(S)DA, GGA, L(S)DA+U, et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	111
Figure II.21 :Optimisation du volume du Fluoro-perovskite NaFeF_3 dans la phase Orthorhombique-Pnma en utilisant la L(S)DA, GGA, L(S)DA+U, et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM) ...	112
Figure II.22 :Optimisation du volume du Fluoro-perovskite RbFeF_3 dans la phase Orthorhombique-Pnma en utilisant la L(S)DA, GGA, L(S)DA+U, et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	113
Figure II.23 :Optimisation du volume du Fluoro-perovskite KFeF_3 dans la phase Orthorhombique-Pnma en utilisant la L(S)DA, GGA, L(S)DA+U, et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	114
Figure II.24 :Optimisation du volume du Fluoro-perovskite KCoF_3 dans la phase Orthorhombique-Pnma en utilisant la L(S)DA, GGA, L(S)DA+U, et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	115
Figure II.25 :Optimisation du volume du Fluoro-perovskite KNiF_3 dans la phase Orthorhombique-Pnma en utilisant la L(S)DA, GGA, L(S)DA+U, et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	116
Figure II.26 :Optimisation du volume du Fluoro-perovskite TiFeF_3 dans la phase Orthorhombique-Pnma en utilisant la L(S)DA, GGA, L(S)DA+U, et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM)	117
Figure II.27 : Optimisation du volume en fonction de l'énergie du Fluoro-perovskite CsFeF_3 pour la phase Cubique (Pm-3m), la phase Hexagonale-4H(P63/mmc) et la phase Orthorhombique (Pnma)	118
Figure II.28 : Optimisation du volume en fonction de l'énergie du Fluoro-perovskite NaFeF_3 pour la phase Cubique (Pm-3m), la phase Hexagonale-4H(P6/mmc) et la phase Orthorhombique (Pnma)	118
Figure II.29 : Optimisation du volume en fonction de l'énergie du Fluoro-perovskite RbFeF_3 pour la phase Cubique (Pm-3m), la phase Hexagonale-4H(P63/mmc) et la phase Orthorhombique (Pnma)	119
Figure II.30 : Optimisation du volume en fonction de l'énergie du Fluoro-perovskite KFeF_3 pour la phase Cubique (Pm-3m), la phase Hexagonale-4H(P63/mmc) et la phase Orthorhombique (Pnma)	119
Figure II.31 : Optimisation du volume en fonction de l'énergie du Fluoro-perovskite KCoF_3 pour la phase Cubique (Pm-3m), la phase Hexagonale-4H(P63/mmc) et la phase Orthorhombique (Pnma)	120
Figure II.32 : Optimisation du volume en fonction de l'énergie du Fluoro-perovskite KNiF_3 pour la phase Cubique (Pm-3m), la phase Hexagonale-4H(P63/mmc) et la phase Orthorhombique (Pnma)	120
Figure II.33 : Optimisation du volume en fonction de l'énergie du Fluoro-perovskite TiFeF_3 pour la phase Cubique (Pm-3m), la phase Hexagonale-4H(P63/mmc) et la phase Orthorhombique (Pnma)	121
Figure II.34 : Structure de bande du Fluorure CsFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LDA, GGA approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	135

Figure II.35 : Structure de bande du Fluorure NaFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LDA, GGA approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	135
.....	
Figure II.36 : Structure de bande du Fluorure RbFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LDA, GGA approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	136
.....	
Figure II.37 : Structure de bande du Fluorure KFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LDA, GGA approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	136
.....	
Figure II.38 : Structure de bande du Fluorure KCoF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LDA, GGA approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	137
.....	
Figure II.39 : Structure de bande du Fluorure KNiF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LDA, GGA approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	137
.....	
Figure II.40 : Structure de bande du Fluorure TiFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LDA, GGA approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	138
.....	
Figure II.41 : Structure de bande du Fluorure TlFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LDA, GGA approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	138
.....	
Figure II.42 : Structure de bande du Fluorure CsFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	139
.....	
Figure II.43 : Structure de bande du Fluorure NaFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	140
.....	
Figure II.44 : Structure de bande du Fluorure RbFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	141
.....	
Figure II.45 : Structure de bande du Fluorure KFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	142
.....	
Figure II.46 : Structure de bande du Fluorure KCoF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	143
.....	
Figure II.47 : Structure de bande du Fluorure KNiF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	144
.....	
Figure II.48 : Structure de bande du Fluorure TiFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	145
.....	
Figure II.49 : Structure de bande du Fluorure TlFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	146
.....	
Figure II.50 : Structure de bande du Fluorure CsFeF_3 dans la phase hexagonale (4H) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	147

Figure II.51 : Structure de bande du Fluorure NaFeF_3 dans la phase hexagonale (4H) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	148
Figure II.52 : Structure de bande du Fluorure RbFeF_3 dans la phase hexagonale (4H) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	149
Figure II.53: Structure de bande du Fluorure KFeF_3 dans la phase hexagonale (4H) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	150
Figure II.54 : Structure de bande du Fluorure KCoF_3 dans la phase hexagonale (4H) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	151
Figure II.55 : Structure de bande du Fluorure KNiF_3 dans la phase hexagonale (4H) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	152
Figure II.56 : Structure de bande du Fluorure TiFeF_3 dans la phase hexagonale (4H) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	153
Figure II.57: Structure de bande du Fluorure CsFeF_3 dans la phase orthorhombique (Pnma) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	154
Figure II.58: Structure de bande du Fluorure NaFeF_3 dans la phase orthorhombique (Pnma) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	155
Figure II.59: Structure de bande du Fluorure RbFeF_3 dans la phase orthorhombique (Pnma) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	156
Figure II.60: Structure de bande du Fluorure CsFeF_3 dans la phase orthorhombique (Pbnm) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	157
Figure II.61: Structure de bande du Fluorure NaFeF_3 dans la phase orthorhombique (Pbnm) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	158
Figure II.62: Structure de bande du Fluorure RbFeF_3 dans la phase orthorhombique (Pbnm) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn)	159
Figure.II.63: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite CsFeF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	162
Figure.II.64 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite NaFeF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	162
Figure.II.65 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite RbFeF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	163
Figure.II.66: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KFeF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	163
Figure.II.67 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KNiF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	164
Figure.II.68: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KCoF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	164

Figure.II.69 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite TiFeF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	165
Figure.II.70 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite TiFeF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	165
Figure.II.71 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite CsFeF_3 Ferromagnétique (FM) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn	166
Figure.II.72 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite NaFeF_3 Ferromagnétique (FM) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn	166
Figure.II.73 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite RbFeF_3 Ferromagnétique (FM) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn	167
Figure.II.74 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KFeF_3 Ferromagnétique (FM) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn	167
Figure.II.75 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KNiF_3 Ferromagnétique (FM) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn	168
Figure.II.76 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KCoF_3 Ferromagnétique (FM) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn	168
Figure.II.77 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite TiFeF_3 Ferromagnétique (FM) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn	169
Figure.II.78 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite TiFeF_3 Ferromagnétique (FM) dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn	169
Figure.II.79 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite CsFeF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase hexagonale (4H) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	170
Figure.II.80 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite NaFeF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase hexagonale (4H) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	170
Figure.II.81 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite RbFeF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase hexagonale (4H) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	171
Figure.II.82 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KFeF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase hexagonale (4H) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	171
Figure.II.83 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KCoF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase hexagonale (4H) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	172
Figure.II.84 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KNiF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase hexagonale (4H) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	172
Figure.II.85 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite TiFeF_3 non-ferromagnétique (NF) dans la phase hexagonale (4H) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ	173
Figure.II.86 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite CsFeF_3 ferromagnétique (FM) dans la phase hexagonale (4H) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn	174
Figure.II.87 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite NaFeF_3 ferromagnétique (FM) dans la phase hexagonale (4H) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn	174

Figure.II.88: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite RbFeF₃ ferromagnétique (FM) dans la phase hexagonale (4H) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn	175
Figure.II.89: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KFeF₃ ferromagnétique (FM) dans la phase hexagonale (4H) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn	175
Figure.II.90: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KCoF₃ ferromagnétique (FM) dans la phase hexagonale (4H) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn	176
Figure.II.91: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KNiF₃ ferromagnétique (FM) dans la phase hexagonale (4H) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn	176
Figure.II.92: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite TiFeF₃ ferromagnétique (FM) dans la phase hexagonale (4H) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn	177
Figure.II.93: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite CsFeF₃ ferromagnétique (FM) dans la phase orthorhombique (Pnma) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn	177
Figure.II.94: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite NaFeF₃ ferromagnétique (FM) dans la phase orthorhombique (Pnma) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn	178
Figure.II.95: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite RbFeF₃ ferromagnétique (FM) dans la phase orthorhombique (Pnma) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn	178
Figure II.96 : Densité de charge du Fluoro-perovskite CsFeF₃ dans la phase cubique en utilisant différentes approximations LDA, GGA pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).....	180
Figure II.97 : Densité de charge du Fluoro-perovskite NaFeF₃ dans la phase cubique en utilisant différentes approximations LDA, GGA pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).....	180
Figure II.98 : Densité de charge du Fluoro-perovskite RbFeF₃ dans la phase cubique en utilisant différentes LDA, GGA approximations pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).....	181
Figure II.99 : Densité de charge du Fluoro-perovskite KFeF₃ dans la phase cubique en utilisant différentes approximations LDA, GGA pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).....	181
Figure I.100: Densité de charge du Fluoro-perovskite KCoF₃ dans la phase cubique en utilisant différentes approximations LDA, GGA pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).....	182
Figure II.101: Densité de charge du Fluoro-perovskite KNiF₃ dans la phase cubique en utilisant différentes approximations LDA, GGA pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).....	182
Figure 102: Densité de charge du Fluoro-perovskite TiFeF₃ dans la phase cubique en utilisant différentes approximations LDA, GGA pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).....	183
Figure II.103 : Densité de charge du Fluoro-perovskite TiFeF₃ dans la phase cubique en utilisant différentes approximations LDA, GGA pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).....	183

Figure II.104 : Densité de charge du Fluoro-perovskite CsFeF_3 dans la phase cubique en utilisant différentes approximations LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	184
Figure II.105 : Densité de charge du Fluoro-perovskite NaFeF_3 dans la phase cubique en utilisant différentes approximations LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	185
Figure II.106 : Densité de charge du Fluoro-perovskite RbFeF_3 dans la phase cubique en utilisant différentes approximations LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	186
Figure II.107 : Densité de charge du Fluoro-perovskite KFeF_3 dans la phase cubique en utilisant différentes approximations LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	187
Figure II.108 : Densité de charge du Fluoro-perovskite KCoF_3 dans la phase cubique en utilisant différentes approximations LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	188
Figure II.109 : Densité de charge du Fluoro-perovskite KNiF_3 dans la phase cubique en utilisant différentes approximations LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	189
Figure II.110 : Densité de charge du Fluoro-perovskite TiFeF_3 dans la phase cubique en utilisant différentes approximations LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	190
Figure II.111 : Densité de charge du Fluoro-perovskite TlFeF_3 dans la phase cubique en utilisant différentes approximations GGA, GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	191
Figure II.112: Densité de charge du Fluoro-perovskite CsFeF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant deux approximations LDA et GGA pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	192
Figure II.113: Densité de charge du Fluoro-perovskite NaFeF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant deux approximations LDA et GGA pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	192
Figure II.114: Densité de charge du Fluoro-perovskite RbFeF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant deux approximations LDA et GGA pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	193
Figure II.115: Densité de charge du Fluoro-perovskite KFeF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant deux approximations LDA et GGA pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	193
Figure II.116: Densité de charge du Fluoro-perovskite KCoF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant deux approximations LDA et GGA pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	194
Figure II.117: Densité de charge du Fluoro-perovskite KNiF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant deux approximations LDA et GGA pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	194
Figure II.118: Densité de charge du Fluoro-perovskite TiFeF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant deux approximations LDA et GGA pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF)	195
Figure II.119: Densité de charge du Fluoro-perovskite CsFeF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration	195

Ferromagnétique (FM)	
Figure II.120: Densité de charge du Fluoro-perovskite NaFeF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	196
Figure II.121: Densité de charge du Fluoro-perovskite RbFeF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	196
Figure II.122: Densité de charge du Fluoro-perovskite KFeF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	197
Figure II.123: Densité de charge du Fluoro-perovskite KCoF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	197
Figure II.124: Densité de charge du Fluoro-perovskite KNiF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	198
Figure II.125: Densité de charge du Fluoro-perovskite TiFeF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	198
Figure II.126: Densité de charge du Fluoro-perovskite CsFeF_3 dans la phase Orthorombique- Pnma en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	199
Figure II.127: Densité de charge du Fluoro-perovskite NaFeF_3 dans la phase Orthorombique- Pnma en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	199
Figure II.128: Densité de charge du Fluoro-perovskite RbFeF_3 dans la phase Orthorombique- Pnma en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	200
Figure II.129: Densité de charge du Fluoro-perovskite CsFeF_3 dans la phase Orthorombique- Pbnm en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	201
Figure II.130: Densité de charge du Fluoro-perovskite NaFeF_3 dans la phase Orthorombique- Pbnm en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	201
Figure II.131: Densité de charge du Fluoro-perovskite RbFeF_3 dans la phase Orthorombique- Pbnm en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM)	202

PARTIE II

CHAPITRE II : Résultats et discussions

- Tableau II.1** : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume (V) en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B' pour le Fluorure CsFeF₃.....82
- Tableau II.2** : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume (V) en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B' pour le fluorure NaFeF₃.....82
- Tableau II.3** : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume (V) en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B' pour le Fluorure RbFeF₃.....83
- Tableau II.4** : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume (V) en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B' pour le Fluorure KFeF₃.....84
- Tableau II.5** : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume (V) en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B' pour le Fluorure KCoF₃.....85
- Tableau II.6** : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume (V) en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B' pour le Fluorure KNiF₃.....86
- Tableau II.7** : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume (V) en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B' pour le fluorure TiFeF₃.....87
- Tableau II.8** : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume (V) en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B' pour le fluorure TlFeF₃.....87
- Tableau II.9** : les paramètres d'équilibre de la structure Hexagonale-4H (**P63/mmc**) : (a_0 et c en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B' pour le fluorure CsFeF₃.....88
- Tableau II.10** : les paramètres d'équilibre de la structure Hexagonale-4H (**P63/mmc**) : (a_0 et c en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B' pour le fluorure NaFeF₃.....88
- Tableau II.11** : les paramètres d'équilibre de la structure Hexagonale-4H (**P63/mmc**) : (a_0 et c en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B' pour le fluorure RbFeF₃.....89
- Tableau II.12** : les paramètres d'équilibre de la structure Hexagonale-4H (**P63/mmc**) : (a_0 et c en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B' pour le fluorure KFeF₃.....89
- Tableau II.13** : les paramètres d'équilibre de la structure Hexagonale-4H (**P63/mmc**) : (a_0 et c en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B' pour le fluorure KCoF₃.....90
- Tableau II.14** : les paramètres d'équilibre de la structure Hexagonale-4H (**P63/mmc**) : (a_0 et c en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B' pour le fluorure KNiF₃.....90

Tableau II.15 : les paramètres d'équilibre de la structure Hexagonale-4H (**P63/mmc**) : (**a₀** et **c** en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en GPa et sa dérivée **B'** pour le fluorure **TiFeF₃**.....91

Tableau II.16 : les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pnma**) : (**a₀**, **b** et **c** en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en GPa et sa dérivée **B'** pour le Fluorure **CsFeF₃**.....91

Tableau II.17 : les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pnma**) : (**a₀**, **b** et **c** en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en GPa et sa dérivée **B'** pour le fluorure **NaFeF₃**.....92

Tableau II.18 : Les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pnma**) : (**a₀**, **b** et **c** en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en GPa et sa dérivée **B'** pour le Fluorure **RbFeF₃**.....92

Tableau II.19 : Les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pnma**) : (**a₀**, **b** et **c** en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en GPa et sa dérivée **B'** pour le Fluorure **KFeF₃**.....93

Tableau II.20 : Les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pnma**) : (**a₀**, **b** et **c** en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en GPa et sa dérivée **B'** pour le Fluorure **KCoF₃**.....93

Tableau II.21 : Les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pnma**) : (**a₀**, **b** et **c** en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en GPa et sa dérivée **B'** pour le Fluorure **KNiF₃**.....94

Tableau II.22 : Les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pnma**) : (**a₀**, **b** et **c** en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en GPa et sa dérivée **B'** pour le Fluorure **TiFeF₃**.....94

Tableau II.23 : les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pbnm**) : (**a₀**, **b** et **c** en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en GPa et sa dérivée **B'** pour le fluorure **CsFeF₃**, **NaFeF₃**, et **RbFeF₃**.....95

Tableau II.24 : Les valeurs calculées à l'aide de (**LSDA**, **LSDA+U**, **WC-GGA**, **PBE-GGA**, **PBEsol-GGA** et **GGA+U**) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en **μ_A**, **μ_B**, **μ_F**, **μ** interstitiel et **μ_{Cell}** pour la structure **Cubique (Pm-3m)** du Fluorure **CsFeF₃**.....124

Tableau II.25 : Les valeurs calculées à l'aide de (**LSDA**, **LSDA+U**, **WC-GGA**, **PBE-GGA**, **PBEsol-GGA** et **GGA+U**) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en **μ_A**, **μ_B**, **μ_F**, **μ** interstitiel et **μ_{Cell}** pour la structure **Cubique (Pm-3m)** du Fluorure **NaFeF₃**.....125

Tableau II.26 : Les valeurs calculées à l'aide de (**LSDA**, **LSDA+U**, **WC-GGA**, **PBE-GGA**, **PBEsol-GGA** et **GGA+U**) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en **μ_A**, **μ_B**, **μ_F**, **μ** interstitiel et **μ_{Cell}** pour la structure **Cubique (Pm-3m)** du Fluorure **RbFeF₃**.....125

Tableau II.27 : Les valeurs calculées à l'aide de (**LSDA**, **LSDA+U**, **WC-GGA**, **PBE-GGA**, **PBEsol-GGA** et **GGA+U**) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en **μ_A**, **μ_B**, **μ_F**, **μ** interstitiel et **μ_{Cell}** pour la structure **Cubique (Pm-3m)** du Fluorure **KFeF₃**.....126

Tableau II.28 : Les valeurs calculées à l'aide de (**LSDA**, **LSDA+U**, **WC-GGA**, **PBE-GGA**, **PBEsol-GGA** et **GGA+U**) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels

en μ_A , μ_B , μ_F , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure **Cubique (Pm-3m)** du **Fluorure KCoF₃**.....126

Tableau II.29 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_F , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure **Cubique (Pm-3m)** du **Fluorure KNiF₃**.....126

Tableau II.30 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_F , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure **Cubique (Pm-3m)** du **Fluorure TiFeF₃**.....127

Tableau II.31 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_F , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure **Cubique (Pm-3m)** du **Fluorure TlFeF₃**.....127

Tableau II.32 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_{A1} , μ_{A2} , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure **Hexagonale- 4H (P63/mmc)** du **Fluorure CsFeF₃**.....127

Tableau II.33 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_{A1} , μ_{A2} , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure **Hexagonale- 4H(P63/mmc)** du **Fluorure NaFeF₃**.....128

Tableau II.34 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_{A1} , μ_{A2} , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure **Hexagonale- 4H(P63/mmc)** du **Fluorure RbFeF₃**.....128

Tableau II.35 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_{A1} , μ_{A2} , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure **Hexagonale- 4H(P63/mmc)** du **Fluorure KFeF₃**.....128

Tableau II.36 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_{A1} , μ_{A2} , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure **Hexagonale- 4H(P63/mmc)** du **Fluorure KCoF₃**.....129

Tableau II.37 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_{A1} , μ_{A2} , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure **Hexagonale- 4H(P63/mmc)** du **Fluorure KNiF₃**.....129

Tableau II.38 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_{A1} , μ_{A2} , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure **Hexagonale- 4H(P63/mmc)** du **Fluorure TiFeF₃**.....129

Tableau II.39 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure **Orthorhombique (Pnma)** du **Fluorure CsFeF₃**.....130

Tableau II.40 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure **Orthorhombique (Pnma)** du **Fluorure NaFeF₃**.....130

Tableau II.41 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE-GGA, PBEsol – GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pnma) du **Fluorure RbFeF₃**.....130

Tableau II.42 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE-GGA, PBEsol – GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pnma) du **Fluorure KFeF₃**.....131

Tableau II.43 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE-GGA, PBEsol – GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pnma) du **Fluorure KCoF₃**.....131

Tableau II.44 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE-GGA, PBEsol – GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pnma) du **Fluorure KNiF₃**.....131

Tableau II.45 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE-GGA, PBEsol – GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pnma) du **Fluorure TiFeF₃**.....132

Tableau II.46 : Les valeurs calculées à l'aide de (PBE-GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pbnm) du **Fluorure CsFeF₃**.....132

Tableau II.47 : Les valeurs calculées à l'aide de (PBE-GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel μ_{Cell} et la polarisation de spin pour la structure Orthorhombique (Pbnm) du **Fluorure NaFeF₃**.....132

Tableau II.48 : Les valeurs calculées à l'aide de (PBE-GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pbnm) du **Fluorure RbFeF₃**.....132



INTRODUCTION GENERALE





Introduction

Générale



La physique du solide a connu au cours des dernières décennies un essor impressionnant. Cela est dû principalement à plusieurs facteurs : La science qui a fait de grands pas pour devenir ce qu'elle est aujourd'hui, les nouvelles techniques de calcul [1-5] qui ont permis l'obtention d'une meilleure qualité, ainsi que la rapidité grâce au formidable progrès de l'outil informatique et des simulations numériques [6-12]. Tout cela a facilité la tâche à la recherche scientifique, spécialement le domaine de la physique de la matière condensée [13-15] qui permet jour en jour la découverte de nouveaux matériaux avec de nouvelles propriétés physiques, chimiques, mécaniques, électroniques, optiques, ect.... Très spécifiques [16-20]. En effet, ces matériaux sont à l'origine de la percée de nombreuses technologies modernes.

Ce changement radical de la science physique a permis une bonne exploitation des matériaux solides, une bonne compréhension de leurs comportements à l'échelle microscopique ou même à l'échelle Nano [21-23] beaucoup plus que l'échelle macroscopique. Car, l'étude des interactions électroniques est toujours présente sur la base de l'étude théorique des lois fondamentales de la mécanique et l'électromagnétique (Utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) à titre d'exemple) [24-30]. Il est bien connu que la résolution des équations classiques liées à ces lois est cependant très complexe, parfois même impossible. La raison pour laquelle la physique de la matière condensée a connu plusieurs années une période de stagnation. Elle est restée empirique très longtemps où les paramètres microscopiques étaient ajustés sur les observations expérimentales [31-35].

La modélisation et la simulation numérique [36-41] ont ouvert de nouvelles opportunités à cette nouvelle recherche, ou cette nouvelle science avec ses nouvelles bases. Plusieurs chercheurs ont investi dans l'inconnu, ils ont traité de nouveaux matériaux sans avoir a priori les données expérimentales, sans ajuster leurs paramètres en terme expérimental. C'est une nouvelle exploitation du système spintronique [42-45] avec des progrès substantiels qui ont permis la fabrication des matériaux qui n'existent pas dans la nature avec de nouvelles propriétés, faisant ainsi la naissance de la prédiction des matériaux solides que ce soit : prédire un nouveau matériau non connu, ou prédire de nouvelles propriétés d'un matériau déjà étudié. Ces nouvelles techniques de calcul sont basées en général sur des méthodes **Ab-initio** [46-50] qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques optique, thermique ou magnétiques des systèmes les plus complexes.

Les méthodes **Ab-initio** ou de **Premier Principe** qui font le sujet de notre thèse sont basées sur les méthodes fonctionnelles de la densité (**DFT**), qui est basée elle-même sur une description thématique de la fonction d'onde (avec un seul déterminant de **Slater**) ou l'échange est traité exactement mais les effets de corrélation sont ignorés par définition. Elle traite les effets d'échange et de corrélation approximativement. Cette introduction permet désormais de régler les équations qui étaient sans solution. Le problème de **N** électrons en interactions est simplifié en un système d'équations à un seul électron appelées équations de **kohn-sham** [51-55]. Dans ce cadre plusieurs méthodes ont été développées, dans ce travail nous allons investir la plus connue et la plus utilisée dans un calcul **Ab-Initio**, il s'agit bien de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) avec un potentiel total (**FP**) qui est implémentée dans le code **Wien2K**. Cette méthode est la plus exacte et la plus efficace.

Les matériaux pérovskites de la forme **ABX₃** [56-60] ont souligné un intérêt particulier dans la recherche contemporaine des matériaux solides. Les matériaux pérovskites Fluorures **ABF₃** [61-70] qui dérivent de cette famille eux aussi ont prouvé leur importance récemment.

Cet intérêt est dû spécialement à leurs propriétés physiques spécifiques car on les retrouve dans différents domaines de recherche. Leur application technologique a envahi l'électronique moderne ainsi que le domaine magnétique donnant naissance à un domaine plus important qui est la spintronique (Electro-Magnétique). Ce dernier a permis l'exploitation d'une variété de propriétés électroniques et magnétiques en parallèle selon leur grille cristalline choisies au paravent précisément.

Notre travail est développé en deux parties principales :

La première partie illustre la recherche bibliographique faite tout au long de ce parcours. Elle contient deux chapitres : Le premier est une vision générale sur « **Le calcul Ab-Initio** » qui est le thème de cette recherche. Le deuxième chapitre est une étude approfondie sur « **Les matériaux pérovskites Fluorure ABF₃** » ou bien dit les « **matériaux Fluoro-pérovskite** » dans un concept de découverte de nouvelles informations, de nouvelles recherches, de nouvelles propriétés en tenant compte de décrire clairement notre investissement qui est l'étude magnétique, où nous avons eu l'opportunité de bien décrire le comportement magnétique de huit matériaux pérovskites Fluorures de la forme **ABF₃**.

La deuxième partie représente aussi deux chapitres. Le premier représente la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de la structure électronique et les propriétés magnétiques des Fluorures **ABF₃**. C'est un aperçu sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) vis-à-vis de la (**DFT+U**) où la correction de l'Hamiltonian **U-Hubbard** joue le rôle le plus important, et aux différentes approximations introduites lors du calcul. On s'est intéressé à employer différentes approximations dans un concept comparatif, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (**L(S)DA**), (**L(S)DA+U**), l'approximation du gradient généralisé et ces différentes formes (**GGA**), (**GGA+U**), (**WC-GGA**), (**PBE-GGA**), (**PBEsol-GGA**) et le potentiel de **Becke-Johnson modifié (TB-GGA-MBJ)** sous le contexte de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**). Et en dernier chapitre nous avons illustré les étapes de notre travail et les résultats obtenus.

Nous avons calculé les matériaux pérovskites Fluorures de la forme (**ABF₃**). Différentes structures cristallines ont été utilisées selon la nature du Fluorure lui-même. L'étude a englobé huit Fluorures **CsFeF₃**, **NaFeF₃**, **RbFeF₃**, **KCoF₃**, **KNiF₃**, **KFeF₃**, **TiFeF₃**, et **TlFeF₃**. Nous avons étudié en premier lieu les propriétés structurales à l'aide de l'optimisation de leurs paramètres de maille, ensuite les propriétés électroniques (La structure de bande, les densités d'états totales (**TDOS**) et partielles (**PDOS**) et enfin la densité de charge). Le but de cette étude est de donner une bonne interprétation des résultats obtenus ainsi qu'une bonne compréhension de leurs interactions et leur système (Effet de spin, Interactions et Echanges interatomiques, La stabilité cristalline, et le comportement magnétique). Pour cela l'étude des propriétés magnétiques était indispensable, elle nous a permis l'étude des moments magnétiques de chaque matériau et pour chaque structure cristalline investie. Nous avons étudié la structure cubique avec le groupe d'espace (**Pm-3m**), et la structure hexagonale-**4H** avec le groupe d'espace (**P6/mmc**) pour les huit Fluorures et avec différentes approximations, tandis que nous avons utilisé les deux structures orthorhombiques respectivement avec les deux groupes d'espace (**Pnma**) et (**Pbnm**) seulement pour les trois matériaux **CsFeF₃**, **NaFeF₃**, et **RbFeF₃**. Finalement, nous avons achevé notre travail par une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus de cette thèse.

REFERENCES

- [1] : R. I. Eglitis, S. Piskunov, Computational Condensed Matter, **7**, 1 (2016).
- [2] : R. I. Eglitis, International Journal of Modern Physics **B 28**, 1430009 , (2014).
- [3] : doardo Mosconi, Jon M. Azpiroz, and Filippo De Angelis, Chem. Mater. **27**, 4885, (2015).
- [4] : Sabine Körbel, Miguel A. L. Marques and Silvana Botti, J. Mater. Chem. **C4**, 3157, (2016).
- [5] : Jean-Luc Fattebert, Marco Buongiorno Nardelli, Journal of chemical theory and computational, **11**, 12, (2015).
- [6] : Jun Zhao, Songshan Yuan, Wei Li, Yuqiang Ji, Kai Liu, Journal of Petroleum Science and Engineering, **176**, 132, (2019).
- [7] : Han, Xu, Liu, Jie, Numerical Simulation-based Design, Science Press, Beijing and Springer Nature Singapore Pte Ltd, (2020).
- [8] : Edwin C. Kan, Zhiping Yu and Robert W. Dutton, Datong Chen, Umberto Ravallio, Semiconductor Device Simulation, **3**, 211, (1995).
- [9] : Numerical Simulation of Physical and Engineering Processes, Intech (2011).
- [10] : Guillaume Dubois, La Simulation Numérique Enjeux et bonnes pratiques pour l'industrie, Dunod, (2016).
- [11] : Mariya G.Ganchenkova, Irina A.Supryadkina, Karine K.Abgaryan, Dmitriy I.Bazhanov, Ilya V.Mutigullin, Vladimir A.Borodin, Modern Electronic Materials, **1**, 103, (2015).
- [12] : François Gygi^{ab}Giulia Galli, Materialstoday, **8**, 26, (2005).
- [13] : Jacky Even, Laurent Pedesseau, Claudine Katan, Mikaël Kepenekian, Jean-Sébastien Lauret, Daniel Saponi, Emmanuelle Deleporte, J. Phys. Chem. **C119**, 10161, (2015).
- [14] : Thomas Wolfram , Sinasi Ellialtioglu, Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites (2006).
- [15] : Yağmur Aksu Korkmaz, Ceyhun Bulutay, and Cem Sevik, Physica B: Condensed Matter **584**, 411959, (2020).
- [16] : Muhammad Asif, Mubashar Nadeem, Muhammad Imran, Sajjad Ahmad, Sara Musaddiq, Waseem Abbas, Zaheer Abbas Gilani, Muhammad Kashif Sharif, Muhammad Farooq Warsi, Muhammad Azhar Khan, Physica B: Condensed Matter, **552**, 11, (2019).
- [17] : Muhammad Rizwan, Adnan Ali, Zahid Usman, N.R. Khalid, H.B. Jin, C.B. Cao, Physica B: Condensed Matter, **552**, 52, (2019).
- [18] : M. E. Lines, A. M. Glass: Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Clarendon, Oxford 1977)
- [19] : M. Dawber, K. M. Rabe, J. F. Scott: Physics of thin film ferroelectric oxides, Rev. Mod. Phys. **77**, 1083 (2005).
- [20] : C. H. Ahn, K. M. Rabe, J.-M. Triscone: Ferroelectricity at the nanoscale: Local polarization in oxide thin films and heterostructures, Science **303**, 488 (2004)
- [21] : Michel Wautelet et coll., Les Nanotechnologies, 3e édition Dunod, Paris, (2006), pour la nouvelle édition (2014) ISBN 978-2-10-070609-9.
- [22] : Nada M. Čitaković, Military Technical Courier, **67**, 159 ,(2019).
- [23] : Juh Tzeng Lue, Physical Properties of Nanomaterials, **X**, 1, (2007).
- [24] : Philip J. Hasnip , Keith Refson , Matt I. J. Probert , Jonathan R. Yates , Stewart J. Clark and Chris J. Pickard, **372**, 1471, (2014).
- [25] : Karlheinz Schwarz, Journal of Solid State Chemistry, **176**, 319, (2003).

- [26] : Karlheinz Schwarz, Peter Blaha, DFT Calculations for Real Solids, Handbook of Solid State Chemistry, (2017).
- [27] : E. Pavarini, E. Koch, Dieter Vollhardt, and Alexander Lichtenstein, The LDA+DMFT approach to strongly correlated materials Modeling and Simulation **1**, (2011).
- [28] : John P. Perdew, Supplement: Proceedings of the International Symposium on Quantum Biology and Quantum Pharmacology, **28**, 497, (1985).
- [29] : Aron J. Cohen,*Paula Mori-Sánchez*, and Weitao Yang, Chem. Rev., **112**, 289, (2012).
- [30] : Alhamami, M., Doan, H., and Chen, C.-H. *Materials (Basel)* **7**, 3198, (2014).
- [31] : Ghanshyam Pilania, P. V. Balachandran, J. E. Gubernatis, Turab Lookman, Acta Crystallographica Section B, (2015).
- [32] : D.S.L. Pontes, W.B. Bastos, A.J. Chiquito, E. Longo, F.M. Pontes, Journal of Alloys and Compounds **702**, 327, (2017).
- [33] : Peng Zuo, Synthesis, structural and physical studies of doubly ordered perovskite NaLnCoWO_6 : pursuing new multiferroics based on hybrid improper ferroelectricity (2018).
- [34] : H. Wang, J. Wen, D.J. Miller, Q. Zhou, M. Chen, H.N. Lee, K.M. Rabe, X. Wu, Phys. Rev. **X 8**, 011027, (2016).
- [35] : C. He, Z.-J. Ma, B.-Z. Sun, R.-J. Sa, K. Wu, J. Alloys Compd. **623**, 393, (2015).
- [36] : R.E. Cohen, Nature, **358**, 136 (1992).
- [37] : S. Lazaro, E. Longo, J.R. Sambrano, A. Beltran, Surf. Sci. **552**, 149, (2004).
- [38] : Y. Xu Wang, M. Arai, T. Sasaki, C.L. Wang, W.L. Zhong, Surf. Sci. **585**, 75, (2005).
- [39] : Sean M. Babiniec, Eric N. Coker, Andrea Ambrosini, and James E. Miller, AIP Conference Proceedings **1734**, 050006, (2016).
- [40] : D. de Ligny and P. Richet, Physical Review **B 53**, 3013, (1996).
- [41] : D. Lee, H. Lu, Y. Gu, S.-Y. Choi, S.-D. Li, S. Ryu, T.R. Paudel, K. Song, E. Mikheev, S. Lee, S. Stemmer, D.A. Tenne, S.H. Oh, E.Y. Tsymbal, X. Wu, L.-Q. Chen, A. Gruverman, C.B. Eom, Science, **349**, 1314, (2015).
- [42] : Jiwuer Jilili, Manganites in Perovskite Superlattices: Structural and Electronic Properties (2016).
- [43] : J.-H. Kim, S. Khartsev, A.M. Grishin, Epitaxial colossal magnetoresistive $\text{La}_{0.67}(\text{Sr}, \text{Ca})_{0.33}\text{MnO}_3$ films on Si, Applied physics letters, **82**, 4295, (2003).
- [44] : S.T. Hsu, T. Li, F. Zhang, W. Pan, W.-W. Zhuang, D.R. Evans, M. Tajiri, Buffered-layer memory cell, in, Google Patents, (2006).
- [45] : H. Lu, G. Yang, Z. Chen, S. Dai, Y. Zhou, K. Jin, B. Cheng, M. He, L. Liu, H. Guo, Positive colossal magnetoresistance in a multilayer p-n heterostructure of Sr-doped LaMnO_3 and Nb-doped SrTiO_3 , work, **15**, 16, (2004).
- [46] : Hlinka, P. Ondrejovic, M. Kempa, E. Borissenko, M. Krisch, X. Long, Z.G. Ye, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. **83**, 140101, (2011).
- [47] : C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. **B 37**, 785, (1988).
- [48] : A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648, (1993).
- [49] : R.I. Eglitis and A.I. Popov, International Scientific and Practical Conference "Electronics and Information Technologies" **B1**, (2018).
- [50] : Roberts Eglitis, Anatoli Popov, Journal of Nano and Electronic Physics, **11**, 1001, (2019).
- [51] : Fabio Finocchi, Density Functional Theory for Beginners Basic Principles and Practical Approaches, (2011).
- [52] : Varun Kapoor, Michael Ruggenthaler, D. Bauer, Physical Review, **A 87**, 4, (2013).
- [53] : John M. Wills, Mebarek Alouani, Per Andersson, Anna Delin, Olle Eriksson, Oleksiy Grechnev, Full-Potential Electronic Structure Method **167**, 7, (2010).
- [54] : Nektarios N. Lathiotakis, Nicole Helbig, Angel Rubio, and Nikitas I. Gidopoulos, Phys. Rev. **A 90**, 032511, (2014).
- [55] : M. Freyss, Density functional theory , NEA/NSC/ **R5**, (2015).

- [56] : Simon A T Redfern, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 8267, (1996).
- [57] : Kittel C *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley 1971).
- [58] : A.S. Bhalla, R. Guo and R. Roy, *Mat. Res. Innovat.* **4**, 3, (2000).
- [59] : A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Science publications (1995).
- [60] : For structural details of the discussed perovskites we refer to the Inorganic Crystallographic structure database (ICSD), (2005).
- [61] : A. S. Verma, Vijay K Jindal, *Journal of Alloys and Compounds* **485**, 514, (2009).
- [62] : N. L. Allan, M. J. Dayer, D. T. Kulp, and W. C. Mackrodt, *J., Mater. Chem.* **1**, 1035 (1991).
- [63] : Osamu Fukunaga, and Taketoshi Fujita, *Journal of Solid State Chemistry*, **8**, 331 (1973).
- [64] : David P. Dobson, Simon A. Hunt, Alexander Lindsay-Scott, and Ian G. Wood, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **189**, 171, (2011).
- [65] : Li-Li Li, Shao-Yi Wu, and Min-Quan Kuang, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **79**, 82, (2011).
- [66] : John M. Winfield, *Fluorine Chemistry at the Millennium*, 539, (2000).
- [67] : J. L. Sommerdijk, A. Bril, *Journal of Luminescence*, **11**, 363, (1976).
- [68] : R. Leckebusch, *Journal of Crystal Growth*, **23**, 74, (1974).
- [69] : M. W. Shafer, *Materials Research Bulletin*, **4**, 905, (1969).
- [70] : Sandra Dimitrovska-Lazova, Slobotka Aleksavska, Igor Kuzmanovski, *Central European Journal of Chemistry*, **3**, 198, (2005).



PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

■ **CHAPITRE 1 : LE CALCUL AB-INITIO**

■ **CHAPITRE 2 : LES MATERIAUX PEROVSKITES FLUORURES ABF₃**

■ **REFERENCES BIBLIORAPHIQUES**





Partie I

◊ **Chapitre 1** ◊

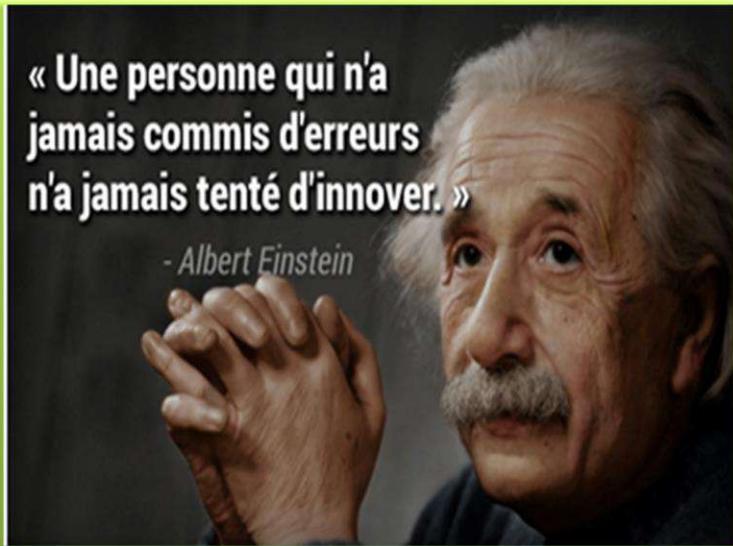
Le calcul Ab-Initio





**« Une personne qui n'a
jamais commis d'erreurs
n'a jamais tenté d'innover. »**

- Albert Einstein



*Une personne qui n'a jamais commis
d'erreurs n'a jamais tenté d'innover*

Une personne qui n'a jamais commis d'erreurs n'a jamais tenté d'innover



I.1.Introduction :

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques [1-4]. Elles se présentent comme étant un outil très efficace pour la modélisation des systèmes naturels en physique, chimie, biologie, mais aussi des systèmes humains en économie et en science sociale. Elles offrent un aperçu de développement des systèmes trop complexes, elles servent à simuler, et à prédire à l'aide de simples formules mathématiques. Elles servent à déterminer les valeurs numériques des paramètres en traitant une infinité de valeurs avec des équations très compliquées [5-10], donc le nombre d'opérations nécessaires devient alors abordable pour un ordinateur qui fera l'action de simuler sans avoir des connaissances auparavant.

Les simulations numériques peuvent prendre des formes diverses et présenter des propriétés extrêmement variées [11-15]. Dans le cas de la physique de la matière condensée [16-20], l'étude de ces propriétés revient à décrire le comportement d'un ensemble d'électrons et de noyaux en interaction [21-23] et à essayer de comprendre leurs structures cristallines (arrangement des atomes) [24-29] et la manière dont ils peuvent interagir entre eux. Aujourd'hui les simulations empiriques [30-33] explorent les propriétés physiques d'une manière plus fiable et plus exacte.

I.2.a. Les calculs Ab-initio :

Elles se basent principalement sur des lois fondamentales de la mécanique quantique [34-39], de l'électromagnétisme [40-42] et de la physique statistique [43-44]. Ce qui permet d'établir un lien entre la structure à l'échelle atomique (ou même à l'échelle Nano) [45-46] d'une part et les propriétés macroscopiques d'autre part [47-49]. Ce qui donne naissance à des procédures numériques appelées des **méthodes de premiers principes (First-principles study) ou techniques Ab-initio** [50-58]. Les études théoriques à base de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) [59-60] connues il y'a très longtemps dites aussi les méthodes ab-initio et les méthodes empiriques ont connues récemment un développement considérable et très important dans le but de reproduire et comprendre la formation des structures compliquées de la matière condensée [61-62] avec des mesures nouvelles beaucoup plus performantes.

Calculer en utilisant un calcul **Ab-Initio** ou bien dit du premier principe les propriétés physiques (Diélectrique, Piézoélectrique, Electrique, structurales, thermiques, mécanique, élastiques, électroniques, optiques, magnétiques, Ferromagnétiques, Ferrimagnétiques, Antiferromagnétiques ect...[63-65] d'un matériau quelques soit, et quelques soit sa structure cristalline consiste à observer ou de prévoir des comportements inattendus, ce qui parfois suggère des expériences et fait donc progresser la connaissance de la physique. Ce genre de calcul donne une nouvelle prise sur le réel (Des structures inconnues, des comportements inconnus, des échelles non investies (**Nano**)). Le calcul **Ab-Initio** consiste donc à reproduire par le calcul le fonctionnement d'un système préalablement décrit par des modèles. Ces modèles s'expriment à travers d'équations mathématiques.

I.2.b. Exploitation de la matière condensée à l'aide du calcul Ab-initio :

Aujourd'hui, il est possible d'affronter plusieurs domaines et de calculer à l'aide des principes **Ab-initio (Calcul du Premier Principe)** avec des précisions croissantes et de traiter des systèmes de plus en plus larges avec des N grandeurs à la fois ce qui était une tâche périlleuse auparavant. Les méthodes **Ab-initio** ont ouvert de nouvelles issues, aussi une large voie devant les chercheurs scientifiques pour pouvoir explorer diverses grandeurs physiques de plusieurs matériaux mis en question. Le calcul **Ab-Initio** a permis de bien simuler, ou même de prédire plusieurs facteurs et différentes propriétés [66-73] qui étaient stagnées de nombreuses années, on peut citer à titre d'exemple :

- ✓ La densité des états et la structure de bande électronique.
- ✓ La structure cristallographique ou moléculaire la plus stable de n'importe quel matériau.
- ✓ La dureté du matériau en question.
- ✓ La ténacité et les transformations de phase.
- ✓ Les paramètres structuraux (paramètre de maille).
- ✓ Les constantes élastiques et le module de compressibilité.
- ✓ La nature des liaisons chimiques.
- ✓ Les propriétés magnétiques en volume et en surface.
- ✓ Les fréquences de vibration du réseau cristallographique (phonons).
- ✓ La configuration atomique d'un défaut cristallographique ponctuel.

I.2.c. Prédiction des nouveaux matériaux à l'aide du calcul Ab-initio :

Les méthodes ou algorithmes numériques permettent une bonne compréhension de la matière condensée et ses comportements qui varient selon les circonstances (Agitation thermique, pression, ect...) [74-76]. L'absence des valeurs expérimentales handicapait l'analyse du comportement de n'importe quel matériau auparavant, mais la performance de l'outil informatique qui est devenu indispensable a permis de rendre ces tâches aussi faciles qu'elles paraient en réalité. La stratégie des méthodes de **Premier-Principes** dites approches **Ab-initio** est basé principalement sur l'amélioration des approximations [77-82] utilisées pour traiter ces interactions avec des fonctionnelles universelles et avec lesquelles toutes les limites déjà citées n'apparaissent pas d'une façon qualitative que quantitative. Ce qui met le chercheur devant un grand choix de plusieurs approximations pour gagner plus de temps et pour obtenir des résultats beaucoup plus meilleur.

A ce moment l'utilisation de plusieurs approches à la fois est une étape importante si on veut avoir une bonne compréhension sur le système des interactions électroniques ou bien interaction magnétiques si on parle de leurs spin (**Interaction Electromagnétique**), ce qui est le cas dans notre thèse et qui justifie l'utilisation de plusieurs approches dans un cadre comparatif. L'une d'entre elles permet une bonne compréhension des propriétés électroniques tandis que l'autre permet une bonne compréhension des propriétés magnétiques. L'autre sert à prédire des paramètres de mailles qui s'absentent en terme expérimentale, et ainsi de suite. Alors chacune fait bien sa tâche. La prédiction de nouveaux matériaux, ou de nouveaux paramètres n'est plus difficile, au contraire cela a vraiment facilité la tâche pour les chercheurs. Ce qui est le cas pour nous dans ce précieux travail, où nous avons eu l'opportunité de prédire un nouveau matériau qui est le **TiFeF₃** pour la première fois traité théoriquement sans avoir a priori des connaissances expérimentales, ou mêmes des données théoriques des autres travaux.

I.3.a. La science technologique entre la théorie et l'expérience :

Récemment, la science a fait de grands progrès, et elle a marqué de grands buts. Car, on est arrivé à améliorer l'exploration de nombreux matériaux avec de nouvelles perspectives utilisées généralement en électronique (semi-conducteurs) [83-85], en magnétisme (traitement des spin) [86-88], faisant naissance à de nouveaux domaines comme le domaine du spintronique. Aussi dans l'optique et la diffraction, ect... La science a pu envahir différents champs grâce à la robustesse de l'outil informatique qui se développe de jour en jour, aussi des procédés et des méthodes (**Algorithmes**) utilisées qui traitent un nombre plus large avec une performance considérable.

La science technologique entre la théorie et l'expérience ne se perd jamais, elle connaît parfaitement son cheminement qui s'élargit de jour en jour vers de nouvelles voies non affrontées auparavant. Son succès réside dans la pertinence des approches théoriques malgré l'absence des données expérimentales du système traité sous le cadre d'un calcul du **Premier Principe** ou dit **Ab-initio** qui a prouvé que ces méthodes sont très prometteuses dans tous les domaines. Aujourd'hui, il n'est plus nécessaire de faire appel à l'expérience si on cherche à simuler n'importe quel matériau en question.

I.3.b. Les avantages du calcul Ab-initio :

L'objectif des études **Ab-initio** ou dites (**du Premier Principe**) est de permettre la bonne compréhension des systèmes beaucoup plus complexes des différents matériaux mis en question juste par un calcul numérique sans avoir des connaissances expérimentales, ce qui était impossible auparavant est devenu aujourd'hui possible.

Les simulations numériques et les méthodes de calculs ont aidé à comprendre les données expérimentales, ont servi de guide pour l'expérimentation et elles ont fait des prédictions pour des nouveaux matériaux ou même de nouvelles propriétés. En physique spécialement, ces formalismes forment la base du calcul **Ab-initio**, ils font appel à la description théorique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), qui elle-même fait appel au théorème de **Hohenberg-Kohn** et les équations de **Kohn-Sham** qui étaient une tâche périlleuse si longtemps. Les différentes approximations physiques qui sont en réalité une expression approchée de la fonctionnelle **d'échange-corrélation** ont permis la bonne exploitation des systèmes beaucoup plus complexes et de plus en plus petits de l'échelle macroscopique vers l'échelle microscopique, et maintenant à l'échelle du **Nano**.

Le présent travail était une bonne occasion pour s'en servir de ces simulations numériques, une bonne occasion aussi pour traiter plusieurs matériaux (**pérovskites Fluorures de la forme ABF₃**) en utilisant différentes approches, et pour plusieurs structures cristallines, basées sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) vis-à-vis la description de la (**DFT+U**) qui fait appel à l'Hamiltonian **U-Hubbard** implémenté dans le code **Wien2K** en traitant différentes propriétés physiques telle que : Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des huit matériaux Fluorures de la forme pérovskite **ABF₃** mis en questions dans cette thèse.

REFERENCES

- [1] : Arif Widiyatmoko, The Effectiveness of Simulation in Science Learning on Conceptual Understanding : A Literature Review, (2018).
- [2] : Juan M Durán, Computer simulations in science and engineering: Concepts - Practices – Perspectives (2016).
- [3] : Zhanli Guo, Richard Turner, Alisson D. Da Silva, Nigel Sauders, Florian Schroeder , P. R. Cetlin, Jean Philippe Schillé, Materials Science Forum, **762**, 266, (2013).
- [4] : Gerbrand Ceder, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering (2000).
- [5] : Yves Papegay, De la modélisation littérale à la simulation numérique certifiée (2013).
- [6] : Un logiciel d'aide à la conception et à l'évaluation des performances d'instruments optiques. Rapport Technique, aérospatiale, INRIA, (1995).
- [7] : ypama : un assistant à la modélisation, analyse dimensionnelle et cohérence des unités. Rapport d'étude, INRIA/Airbus France, (2004).
- [8] : The Mosela Modeling and Simulation Environment. Rapport d'étude, INRIA Airbus France, (2007).
- [9] : ypama : un assistant à la modélisation, comment implémenter la désorientation des modèles. Rapport d'étude, INRIA/Airbus France, (2003).
- [10] : Rodolphe Turpault, Modélisation, analyse numérique et simulations de phénomènes complexes pour des systèmes hyperboliques de lois de conservation avec termes sources raides et en électro cardiologie (2016).
- [11] : A. Fakhim Lamrani, M. Ouchri, A. Benyoussef, M. Belaiche and M. Loulidi Half metallic antiferromagnetic behavior of double perovskite Sr₂OsMoO₆: First principle calculations. Journal of Magnetism and Magnetic Materials ,**345**, 195, (2013).
- [12] : Alain Fourmigue, Méthode de Calcul Numérique pour la Simulation Thermique Des Circuits Intégrés (2014).
- [13] : Abdelmajid FAKHIM LAMRANI, Thèse de Doctorat « Modélisation et Simulation par la DFT des Propriétés Magnétiques et Structures Electroniques des Oxydes Magnétiques Dilués » (2015).
- [14] : A. Fakhim Lamrani , M. Ouchri , M. Belaiche , A. El Kenz , M. Loulidi , A. Benyoussef. Thin Solid Films, **570**, 45, (2014).
- [15] : Fukumura T, Yamada Y, Toyosaki T, Hasegawa T, Koinuma H and Kawasaki M Exploration of oxide-based diluted magnetic semiconductors toward transparent spintronics Appl. Surf. Sci. **223**, 62, (2004).
- [16] : Leonard Sander, Advanced Condensed Matter Physics (2009).
- [17] : A. Makhlou, Y. Aouesa, I. Nistea, A. El-hami, 20^{ème} Congres Français de Mécanique (2011).
- [18] : J.B. Gibson, A.N. Goland, G.H. Vineyard, Phys. Rev., **120**, 1229 (1960),
- [19] : L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc., **23** 542, (1927).
- [20] : E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei, **6**, 602, (1927).
- [21] : D.M. Ceperley et B. J. Alder, Physical Review Letters, 45, 566, (1980).
- [22] : J.Jullien H. Stahl-Lariviere, Tetrahedron, **29**, 1023, (1973).
- [23] : W. Kohn, Review of Modern Physics, 71, 1253, (1999).
- [24] : Anandh Subramaniam, Structure Of Materials The Key to its Properties A Multiscale Perspective, (2009).
- [25] : Murakami M, Ohishi Y, Hirao N, Hirose K *Nature* **485**, 90, (2012).
- [26] : Marina R. Filipa, 1 and Feliciano Giustino, PNAS Latest Articles **j 1**, (2017).
- [27] : Galasso FS Structure and Properties of Inorganic Solids (Pergamon, Oxford) (1970)

- [28] : Roman V. Shpanchenko,* Viktoria V. Chernaya, Alexander A. Tsirlin, Pavel S. Chizhov, Dmitry E. Sklovsky, and Evgeny V. Antipov *Chem. Mater.* **16**, 3267, (2004).
- [29] : E A Kotomin *et al*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **117**, 012019, (2008).
- [30] : Kohn, K., Inoue, K., Horie, O. and Akimoto, S. *Journal of Solid State Chemistry*, **18**, 27, (1976).
- [31] : Liu, L. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **11**, 289, (1976).
- [32] : M. Tokonami, *Acta Crystallographica*, **19**, 486. (1965).
- [33] : SarosHr Sasart, CnenI-es T. Pnnwnr exo Ronenr C. L tesen MANN, *American Mineralogist*, **68**, 1189, (1983).
- [34] : Jonne BAKER, 50 clés pour comprendre la physique quantique, DUNOD.
- [35] : Auteur Jacques Weyers, *Physique Geenerale III, Mécanique quantique*, (2007).
- [36] : Claude Fabre Charles Antoine et Nicolas Treps, *Introduction à la physique moderne : relativité et physique quantique*. Dunod, (2015).
- [37] : Alice Sinatra, *Introduction à la mécanique quantique*, (2008).
- [38] : Jean-Louis Basdevant, Jean Dalibard, “M´mécanique Quantique, Editions de l’ Ecole Polytechnique.
- [39] : Robert Eisberg, Robert Resnick, “Quantum Physics”, ´édite par John Wiley.
- [40] : Junzhuang Cong, Kun Zhai, Yisheng Chai1, Dashan Shang 1, Dmitry D. Khalyavin, Roger D. Johnson, Denis P. Kozlenko, Sergey E. Kichanov, Artem M. Abakumov, Alexander A. Tsirlin, Leonid Dubrovinsky, Xueli Xu, Zhigao Sheng, Sergey V. Ovsyannikov & Young Sun, *Nature Communications*, **9**, 2996, (2018).
- [41] : Yingfen Wei, Hong Gui, Zhenjie Zhao, Junrui Li, Yong Liu, Shengwei Xin, Xiaohong Li,,a and Wenhui Xie, *AIP Advanced*, **4**, 127134 (2014).
- [42] : Serkan Güldal, Yasin Polat, Edge and surface antiferromagnetism in ABO₃ perovskite-type nanoparticle within the effective field theory *Philosophical Magazine*, (2019).
- [43] : Josef Ashkenazi, Stewart E. Barnes, Fulin Zuo, Gary c; Vezzoli, and Barry M. Klei, *Physical properties Microqscopic Theory Mechanisms*. (1991).
- [44] : Akinori Kidera, Yasuo Konishi, Masahito Oka, Tatsuo Ooi, and Harold A. Scheraga, *Journal of Protein Chemistry*, **4**, 23, (1985).
- [45] : Eric Gaffet, *Nanomaterials : Synthesis*, (2010).
- [46] : Dieter Vollath, *Nanomaterials, Second Edition*. Dieter Vollath. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (2013).
- [47] : Michael E Ries, Asanah Radhi, Stephen Mark Green, Jamie Moffat, and Tatiana Budtova *The Journal of Physical Chemistry*, **B 122**, 37, (2018).
- [48] : Wayne M. Saslow, in *Electricity, Magnetism, and Light*, (2002).
- [49] : Swarnava Ghosh, Phanish Suryanarayana, *Mechanics Research Communications* **99**, 58, (2019).
- [50] : Y.Pan, D. L. Pu, Y. Q. Li, Q. H. Zheng, *Materials Science and Engineering: B* **259**, 114580, (2020).
- [51] : Hidea kiIwaoka, Shoichi Hirosawa, *Computational Materials Science*, **174**, 109479, (2020).
- [52] : Lei Liu, Yanzhang Ma, Longxing Yang, Hong Liu, Li Yi, and Xiaoyu Gu, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **300**, 106447, (2020).
- [53] : Ruiqi Zhao Jiong Wang, Huimin Yuan, Biao Hu, Yong Du , Zhunli Tan, *Calphad*, **69**, 101766, (2020).
- [54] : Alexander J. Salkeld, Michael F. Reid, Jon-Paul R. Wells, *Optical Materials Volume 106*, 109998, (2020).
- [55] : A. N. Filanovich, A. A. Povzner, *Physica B: Condensed Matter*, **575**, 411693, (2019).
- [56] : YuanYao, EnkeTian, BingchengLuo, YaoqiNiu, HongzhouSong, HaifengSong, BaiwenLi, , *Journal of Solid State Chemistry*, 121477, (2020).

- [57] : J. M. Matera, L. A. Errico, A. V. Gil Rebaza, V. I. Fernandez, C. A. Lamas, *Computational Materials Science*, **1781**, 109628, (2020).
- [58] : Tuan V.Vu, A.A.Lavrentyev, B.V.Gabrelian, O.V.Parasyuk, and O.Y.Khyzhun, *Materials Chemistry and Physics*, **219**, 162, (2018).
- [59] : C.Wang, M. Wen, Y. D. Su, L. Xu, C. Q. Qu, Y. J. Zhang, L. Qiao, S. S. Yu, W. T. Zheng Q. Jiang, *Solid State Communications*, **149**, 725, (2009).
- [60] : Mikito Fujinami, Ryo Kageyama, Junji Seino, Yasuhiro Ikabata, Hiromi Nakai, *Chemical Physics Letters*, 748, 137358 (2020).
- [61] : RalphSetton, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **71**, 776, (2010).
- [62] : H. Salehi, N. Mousa, vine zhad and P. Amiri, *Computational Condensed Matter*, **21**, 00395, (2019).
- [63] : P. H. Dederichs, R. Zeller H. Akai H. Ebert, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **100**, 241, (1991).
- [64] : J. Rufinus, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **322**, 1182, (2010).
- [65] : Jayita Chakraborty, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **134**, 182 (2019).
- [66] : Yee Hui, Robin Chang, Tiem Leong Yoon, Thong Leng Lim, Moi Hua Tuh, *Scripta Materialia*, **178**, 82, (2020).
- [67] : A. Ney José Luiggi , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **131**, 196, (2019).
- [68] : RahamZeb, ZahidAli, Iftikhar Ahmad, Imad Khan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **388**, 143, (2015).
- [69] : Venu Mankad, Sanjeev, K. Gupta Prafulla, K. Jha, *Results in Physics*, **2**, 34, (2012).
- [70] : Pancham Kumar, Amit Soni, K. C. Bhamu, Jagrati Sahariya, *Materials Research Bulletin*, **86**, 131, (2017).
- [71] : A. D. Drozdov J. de, C. Christiansen, *Computational Materials Science*, **53**, 396, (2012).
- [72] : C. H. Wong, V. Vijayara ghan, *Computational Materials Science*, **53**, 268, (2012).
- [73] : G. Sudha Priyanga , R. Rajeswara palanichamy, K. Iyakutt, *Journal of Rare Earths* **33**, 289, (2015).
- [74] : D. M .Minić, R. Marković, *Materials Chemistry and Physics*, **48**, 174, (1997).
- [75] : V. Koncar, C. Vasseur, P. Bruniaux, D. Pinchon, *IFAC Proceedings*, **28**, 503, (1995).
- [76] : E. Chouliara, K. G. Georgogianni, N. Kanellopoulou, M. G. Kontominas, *International Dairy Journal*, **20**, 307, (2010).
- [77] : S. Nazir, *Journal of Alloys and Compounds*, **732**, 187, (2018).
- [78] : M. Musa Saad H.-E., *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **2**, 115, (2017).
- [79] : Robina Ashraf , Tariq Mahmood, Saira Riaz, Shahzad Naseem, *Chinese Journal of Physics*, **55**, 1135, (2017).
- [80] : Jinping Li, Songhe Meng, Ling ling Li, Hantao Lu, Takami Tohyama, *Computational Materials Science*, **81**, 397, (2014).
- [81] : M. S. Abu-Jafar, A. M. Abu-Labdeh, M. El-Hasan' *Computational Materials Science* **50**, 269, (2010).
- [82] : Anissa Besbes, Radouan Djelti, Benaouda Bestani, *Computational Condensed Matter* **19**, e00380, (2019),

- [83] : Jun Zhao, Hui Zeng, Di Wang, Ge Yao, Applied Surface Science, **519**, 146203, (2020),
[84] : Yuepeng Lv, Sibin Duan, Rongming Wang, Progress in Natural Science: Materials International, **30**, 1, (2020).
[85] : Dong Cheng, Sha Cao, Shuimei Ding, Shiping Zhan, Yongyi Gao, Results in Physics, **17**, 103143, (2020).
[86] : Guang qian Ding, Yong lan Hu, Deng feng Li, Xiao tian Wang, Dan Qin, Journal of Advanced Research, **24**, 391, (2020).
[87] : Yong-Ping Fu, Fei-Jie Huang, Qi-Hui Chen, Physica B: Condensed Matter, **583**, 15 412046, (2020).
[88] : Leonardo S .Lima, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **505**, 166751, (2020).

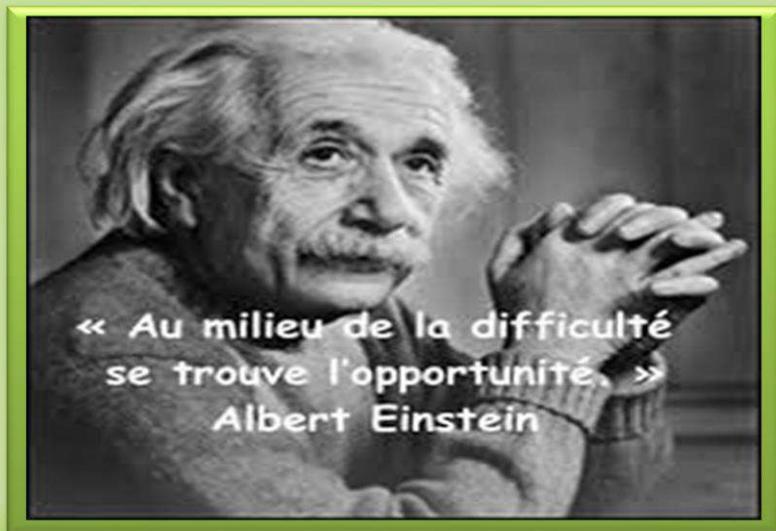


Partie I

◀ **Chapitre 2** ▶

**Les matériaux pérovskites
fluorures ABF_3**





*Au milieu de la difficulté, se trouve
l'opportunité*



I.1. Introduction :

La physique de la matière condensée a souligné de grands progrès ces dernières décennies grâce à la performance de l'outil informatique d'une part, et l'exploitation des nouveaux matériaux inconnus auparavant sans avoir besoin des données expérimentales. Les matériaux pérovskites eux aussi ont subi ce grand changement en progressant de jour en jour. Plusieurs chercheurs scientifiques ont étudié différents matériaux **pérovskites** qui sont à la base des matériaux qui se cristallisent dans une structure appelée **pérovskite** de la forme **ABX₃**.

Les pérovskites forment une catégorie de matériaux ayant la forme **ABX₃**, mais ce dernier qui est l'élément **X** peut être désigné par différents éléments chimiques. Si le **X** est un oxygène **O**, les matériaux **pérovskites** sont appelés **pérovskites oxydes de la forme ABO₃**. Dans le cas, où le **X** est une fluorine **F**, les matériaux **pérovskites** sont appelés à ce moment-là des pérovskites **Fluorides** de la forme **ABF₃**. Le présent travail donne une vision plus large sur leur nature et leur comportement, car nous avons étudiés ici huit matériaux **pérovskites Fluorides de la forme ABF₃**, en exploitant différentes propriétés physiques interprétés dans le chapitre (**Résultat & Discussions**).

Les matériaux pérovskites sont issus principalement de la famille **des oxydes cristallins**. Leur nom provient du **minéral CaTiO₃** qui présente une structure cristalline analogue. Ce **minéral** fut décrit pour la première fois en **1830** par le géologue **Gustav Rose** [1] qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte **Lev Aleksevich von Perovski** [2]. La **pérovskite** existe à l'état nature, elle est associée à plusieurs minéraux par exemple **chlorite, talc, serpentine et mélilite**.



(a) **A. Von Perovski (1792 – 1856)** était un russe noble et minéralogiste qui a également servi comme ministre de l'Intérieur sous **Nicolas Ier de Russie**.

(b) **Gustav Rose (1798 – 1873)** était un minéralogiste allemand. Le minéral rosélite [21], a été nommé en son honneur.



Figure I.1: La pérovskite Titanate de Calcium (**CaTiO₃**)

A nos jours, ce terme est généralement utilisé pour **les oxydes** avec le même type d'arrangement d'atomes que ce **minéral** qui se cristallisent dans la **structure cubique** dite (**Structure Idéale**). La maille typique d'**une pérovskite** a une symétrie **cubique** dite **idéale** représentée par le groupe spatial (**Pm-3m**). Cette structure **idéale** correspondant à la formule **ABX₃**[3], où

- A est typiquement **un alcalino-terreux** ou **cation de terre rare**.
- B typiquement **un cation de métal de transition**.
- X **un anion** qui peut être **oxyde** ou **fluorure**, et dans d'autres cas, **Chlorure**, **Bromure**, **Iodure**, **Sulfure** ou **Hydrure**.

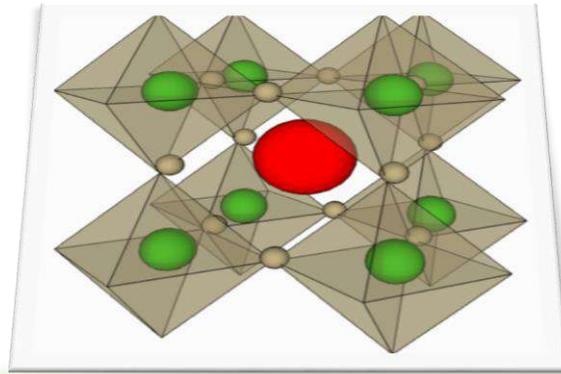


Figure I.2 : La structure pérovskite ABX₃.

I.2. La structure pérovskite ABO₃ :

Les pérovskites oxydes de la forme **ABO₃** [4] ont souligné un grand intérêt technologique, grâce à leurs propriétés physiques spécifiques cet intérêt s'accroît de plus en plus. Différents chercheurs scientifiques ont investi différents travaux de recherche à leur sujet. La figure (**Figure I.3**) décrit schématiquement en cas général la structure cristalline **ABX₃**. Qui est adoptée aussi par les matériaux oxydes. Elle montre clairement que les cations B sont situés dans les sites octaédriques créés par les anions X peut être (O, ou F) des couches adjacentes.

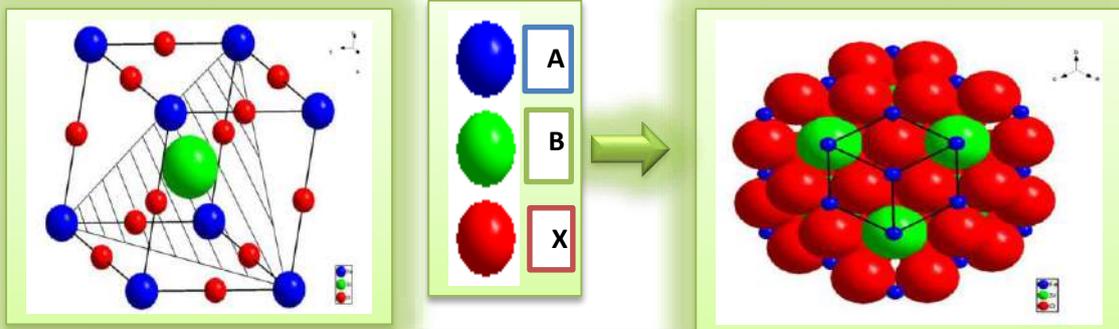


Figure I.3 : Schématisation de la structure pérovskite ABX₃.

Partie I : Les Matériaux Pérovskites Fluorures (Fluoro-Pérovskites)

On note que cet **anion** peut être l'un des ions O^{2-} , S^{2-} , F^- , Cl^- et Br^- des pérovskites les plus abondants. Cette famille structurale est importante en termes de diversité de composition et d'abondance. Les statistiques ont montré que plus de **50%** du volume terrestre est composé de **minéraux pérovskites**.

Plusieurs travaux ont été publiés dans un cadre théorique en utilisant un calcul **Ab-initio (Premier Principe)** pour différents **matériaux pérovskites de la forme ABO_3** [5- 10]. Leurs propriétés très remarquables ont poussé les chercheurs à les investir dans différents domaines. On cite ici quelques propriétés telles que : la ferroélectricité (**BaTiO₃**) [11], l'anti ferroélectricité (**PbZrO₃**) [12], le magnétisme (**CaMnO₃**) [13], la supraconductivité (**LaAlO₃**) [14],... le Ferromagnétisme (**SrFeO₃**) [13-18], l'antiferromagnétisme (**LaFeO₃**) [19-], ect....L'élasticité [20-21].

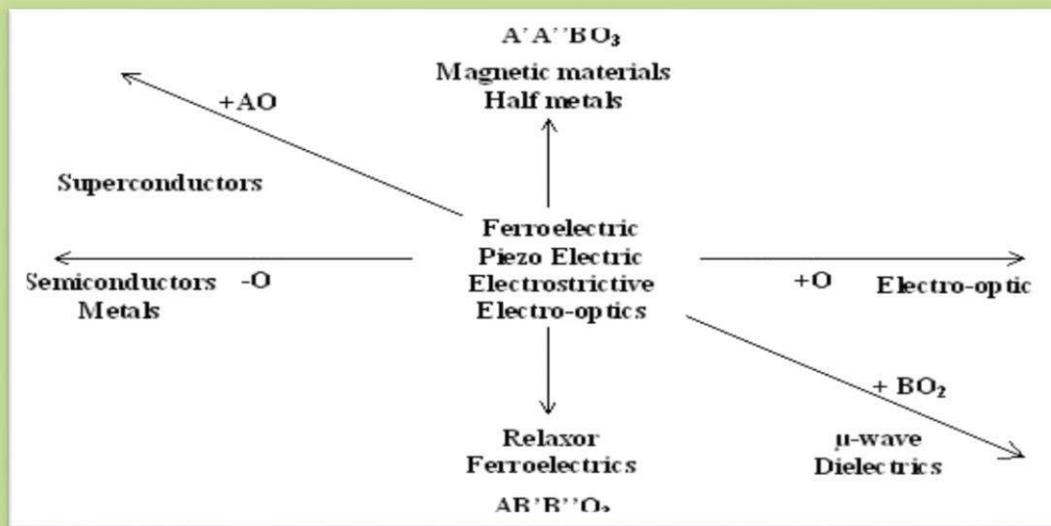


Figure I.4 : Propriétés des pérovskites ABO_3 en fonction des substitutions des cations A et B.

I.3. La structure cubique idéale :

La **structure cubique** est dite **idéale** quand elle se cristallise dans une structure cubique de la forme ABX_3 avec un groupe d'espace (**Pm-3m**), à titre d'exemple le **SrTiO₃**. Cet arrangement permet d'avoir des propriétés spécifiques comme (diélectricité, ferroélectricité, Piézoélectricité, ferromagnétisme, multiferoïsme, ect....

L'atome A : Il se retrouve avec une valence nominale variant entre +1 et +3, est un élément à caractère **ionique (gros ion alcalin alcalinoterreux ou terre rare)**.

L'atome B : Il se retrouve avec une valence nominale variant entre +3 et +5, est un **élément de transition** à caractère plus covalent.

L'atome X : Il se retrouve regroupé avec **trois oxygènes ou trois Fluorines (X=O, X=F)**.

A ce moment, les **pérovskites** peuvent donc être considérées comme la combinaison de **deux oxydes, ou de deux Florides**. Un oxyde, ou un **Floride** d'un élément à caractère **ionique (le cation A)** et un oxyde ou un **Floride** d'élément de transition à caractère plus covalent (**le cation B**).

- ✓ Les atomes **A** occupent les sommets des cubes.
- ✓ Les atomes **B** occupent les centres des cubes.
- ✓ Les atomes **d'Oxygène O** occupent les faces des cubes.

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de la structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes **d'Oxygènes** le milieu des arêtes du **cube** (Fig.I.5).

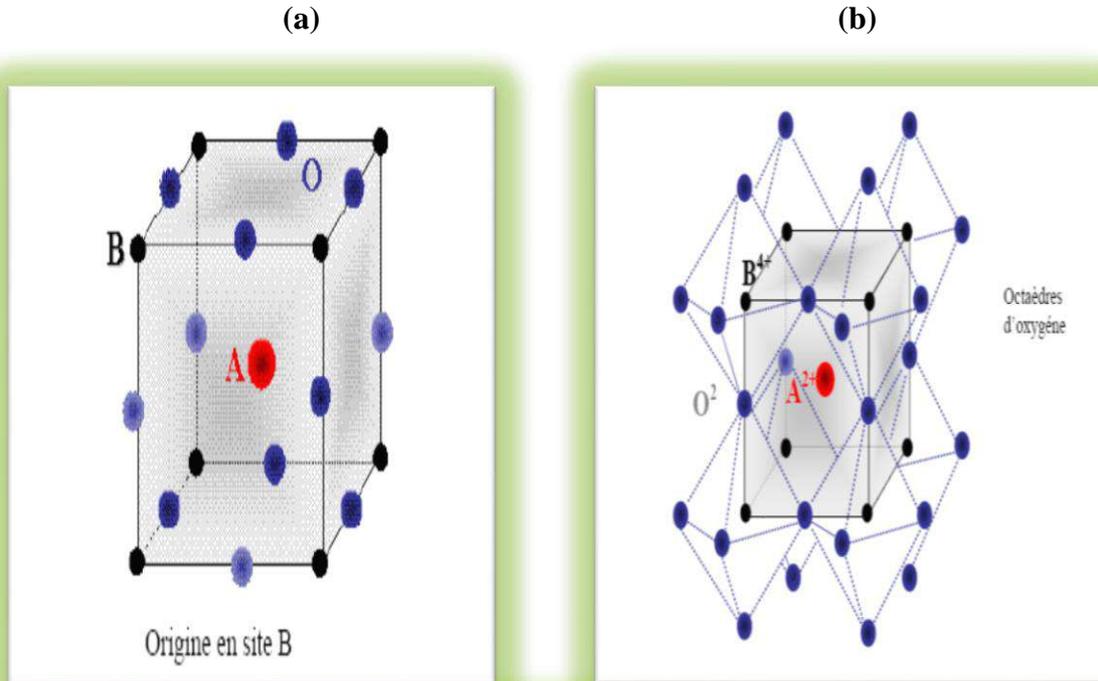


Figure I.5 :

- (a) Une des représentations de la structure pérovskite.
(b) Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3 .

Généralement on trouve deux types **pérovskites** suivant l'occupation des sites **A** et **B** : **Les pérovskites simples** dont les sites **A** et **B** sont occupés respectivement par un seul type de **cation** ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$, ...) et **les pérovskites complexes** dont l'un ou les deux sites **A** ou **B** est ou sont occupés par différents types de **cations** ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, ...). Dans la symétrie cubique (**Pm-3m**) **les pérovskites** sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique dans certains cas la maille peut être distordue mais non polaire ex: $CaSnO_3$.

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène (avec décentrage de l'ion **B**) qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont schématisées sur la (**figure I.6**):

- ✓ Les **3** axes d'ordre **4** (**A₄**) dans la phase quadratique.
- ✓ Les **6** axes d'ordre **2** (**A₂**) dans la phase orthorhombique.
- ✓ Les **4** axes d'ordre **3** (**A₃**) dans la phase rhomboédrique.

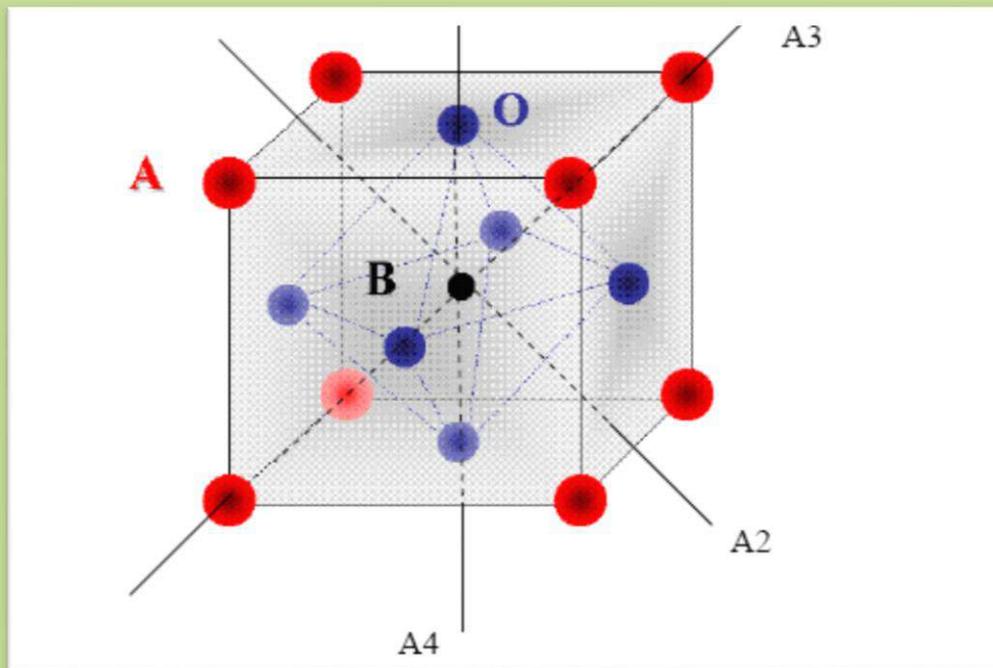


Figure I.6: Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion **B** dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.

I.4. Critère de stabilité d'une structure pérovskite :

La stabilité d'une structure pérovskite dépend de plusieurs facteurs, on cite dans cette thèse les plus importants. Dans le cas des pérovskites ABX_3 , la nature des atomes joue un rôle primordial. L'arrangement des atomes a aussi un impact sur leur stabilité. On peut dire que suivant le type des cations **A** et **B** impliqués, la symétrie cubique de la structure pérovskite prototype peut-être abaissée. En effet, dans la structure cubique dite idéale, les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres BO_6 sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel non déformé de symétrie cubique. La stabilité de cette structure idéale dépend des rayons ioniques respectifs des cations et des anions, ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. Ce là fait appel à un autre facteur qui est l'ionicité des liaisons.

I.4.1. Ionicité des liaisons :

L'ionicité des liaisons qui se trouve entre l'anion-cation a aussi un rôle important dans la stabilité de la structure cristalline. Dans ce cas, la structure est d'autant plus stable en point de vue thermique. Le caractère ionique moyen de la structure ABO_3 est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling [15] :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (I.1)$$

Où $\chi_{(A-O)}$ et $\chi_{(B-O)}$ illustrent respectivement les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés. La structure pérovskite est reconnue plus stable quand les liaisons en question présentent un fort caractère ionique.

I.4.2. Facteur de Tolérance (Goldschmidt):

Un autre facteur peut intervenir pour assurer la stabilité de **la structure pérovskite**. C'est le facteur **de tolérance de Goldschmidt**, ce dernier permet de stabiliser **la structure pérovskite** en prenant en considération les rayons **des ions A, B et X** (X peut être **Oxygène O** ou **Fluorine F**). On sait que la taille **des cations A et B** joue un rôle essentiel pour qu'une maille **pérovskite (Figure I.7)** soit stable ou non et aussi pour l'existence des distorsions.

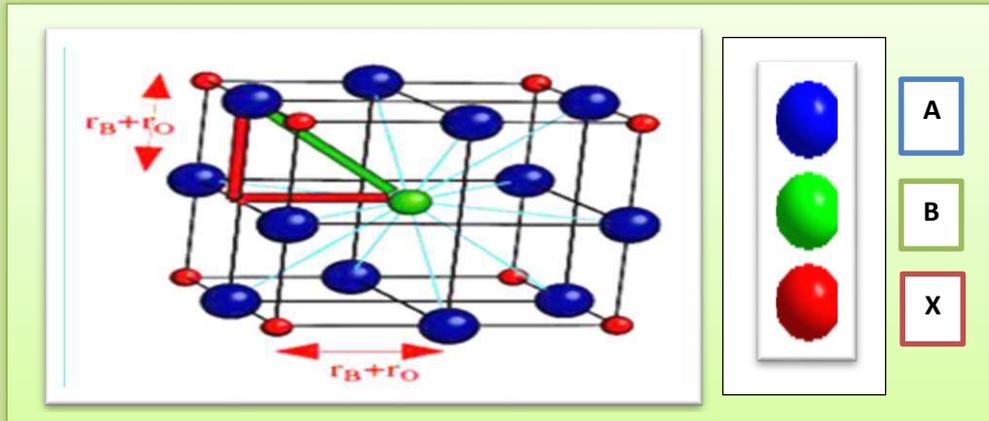


Figure I.7 : Maille de la Pérovskite simple

Dans le cas d'une structure cubique idéale, le cation **A** se trouve au centre de la maille, en coordination **12** et les cations **B** sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ (r est rayon de chaque **ion**). Il est clair que le paramètre est géométriquement lié aux rayons ioniques (r_A, r_B et r_O), et cela s'exprime par l'équation suivante :

$$2(r_B + r_O)^2 = 2(r_A + r_O)^2, \text{ soit } \sqrt{2}(r_B + r_O) = (r_A + r_O) \quad \text{(I.2)}$$

Il est connu que le rapport $r = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$ vaut **1** veut dire que la structure est cubique. Les limites de stabilité de **la phase pérovskite** (plus ou moins distordue) étant définies par le facteur **t** compris entre **0.75** et **1.06** [16, 17].

C'est en **1926** que **Goldschmit** a défini ainsi le facteur **de tolérance t (Facteur de Goldschmit)**, comme:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{(I.3)}$$

r_A, r_B et r_O correspondent aux rayons ioniques des éléments des sites **A, B** et de l'**Oxygène**, cette relation n'étant valable que si la stœchiométrie en Oxygène est respectée. Ce facteur exprime un équilibre entre les longueurs des liaisons **A-O** et **B-O** et renseigne sur la distorsion que subit la structure telle que la déformation, la rotation, le basculement des octaèdres ou bien

la déformation du polyèdre de coordination de **A** liés aux phénomènes de dilatation thermique et de compressibilité des liaisons.

Dans le **cas idéal** où $t = 1$, la structure est dite **cubique idéale**. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes :

- ✓ $t > 1$: distorsion **Hexagonale** (exemple : **BaTiO₃**).
- ✓ $0.95 < t < 1$: structure **Cubique** (exemple : **BaZrO₃**).
- ✓ $0.9 < t < 0.95$: distorsion **Rhomboédrique** (exemple : **RbTaO₃**).
- ✓ $0.8 < t < 0.9$: distorsion **orthorhombique** (exemple : **PbTiO₃**).

I.5. Les propriétés physiques des pérovskites :

Plusieurs propriétés physiques peuvent justifier le grand intérêt technologique que les matériaux **pérovskites** a connu ces dernières décennies. De jour en jour cet intérêt s'accroît, car les travaux théoriques ainsi que l'expérimentales ont prouvé que ce genre de matériaux subit plusieurs distorsions cristallines sous l'effet d'une agitation thermique ou bien sous l'effet d'une pression. Un même matériau peut adopter plusieurs structures cristallines à la fois. En faisant ainsi la naissance de nouvelles propriétés physiques beaucoup plus spécifiques. Les matériaux **pérovskites** sont connus par différentes propriétés, on cite ici les plus importantes :

- ✓ La ferroélectricité.
- ✓ La piézoélectricité.
- ✓ Le Ferromagnétisme.
- ✓ Le multiferroïsme.
- ✓ La semi conductivité.
- ✓ La Permittivité diélectrique élevée.
- ✓ La Corrélation électronique.
- ✓ Le caractère isolant.

I. 5. 1 La ferroélectricité:

Le phénomène de la ferroélectricité est analogue au phénomène du ferromagnétisme. Il a été observé pour la première fois dans le **sel de Rochelle** en **1920** [17]. Les matériaux ferroélectriques présentent une polarisation électrique spontanée, et un cycle d'hystérésis relie la polarisation et le champ électrique. Généralement, on remarque ce phénomène en dessous d'une certaine température appelée point de Curie. Au-dessus de cette température, le matériau perd son caractère ferroélectrique et montre un comportement paraélectrique.

Pour rendre compte des propriétés macroscopiques des cristaux, ceux-ci peuvent être classés, en supprimant les translations fractionnaires, en **32** groupes de symétrie ponctuels. La (**figure I.8**) représente la classification des ferroélectriques parmi les **32** groupes ponctuels. Dans cette classification, **11** groupes ponctuels possèdent un centre de symétrie et sont par conséquent non polaires.

L'application d'un champ électrique sur ce type de matériau induit une déformation qui demeure inchangée si on inverse le sens de ce champ électrique. Cet effet est appelé l'électrostriction et concerne tous les matériaux qu'ils soient cristallins ou amorphes. Parmi les **21** groupes ponctuels ne possédant pas de centre de symétrie, **20** sont piézoélectriques, c'est à dire qu'il est possible d'induire une polarisation au sein de ces matériaux sous l'effet d'une contrainte, et inversement. Parmi ces classes piézoélectriques, **10** possèdent un axe polaire unique et peuvent donc présenter une polarisation spontanée le long de cet axe privilégié. Cette

polarisation spontanée est généralement dépendante de la température et ces matériaux sont appelés matériaux pyroélectriques. Enfin, parmi les matériaux pyroélectriques, un sous- groupe possède la particularité de présenter une polarisation spontanée pouvant être modifiée et renversée par l'application d'un champ électrique. Ce sont les matériaux ferroélectriques [18, 19].

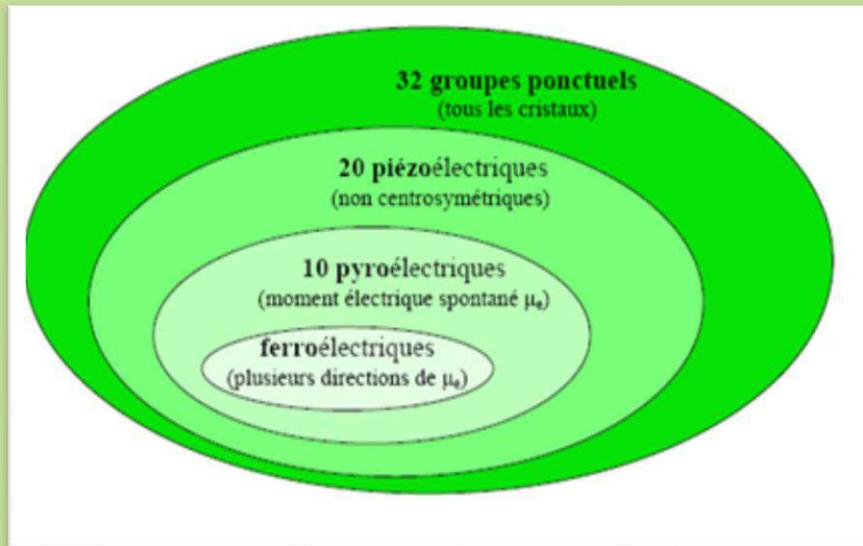


Figure I.8: Les matériaux ferroélectriques parmi les matériaux cristallins.

I.5.2. La piézoélectricité :

La piézoélectricité dérivée du nom grec **Piézein** est la propriété que possèdent certains corps qui peuvent se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. Les deux effets sont indissociables. Le premier est appelé effet piézoélectrique direct ; le second effet piézoélectrique inverse.

Les matériaux piézoélectriques sont très nombreux. Le plus connu est sans doute le quartz, toujours utilisé aujourd'hui dans les montres pour créer des impulsions d'horloge. mais ce sont des céramiques synthétiques, les **PZT** qui sont le plus largement utilisées aujourd'hui dans l'industrie. En **2010**, le marché des dispositifs piézoélectriques est estimé à **14,8** milliards de dollars.

La première démonstration de l'effet piézoélectrique direct est due à Pierre et Jacques Curie en **1880** qui ont combiné leurs connaissances de la pyroélectricité et de la structure cristalline, ils prédisent et vérifièrent l'existence de la piézoélectricité sur des cristaux de quartz, de tourmaline, de topaze, de sucre et de sel de Rochelle.

La première application de la piézoélectricité fut le sonar développé par **Paul Langevin** et ses collaborateurs pendant la Première Guerre mondiale. Ce sonar était composé de lames de quartz collées entre deux plaques d'acier et d'un hydrophone et permettait, par la mesure du temps écoulé entre l'émission d'une onde acoustique et la réception de son écho, de calculer la

distance à l'objet [22]. Peu de temps après, au début des années **1920**, le premier oscillateur à quartz est mis au point par **Walter Cady**, ouvrant ainsi la voie au contrôle de fréquence.

Au cours de la Seconde Guerre mondiale, la recherche de matériaux diélectriques plus performants amena différents groupes de recherche au **Japon**, aux **États-Unis** et en **Russie** à découvrir les propriétés piézoélectriques de céramiques de synthèse composées **d'oxydes à structure pérovskite** tel que: le Titanate de Baryum (**BaTiO₃**) puis un peu plus tard les Titano-Zirconate de Plomb (**PbZr_xTi_{1-x}O₃**, abrégé en **PZT**). La mise au point de ces matériaux représente une étape décisive dans le développement des dispositifs piézoélectriques [23]. En effet, leurs propriétés sont globalement bien meilleures ; ils ont des coefficients piézoélectriques de l'ordre de 100 fois supérieurs à ceux des cristaux naturels.

I.5. 3. Le ferromagnétisme:

Avant de parler **du phénomène Ferromagnétique**, il est indispensable de parler du **magnétisme** lui-même. Le **magnétisme** est un phénomène physique, par lequel se manifestent des forces attractives ou répulsives d'un élément sur un autre, il s'agit des interactions que les charges électriques en mouvement subissent. Ces objets sont susceptibles de réagir selon le **champ magnétique** qui leur entoure, par une réaction d'orientation et/ou de déplacement dépendante de la force et de l'orientation. Cette force s'effectue par l'intermédiaire du **champ magnétique**, et est produite par des charges en mouvement (des aimants). La présence d'un champ magnétique peut créer d'autres propriétés que **le Ferromagnétisme**, tels que ; **paramagnétisme**, **Ferrimagnétisme**, et l'**Antiferromagnétisme**. Ces phénomènes sont le résultat de l'orientation des spins comme la (**Figure I.9**) l'indique parfaitement bien.

Le phénomène magnétique est créé essentiellement par la présence **d'un champ magnétique**. Dans ce cas, **les moments magnétiques** de chaque atome s'alignent spontanément dans des régions appelées domaines et cela même en absence de **champ magnétique** externe. En général, **le moment magnétique** total est nul parce que les différents domaines ont des orientations différentes et leurs effets s'annulent. Tous les corps **ferromagnétiques** deviennent **paramagnétiques** au-dessus d'une température de transition, appelée température de Curie.

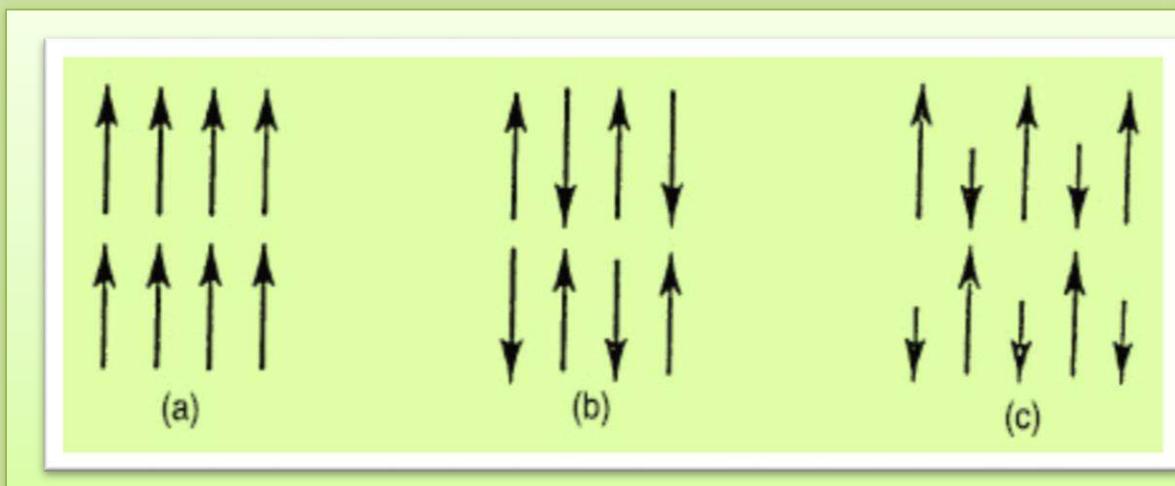


Figure I.9: Ordre magnétique :

a) Ferromagnétique, b) Antiferromagnétique, c) Ferrimagnétique.

Dans cette thèse, On s'intéresse seulement aux **propriétés magnétiques**, dans laquelle on prête attention au **moment magnétique** qui va être interpréter en détail dans la deuxième partie « **Résultats & Discussions** ».

I.5. 4. Le Multiferroïsme :

Les matériaux **pérovskites multiferroïques** sont des matériaux multifonctionnels par définition. Ils présentent au moins deux ordres électrique, magnétique ou élastique. Le terme « **multiferroïque** » a été défini en premier lieu par **H. Schmid** en **1994** [26]. Les **multiferroïques** ce sont des matériaux dans lesquels il existe un couplage des propriétés au sein du même matériau (exemple de la coexistence entre **Ferroélectricité** et **Magnétisme**).

Le matériau **BiFeO₃** [30-35] est l'un des rares multiferroïques magnétoélectriques dont la ferroélectricité et le ferromagnétisme se développent simultanément dans les conditions ambiantes de température et de pression. Durant cette dernière décennie, le **BiFeO₃** a connu toutefois un net regain d'intérêt depuis la mise en évidence en (**2003**) et d'une meilleure polarisation spontanée, supérieure à **150 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$** lorsque le matériau est déposé en couches minces [36]. La découverte de cette propriété suscita un fort engouement au sein de la communauté scientifique désireuse d'expliquer l'origine d'un tel phénomène et surtout, d'explorer à nouveau ce genre de matériau.

Une autre grande famille de ferroelectromagnets [37] est celle des manganites Hexagonales de terre-rare **RMnO₃** découverte par **F. Bertaut** [38]. On peut citer également la famille des composés polaires antiferromagnétiques bidimensionnels **BaMF₄** où **M** est **un élément de transition** [39], [40]. Jusqu'à ce jour, la majeure partie de l'effort de conception des matériaux **multiferroïques** s'est portée sur les pérovskites **ABO₃** pour différentes raisons, on peut citer les plus importantes c'est la grande sensibilité de **ces pérovskites** à des instabilités structurales polaires [37], une stratégie éprouvée est de partir d'un matériau qui présente, par exemple, du ferromagnétisme, et de trouver un moyen d'induire la ferroélectricité. Deux approches qui ont connu un certain succès ont captivé l'attention des chercheurs au cours de la dernière décennie: l'ingénierie de contrainte Epitaxiale et la substitution chimique sélective d'un cation stéréochimiquement inactif par un cation actif grâce à sa paire isolée, tel **Bi³⁺** dans **BiFeO₃** [37, 41], [37, 42] ainsi que pour le **BiCrO₃** et **PbVO₃**.

I.6. les pérovskites fluorures ABF₃ :

Les matériaux pérovskites adoptent une structure dite de la forme **ABX₃** (**X** peut être un élément d'oxygène **O**, ou un élément de **Fluorine F**). Quand il s'agit d'un élément de **Fluorine F**, une nouvelle appellation est donné à ces **matériaux pérovskites**, ils sont appelées dans ce cas « **des matériaux pérovskites Fluorures** » ou bien dits « **Fluoro-Pérovskites** ». Ces **fluorures** se cristallisent dans la structure pérovskite appelé **Fluoro-pérovskites**, ils possèdent des propriétés physiques remarquables en raison de la simplicité de leur structure.

Ce genre de matériau peuvent adopter la structure cristalline **Cubique (Pm-3m)** (Figure I.10), la structure **Hexagonale-4H (P6/ mmc)**, les deux structures **Orthorhombiques (Pnma)** et **(Pbnm)** qui ont été traitées en profondeur pour les différents matériaux étudiés dans ce travail, ou même la structure **Rhomboédrale**.

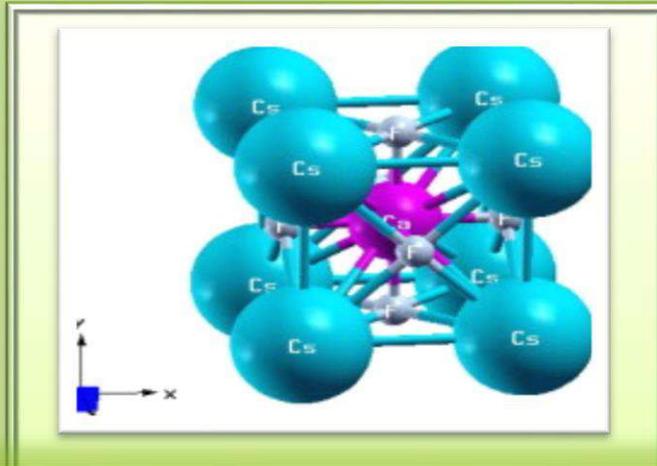


Figure I.10 : La structure cristalline cubique du **Fluorure** avec le groupe d'espace (**Pm-3m**).

Ce genre de pérovskites est connu généralement par un large gap, ainsi qu'avec une transparence dans le domaine ultraviolet [37]. Ceci leur permet d'avoir une grande potentialité pour être employés ensuite dans des applications technologiques diversifiées tel que :

- ✓ L'optoélectronique.
- ✓ La lithographie optique.
- ✓ La supraconductivité.
- ✓ La spintronique.
- ✓ La radiothérapie.
- ✓ La magnétorésistance colossale.
- ✓ La mémoire de haute capacité.
- ✓ Les dispositifs photovoltaïques.
- ✓ Les catalyseurs hétérogènes
- ✓ Les cellules solaires fabriquées à base des structures pérovskite (**PSC**).

Ces matériaux possédant une structure pérovskite très importante, elles sont sensibles à la température, et à la pression qui font naître différents changements de phase. Elle leur offre un grand intérêt technologique en raison de leurs propriétés physiques qui sont vraiment très spécifiques tels que :

- ✓ Les propriétés électriques.
- ✓ Les propriétés magnétiques.
- ✓ Les propriétés thermiques.
- ✓ Les propriétés mécaniques.
- ✓ Les propriétés élastiques.
- ✓ Les propriétés électroniques.
- ✓ Les propriétés optiques.

On citera les propriétés physiques de chaque matériau **Fluorure** parmi **les huit matériaux pérovskites Fluorures** investit dans ce travail en détail dans le chapitre « **Résultats & Discussions** ».

REFERENCES :

- [1] : Site web : fr.wikipedia.org/wiki/Gustav_Rose.
- [2] : F.C. Hawthorne et R.B. Ferguson, *The Canadian Mineralogist*, **15**, 36 (1977).
- [3] : O. Muller, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York-Heidelberg-Berlin, (1974).
- [4] : B. Ilchner et Ch.janot, *Matériaux émergents*, **19**,118, (2001).
- [5] : P.Coeuré, *Solid State Communications*, **2**, 129 (1968).
- [6] : P. Charoonsuk et al. *Céramic International*, **39**, S107, (2013).
- [7] : Le Paven et al. *Couches Minces dans les Solides*, **28**, 76 (2014).
- [8] : P.Dougier et al. *Journal de Chimie du Solide*, **3**, 247 (1975).
- [9] : Qixiang SONG et al. Article de recherche originale, **6**, 821 (2008).
- [10] : Q. Huang et al. *Nature*, **54**, 411, (2001).
- [11] : P.Tong, Y. P. Sun, X. B. Zhu, and W.H. Song, *Phys. Rev. B* **74**, 224 (2006).
- [12] : N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. *Electronic conduction un oxides*. Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [13] : D.M. Smyth. *Defects and Order in Perovskite-Related Oxides*. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 329, (1985).
- [14] : A. Ayadi, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Sfax, (2005).
- [15] : M.Sonnati, *La Chimie Orga en 3 mois*, **6**, 47 (2011).
- [16] : T. R. Shroud, A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**,704 (1987).
- [17] : J. Valasek, *Piezoelectric and Allied Phenomena in Rochelle Salt*, *The American Physical Society*, **15**, 537, (1920).
- [18] : F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, edited by P.P. Inc, (1962).
- [19] : M. E. Lines, A.M. Glass, *Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials*, edited by O.U. Press, (1977).
- [20] : M. Nemoz, Thèse de doctorat, Université de Joseph Fourier, Grenoble, (2004).
- [21] : F. Pockels, *A. Winkelmann Pyro-und piezoelektrizitat, Elektrizitat und Magnetismus*, **4**, Leipzig, 766, (1905).
- [22] : P. Warren, *Mason, J. Acoustical Society of America*, **70**, 1561, (1981).
- [23] : Fred S. Hickernell, *IEEE* **52**, 737, (2005).
- [24] : C. Huber, « Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences » Thèse, Université Bordeaux I, (2003).
- [25] : Jaffe, B., W.R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics.*: London and New York: Academic Press (1971).
- [26] : H.Schmid, *Bulletin of Materials Science*, **17**, 1411, (1994).
- [27] : Fiebig M., *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38**, R.123, (2005).
- [28] : N.A.Spaldin and M.Fiebig, *Science*, **309**, 391, (2005).
- [29] : D.Khomskii, *Physics*, **2**, 20, (2009).
- [30] : P.Singh, M. and W.Prellier, *Philosophical Magazine Letters*, **87**, 211, (2007).
- [31] : Teague, J.R., R. Gerson, and W.J. James, *Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃*. *Solid State Communications*, **8**, 1073, (1970).
- [32] : Kiselev, D.A., R.P. Ozerov, and G.S. Zhdanov, *Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO₃ by neutron diffraction*. *Soviet Physics - Doklady*, **7**, 742, (1963).
- [33] : Wang, J., J.B. Neaton, and H. Zeng, *Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures*.*Science*, **299**, 1719, (2003).
- [34] : Fiebig, M., *Revival of the magnetoelectric effect*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38**, R123, (2005).

- [35] : Atsushi Okazaki, Yasutaka Suemune, **16**, 671, (1961).
[36] : M. Rousseau, J.Nouet, A. Zarembovitch. Phys. Chem. Solids, **35**, 1974, (1974).
[37] : Claire V. Colin, Structure et propriétés magnétoélectriques de nouveaux oxydes (2017).
[38] : F. Bertaut, F. Forrat, and P. Fang, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. , **256**, 1958, (1963).
[39] : M. Eibschütz and H. J. Guggenheim, Solid State Commun., **6**, 737, (1968).
[40] : V. Dvořák, Phys. status solidi , **71**, 269, (1975).
[41] : N. a. Hill, J. Phys. Chem. B **104**, 6694, (2000).
[42] : A. a. Belik, J. Solid State Chem. , **195**, 32, (2012).
[43] : K. Hirakawa, Journal of the Physical Society of Japan **19**,1678, (1964).



PARTIE II : METHODES DE CALCUL

■ **CHAPITRE 1: METHODE DE CALCUL**

■ **CHAPITRE 2: RESULTATS & DISCUSSIONS**

■ **REFERENCES BIBLIORAPHIQUES**



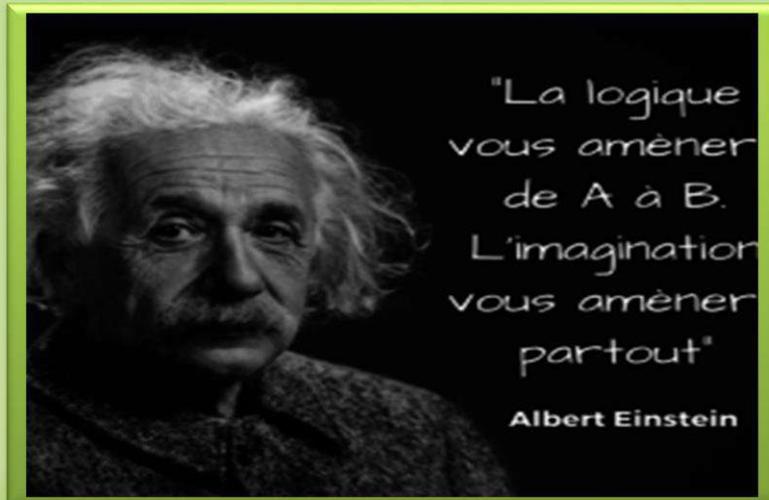


Partie II

◀ **Chapitre 1** ▶

Les méthodes de calcul





La logique vous amène de A à B
L'imagination vous amène partout

L'imagination vous amène partout



I.1. Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et des noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de **Schrödinger** extrêmement difficile, et comme l'a déclaré **Dirac** (en 1929) [1] le progrès dépend du développement des techniques approximées suffisamment précises.

Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (**DFT**) avec l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) ont joué un rôle important dans la physique de la matière condensée.

I.2. Généralités de L'équation de la fonctionnelle de la densité DFT :

I.2)-1. Résolution de L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de **N** ions et **n** électrons, est contenue dans la fonction d'onde du système ; elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, obtenue par la mécanique quantique dont la base est résolvant l'équation de **Schrödinger** indépendante du temps qui s'écrit sous la forme :

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

Où : **E** est l'énergie totale du système, **Ψ** sa fonction d'onde et **H** est l'opérateur hamiltonienne.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [2].

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

Avec :

$$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{e-n} = -\sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

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

La solution de l'équation (I.3) conduit à la résolution d'un problème à **N** corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

I.1)-2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Dans l'approximation de **Born** et **Oppenheimer** [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique **T_n** des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux **V_{n-n}** devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total (I.2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante [3] :

$$\mathbf{H}_{\text{total}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{e-n} \quad (\text{I.4})$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$\mathbf{H}_e \Psi_e = \mathbf{E}_e \Psi_e \quad (\text{I.5})$$

Avec E_e et Ψ_e : l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

E_{totale} : l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{total} = E_e + E_{noy} \quad (I.6)$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (I.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

I.1)-3. Approximation Hartree (des électrons libres) :

L'approximation de **Hartree** [4] consiste à chercher les fonctions propres de l'hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (I.7)$$

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

✚ La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.

✚ Le principe d'exclusion de **Pauli** n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «**Hartree-Fock**» [5] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de **Schrödinger**.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (I.8)$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(\mathbf{r})$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$[-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (I.9)$$

Le premier terme potentiel $W(\mathbf{r})$ d'équation (I.9) est issu directement du hamiltonien H . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel $U_i(\mathbf{r})$ de l'équation (I.9) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' \quad (\text{I.10})$$

Ou :

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{I.11})$$

Pour chaque densité électronique au point \mathbf{r}' , il existe N équations de la forme (I.9), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

I.3) La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Résoudre l'équation de Schrödinger avec N électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique ρ et l'énergie totale du système exactement.

La méthode est basée sur le postulat proposé par **Thomas** et **Fermi** [6,7] à la fin des **années 30**. Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel \mathbf{R}^3 .

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ étant la probabilité de présence un électron dans un volume unitaire en \mathbf{r} . Cette quantité est définie de la façon suivante [8] :

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}_1) = N \int_{\text{tout l'espace}} \dots \int_{\text{tout l'espace}} \Psi^*(\vec{\mathbf{r}}_1 \dots \vec{\mathbf{r}}_N) \Psi(\vec{\mathbf{r}}_1 \dots \vec{\mathbf{r}}_N) d\vec{\mathbf{r}}_1 \dots d\vec{\mathbf{r}}_N \quad (\text{I.12})$$

Et :

$$N = \int_{\text{tout l'espace}} \rho(\vec{\mathbf{r}}_1) d\vec{\mathbf{r}} \quad (\text{I.13})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul **DFT**, a été démontré par **Pierre Hohenberg** et **Walter Kohn** (prix Nobel de chimie en **1998**).

I.3.a). Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de base de la **DFT** est basé sur le théorème de **Hohenberg-Kohn** (**1964**) [9]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_{fond} .

$$E = E[\rho_{\text{fond}}] = F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{I.14})$$

Avec :

$$F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{I.15})$$

Où : $F_{\text{HK}}[\rho_{\text{fond}}]$ La fonctionnelle de **Hohenberg et Kohn**.

$\left\{ \begin{array}{l} T[\rho] : \text{L'énergie cinétique.} \\ V[\rho] : \text{L'interaction électron-électron.} \end{array} \right.$

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental. Ceci est l'objet du deuxième théorème de **Hohenberg et Kohn**.

Théorème 2: Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[\mathbf{r}]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$.

$$E(\rho_{\text{fond}}) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{I.16})$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai Ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \Psi_{\text{test}} | \mathbf{H} | \Psi_{\text{test}} \rangle = E[\rho_{\text{test}}] \geq E_{\text{fond}} = \langle \Psi_{\text{test}} | \mathbf{H} | \Psi_{\text{test}} \rangle \quad (\text{I.17})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.

L'énergie du système $E(\mathbf{r})$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{\text{H,K}}[\rho]$ pour un système à **N électrons** interagissant.

I.3).b). Les équations de Kohn-Sham :

En (1965) **Walter Kohn et Lu Sham [10]** proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{\text{fond}}(\mathbf{r})$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de **Kohn-Sham (K.S) $V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})]$** :

$$V_{\text{eff}}[\rho(\vec{r})] = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.18})$$

Avec : $V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r})$ le potentiel de **Hartree** qui est définie par :

$$V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{I.19})$$

Et : $V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.20})$$

Dans cette expression (I.20) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{\text{xc}}[\rho] = E_{\text{HK}}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - T_{\text{fond}}[\rho] \quad (\text{I.21})$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de **Kohn-Sham** et le second terme le terme électrostatique de **Hartree**.

Pour calculer la densité électronique et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$E \left\{ \begin{array}{l} H\Psi_j = E_j\Psi_j \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \int d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N |\Psi_{\text{fond}}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \end{array} \right. \quad (\text{I.22})$$

Par le problème plus simple :

$$E' \left\{ \begin{array}{l} H_{\text{KS}}\phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\phi_j(\vec{r}) \leftrightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}} \right) \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\phi_j(\vec{r}) \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2 \end{array} \right. \quad (\text{I.23})$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

- On a résoudre une équation de **Schrödinger** à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de **Kohn-Sham** à N_e états φ_j .
- On donne l'expression de la densité électronique en fonction des N_e fonctions d'onde φ_j . C'est la troisième équation de **Schrödinger**.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental figure (I-1). Tous les calculs de type **DFT** sont basées sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la **DFT**, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de **Kohn-Sham** ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

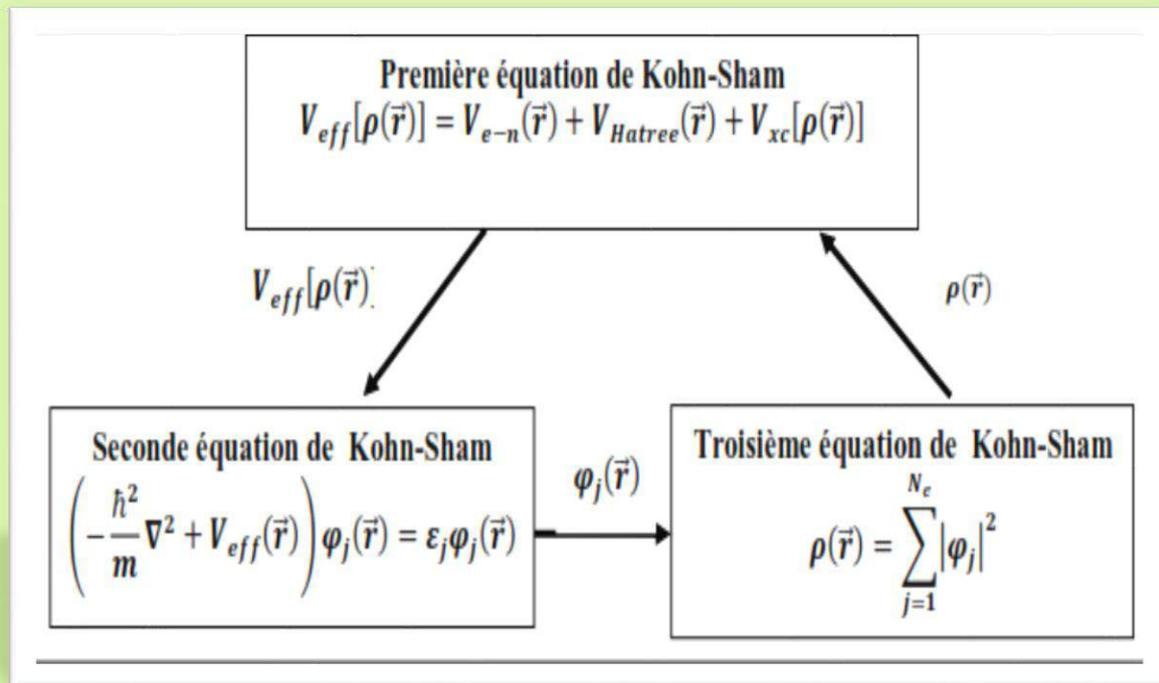


Figure I.1 : interdépendance des équations de Kohn-Sham

I.3).c) .Traitement de terme d'échange et corrélation :

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de **Kohn-Sham** demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie

inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $E_{\text{HK}}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{\text{xc}}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations :

I.4) L'introduction des approximations :

I.4.a). Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité local ou **LDA** [11] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \mathbf{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \mathbf{r} [12,13]. Ainsi, en un point \mathbf{r} auquel correspond une densité $\rho(\mathbf{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho]$ s'exprime alors de la manière suivant :

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] d\vec{\mathbf{r}} \quad (\text{I.24})$$

Où : ϵ_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . Elle peut-être considéré comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{\text{xc}} = \epsilon_{\text{x}}(\rho) + \epsilon_{\text{c}}(\rho) \quad (\text{I.25})$$

Le terme d'échange $\epsilon_{\text{x}}(\rho)$, appelé échange de **Dirac** [14], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{\text{xc}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{\mathbf{r}}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad (\text{I.26})$$

La partie corrélation $\epsilon_{\text{c}}(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs **Monte-Carlo** quantique de **Ceperley et Alder (1980)** [15]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de $\epsilon_{\text{c}}(\rho)$ comme celle de **Hedin et Lundqvist (1971)** [16] ou **Perdew et al** [17].

En utilisant la **LDA** (I.24) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(\mathbf{r})\epsilon_{\text{xc}}(\rho) d\mathbf{r}$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de **LDA** suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années (1977) avec les travaux de **Zunger** et **Freeman** [18-19], ainsi que ceux de **Moruzzi** et al (1978) [20].

Enfin, notons qu'un précurseur de la **LDA** a été introduit par Slater en (1951) [21] où il proposa la méthode **X_α** comme une simplification de la méthode **Hartree-Fock**. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 + V_{e-n}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{x\alpha}^{\text{LDA}}(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{I.27})$$

Avec le potentiel local **V_{xα}** :

$$V_{x\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.28})$$

Dans l'équation (I.28), **α** désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à **1**. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par **Schwarz** [22]. Il faut aussi noter que **Kohn** et **Sham** ont réalisé que l'équation **X_α** était équivalente à la **LDA**, si la corrélation était ignorée et si en plus **α=2/3**. La méthode **X_α** peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par ;

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[\frac{3}{4} \right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} d\vec{r} \quad (\text{I.29})$$

I.4.b). Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plus grande source d'erreur de la **LDA** provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs **DFT**, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la **LDA** fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de **Taylor** :

$$E_{xc}^{\text{GEA}}[\rho] = \int \epsilon_{xc}^{\text{GEA}}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int C_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \dots \quad (\text{I.30})$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (**GEA** ou Gradient Expansion Approximation). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la **LDA**. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la **LDA** un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors

l'approximation du gradient généralisé (**GGA** ou Generalized Gradient Approximation) à l'origine du succès de la **DFT** :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{I.31})$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \epsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \epsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{I.32})$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$\epsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) = \epsilon_x^{LDA} - \int F(s(\mathbf{r})) \rho^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.33})$$

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \quad (\text{I.34})$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [23, 24]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de **Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)** [25] dont la construction est transparente et libre de paramètres.

I – 4.c) Emploi du terme d'Hubbard :

Au sein de systèmes présentant des électrons f fortement localisés, l'interaction coulombienne de répulsion est telle que la **GGA** seule ne suffit pas à traiter correctement ces effets de corrélation, ce qui mène à une description erronée des propriétés électroniques du système. Par exemple, un matériau reconnu expérimentalement comme semi-conducteur peut être prédit comme isolant, d'après les calculs théoriques. Dans ce cas il convient d'ajouter un terme, dit terme **d'Hubbard** [86], au potentiel effectif de l'atome considéré : on parle alors de **LDA+U** ou de **GGA+U**. Différentes voies sont possibles pour inclure ce terme au formalisme de la **DFT**, menant toutes à des résultats similaires. Parmi celles-ci, l'approche décrite par Dudarev et al. [87] fait intervenir un potentiel d'Hubbard effectif, U_{eff} qui est la différence entre deux termes : le paramètre d'Hubbard U , et l'interaction d'échange J .

$$U_{\text{eff}} = U - J \quad (\text{I.35})$$

Ces paramètres seront directement intégrés à l'expression de l'Hamiltonien telle que décrite précédemment. Des études systématiques ont été réalisées afin d'établir, pour chacun des

éléments de la classification périodique, le couple (**U**, **J**) donnant la description la plus précise des propriétés de l'atome concerné [86].

I - 4.d) Les fonctionnelles hybrides:

L'emploi de la **LDA+U** ou de la **GGA+U** dans le cadre de la **DFT** permet une description étonnamment précise de la plupart des solides et molécules. Cependant, l'utilisation de ces deux approximations génère encore quelques erreurs significatives notamment lors du calcul de l'énergie fondamentale de petites molécules et du gap énergétique de systèmes étendus.

Afin de compenser ces failles, une nouvelle génération de fonctionnelles a été récemment élaborée. Dans ces modèles, la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation fait appel à la fois à des termes issus des méthodes **Hartree-Fock** et à d'autres issus du formalisme de la **DFT** (**LDA** ou **GGA**), d'où leur appellation de fonctionnelles hybrides. Actuellement, les fonctionnelles hybrides les plus courantes sont **PBE0**, **HSE03** et **B3LYP** [88-91]. Selon la proportion de termes **HF/DFT** utilisés pour générer une fonctionnelle, celle-ci sera plus ou moins adaptée au calcul d'une propriété précise [92]. Par exemple, les fonctionnelles **PBE0** et **HSE03** permettent un meilleur calcul des propriétés structurales, alors que **B3LYP** donne des résultats encore moins précis que ceux obtenus avec la fonctionnelle **GGA** couramment utilisée, **PBE** [25]. L'emploi de telles fonctionnelles en lieu et place de la **GGA** ou la **LDA** permet de se rapprocher encore des données expérimentales connues, tels que les paramètres de maille ou encore le gap énergétique de certains systèmes [92]. De manière générale, les fonctionnelles hybrides sont particulièrement efficaces pour la description de molécules et de matériaux isolants, mais pas pour les systèmes métalliques. Leur inconvénient majeur est que de tels calculs sont généralement plus gourmands en ressources informatiques que pour les fonctionnelles classiques, du fait de l'incorporation de termes **Hartree-Fock**.

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

La résolution des équations de **Kohn-Sham** (I-23) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de **Kohn-Sham** écrites sous forme:

$$\Psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad (\text{I.36})$$

Où: les $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{j\alpha}$ sont les fonctions de l'expansion.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la **DFT**, la solution auto-cohérente des équations de **KS** revient à déterminer les $C_{j\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de **KS** pour les points de symétrie dans la première zone de **Brillouin** permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière

itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.2). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(\mathbf{H} - \epsilon_j \mathbf{S}) \mathbf{C}_j = \mathbf{0} \quad (\text{I.37})$$

Avec : \mathbf{H} représente la matrice hamiltonienne et \mathbf{S} la matrice de recouvrement.

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

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

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^j + \alpha \rho_{out}^j \quad (\text{I.38})$$

j représente la $j^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

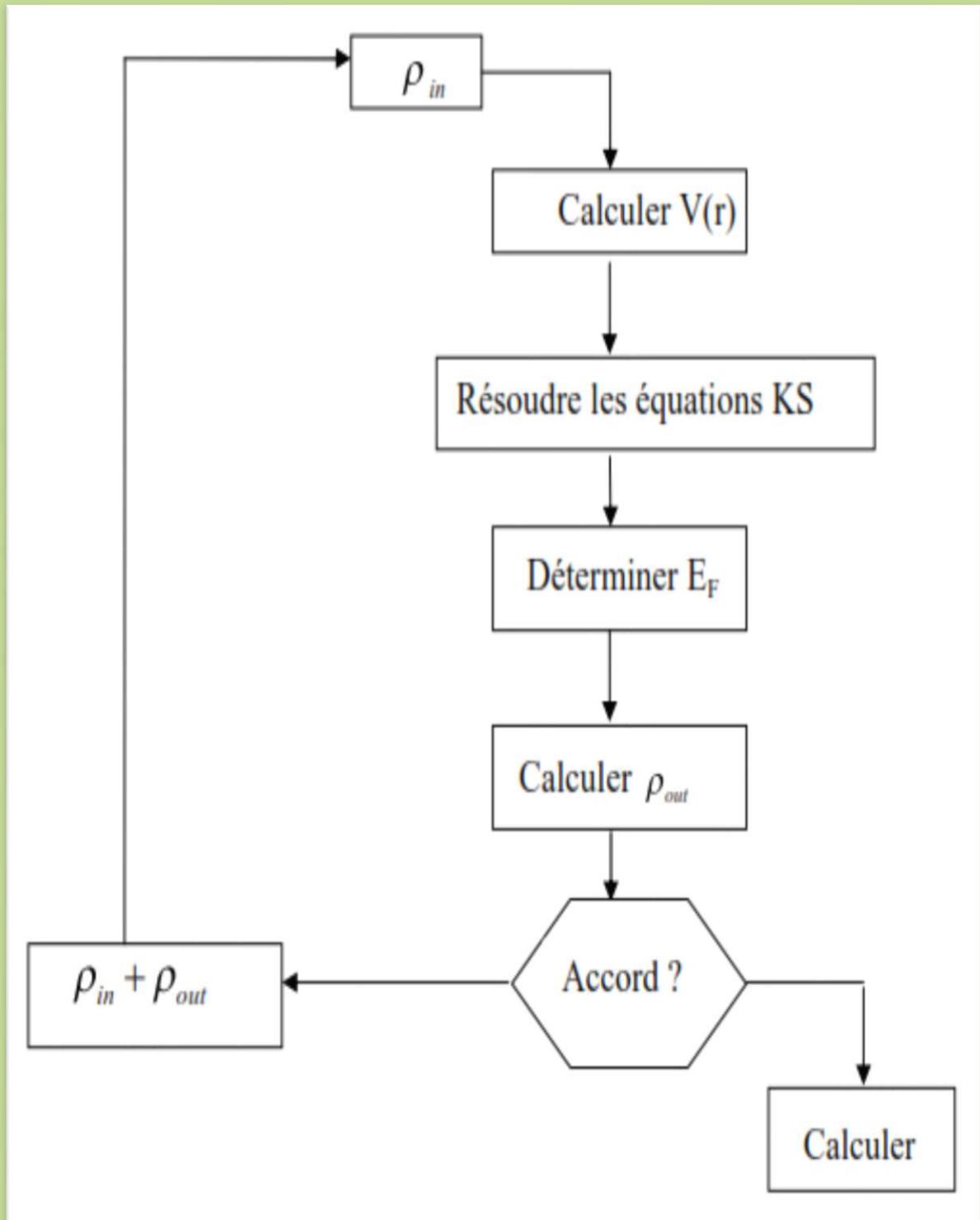


Figure I.2 : le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.

I.4.f).Limite de la DFT (systèmes électroniques fortement corrélés) :

On peut définir les systèmes électroniques fortement corrélés comme les systèmes pour lesquels une approximation de champ moyen, telle que la **DFT**, ne donne pas de bons résultats. En effet, les corrélations électroniques jouent un rôle important dans un solide lorsque la répulsion coulombienne U entre deux électrons sur un même atome est grande par rapport aux énergies associées à l'hybridation des orbitales d'atomes voisins, qui donne lieu aux bandes d'énergies de largeur W des électrons de conduction. Pour les systèmes qui possèdent des électrons $4f$ ou $5f$ très localisés, comme les terres rares, on s'attend à ce que (U/W) soit grand, même des systèmes avec des électrons d peuvent aussi être fortement corrélés [53].

Le système fortement corrélé le plus simple consiste en deux électrons distribués sur deux orbitales notées f et l (s, p, d ou autre orbitale hybride). L'orbitale f est supposée très localisée par rapport à l'orbitale l qui est plutôt étendue. Si les deux électrons se trouvent sur l'orbitale l , l'un avec *spin* U_p et l'autre avec *spin* D_n , l'énergie coulombienne est petite car les deux électrons peuvent se tenir à bonne distance l'un de l'autre de façon à la minimiser. De même, si l'un des électrons est sur l'orbitale f et le second sur l , la distance entre les deux est assez grande et nous pouvons négliger l'interaction coulombienne. Par contre, si les deux électrons sont sur l'orbitale f qui est très localisée, il y a une forte répulsion coulombienne U dont il faut tenir compte.

I.4.).Succès de la DFT :

La **DFT** permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-**Hartree-Fock**. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-**Hartree-Fock** ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la **DFT** soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs **DFT** donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organo-métalliques, métaux de transition ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la **DFT** sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la **DFT** délicate.

Pour la résolution des équations de **Kohn-Sham** plusieurs méthodes sont utilisées comme la méthode du pseudo-potentiel, la méthode linéaire de l'orbital muffin-Tin (**LMTO**), et la méthode linéaire des ondes planes augmentées (**LAPW**) qui fait l'objet de notre étude.

I.5)- La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW):

I.5)-a).Introduction :

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la **DFT**. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la **DFT** sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (**Full potentiel**) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (**MT**) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (**FP-LAPW**). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (**APW**).

I.5).b. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Salter expose la méthode **APW (Augmented Plane Wave)** dans son article [26, 27, 28]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (**APW**) [29] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de **Kohn et Sham** à un électron.

L'idée de cette méthode (**APW**) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions:

- Des sphères «**Muffin-Tin**» (**MT**) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_a .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «**Muffin-Tin**» (**MT**) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère **MT** de rayon R_a . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère **MT** et ondes planes dans la région interstitielle Figure (I.3).

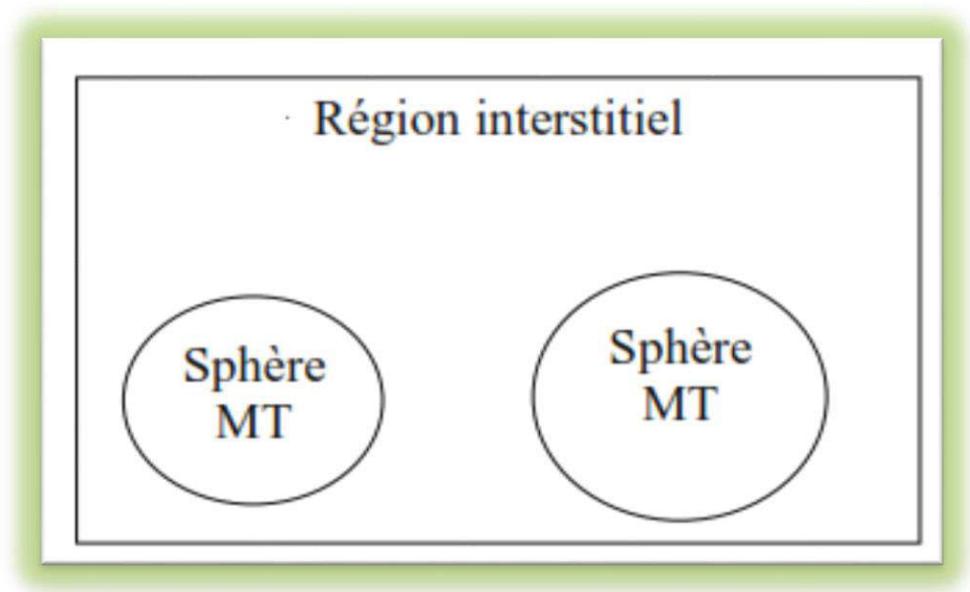


Figure I.3 : représentation de potentiel muffin Tin «MT».

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

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r < R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \mathbf{A}_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{I.39})$$

Où :

- R_{α} représente le rayon de la sphère **MT** et Ω le volume de la cellule.
- $\mathbf{C}_{\mathbf{G}}$ et \mathbf{A}_{lm} les coefficients de développement en harmoniques sphériques \mathbf{Y}_{lm} .

La fonction $U_l(\mathbf{r})$ est une solution de l'équation de **Schrödinger** pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{I.40})$$

$V(\mathbf{r})$ représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [30] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{I.41})$$

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

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de **Schrödinger** lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère **MT**, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$\left\{ A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum_G j_l(|\mathbf{K} + \mathbf{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \right\} \quad (\text{I.42})$$

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergies E_1 sont appelés coefficients variationnels de la méthode **APW**. Les fonctions individuelles étiquetées par \mathbf{G} deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient des ondes planes augmentées (**APWs**). Les fonctions **APWs** sont solutions de l'équation de **Schrödinger** dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_1 , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice \mathbf{G} .

La méthode **APW** présente quelques difficultés liées à la fonction $U_1(R_\alpha)$ présente dans l'équation (I.30). Suivant la valeur du paramètre E_1 , la valeur de $U_1(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère **MT**, entraînant ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode **APW** ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par **Koelling** [31] et par **Andersen** [32]. Cette modification consiste à présenter les fonctions d'ondes radiales $U_l(\mathbf{r})$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(\mathbf{r})$ donnant ainsi naissance à la méthode **LAPW**.

I.5.c. La méthode LAPW:

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**LAPW** : Linearised Augmented Plane Wave), développée par **Andersen** [35], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (**APW**) élaborée par Slater [26], [31], [35], [54], [55], [56] (les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de **Loucks** [40]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de poisson [57] a été ajoutée à la méthode **LAPW** pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur la surface de la sphère muffin-tin (**MT**), développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{i.k.r} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{I.43})$$

I.5.d. Principe de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode **FP-LAPW**, les fonctions de base dans les sphères **MT** sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(\mathbf{r})$, $Y_{lm}(\mathbf{r})$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(\mathbf{r})$, $Y'_{lm}(\mathbf{r})$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies dans la méthode **APW** et la fonction \dot{U}_l doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l'(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.44})$$

Dans le cas non relativiste ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère **MT**, la continuité des ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (**LAPWs**) de la méthode **FP-LAPW** :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r < R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

Où : les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions **LAPWs** sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions **LAPWs** sont mieux adaptées que les fonctions **APWs**. Si l'énergie E_l diffère peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions **APWs**. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = \dot{U}_l(E, r) + (E - E_l) U_l'(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II.46})$$

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

La méthode **FP-LAPW** assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère **MT**. Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode **APW** qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode **FP-LAPW** entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions **LAPWs** forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Si U_l est égale à zéro à la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode **FP-LAPW**.

Takeda et **Kubler** [33] ont proposé une généralisation de la méthode **LAPW** dans laquelle N fonctions radiales et leurs $N-1$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul

beaucoup plus long que dans la méthode **FP-LAPW** standard. **Singh [34]** a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de **Cutoff** des ondes planes.

I.5)-e. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

Avant de détailler la méthode **LAPW**, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode dérive de la méthode **APW**, et se réduit à elle essentiellement lorsque E_l est égale à l'énergie de bande ϵ , en plus les erreurs sur la fonction d'onde comme on l'a vu sont de l'ordre de $(\epsilon - E_l)^2$, et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(\epsilon - E_l)^2$. Donc, il semble nécessaire de poser E_l simplement auprès des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables, et d'utiliser d'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de E_l . Alternativement, il peut être envisagé de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables de E_l , et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, tandis que ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles ont échoué dans plusieurs autres, et la raison de cet échec est liée à la présence des états du cœur étendus appelés les états semi-cœur, dans plusieurs éléments, particulièrement, les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition, et les actinides.

Cependant, les fonctions augmentées $U_l(\mathbf{r})Y_{lm}$ et $U'_l(\mathbf{r})Y_{lm}$ sont orthogonales à n'importe quel état du cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf dans le cas où il n'y a pas des états du cœur avec la même l . Comme résultat, il y aura un composant des états du cœur d'étendus contenu dans les fonctions d'ondes de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur étendus varient selon le choix de E_l . Dans le cas le plus critique, il y a un chevauchement entre les basses **LAPW** et l'état du cœur qu'un faux composant connu sous le nom de bande fantôme apparaît dans le spectre.

Ces bandes fantômes se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état du cœur, et apparaissent souvent dans la partie valence du spectre car les fonctions radiales avec E_l ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde semi-cœur. Malgré que, ces bandes fantômes soient facilement indentifiables, elles ont une petite dispersion, elles sont hautement localisées dans la sphère, et ont le caractère l de l'état du cœur. Mais toutefois, leur présence empêche les calculs d'aboutir sans la modification de E_l . La solution idéal pour les éliminer est d'utiliser une extension d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états du cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l sélectionné.

I.5)-f. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode **FP-LAPW** sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères **MT** à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la

surface de la sphère **MT**. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(\mathbf{r})$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l'(\mathbf{r})$.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du **Cutoff** du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du **Cutoff** G_{\max} des ondes planes dans la sphère de **MT** pour un rayon R_a . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces **Cutoff**, tels que $R_a G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de **FP-LAPW** est assurée pour $R_a G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

I.5-i). Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(\mathbf{r})$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0 \quad (\text{I.47})$$

Où : $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère **MT** pour $l = 0$.

La condition aux limites $r U_l(0) = 0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l'(r) = r U_l(r) \quad (\text{I.48})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère **MT**.

$$\int_0^{R_a} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{I.49})$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (I.44) de la forme

$$h_l \dot{U}_l - E_l \dot{U}_l = U_l \quad (\text{I.50})$$

En utilisant la condition de normalisation (I.45), il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_a} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{I.51})$$

La fonction U_l est normalisée,

$$N_l = \int_0^{R_a} r^2 \dot{U}_l(r) dr \quad (\text{I.52})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode **FP-LAPW** peut être remplacée par l'équation suivante :

$$\mathbf{R}_\alpha^2 [\dot{U}_1(\mathbf{R}_\alpha) \dot{U}_1(\mathbf{R}_\alpha) - U_1(\mathbf{R}_\alpha) \dot{U}'_1(\mathbf{R}_\alpha)] = 1 \quad (\text{I.53})$$

$$\text{Avec: } \begin{cases} U'_1(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = \frac{\partial U_1(\mathbf{E}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \\ \dot{U}_1(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = \frac{\partial U_1(\mathbf{E}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{E}} \end{cases}$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions $U_1(\mathbf{r})$ et $\dot{U}_1(\mathbf{r})$. Avec cette normalisation on peut développer U_1 sous la forme :

$$U_1(\mathbf{E} + \delta) = U_1(\mathbf{E}) + \delta \dot{U}_1(\mathbf{E}) + \dots \quad (\text{I.54})$$

Avec ce choix, la norme de $U_1(\mathbf{r})$, soit $\|\dot{U}_1\|$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen [60] quand :

$$\|\dot{U}_1\| |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{I.55})$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- ✓ Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- ✓ Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- ✓ Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de $U_1(\mathbf{r})$.

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées dans la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par **Goedecker** [58].

I.5)-j). Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière. Dans la méthode **FP-LAPW**, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère **MT** et sont négligés dans la région interstitielle. En effet, la vitesse de l'électron est limitée par le **cut-off** dans l'espace des **k** points [59].

La modification relativiste consiste à remplacer (I.47) et (I.48) par les équations de Dirac correspondantes et leurs dérivées par rapport à l'énergie. **Koellin** et **Harmon** [61] (voir aussi **Rosicky** [62], **Wood** et **Boring** [63], **Takeda** [64], **Macdonald et al.** [65]) ont présenté une

technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet de spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

L'hamiltonien de Dirac est donné par :

$$\mathbf{H}_D = \mathbf{C}\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p} + (\boldsymbol{\beta} - \mathbf{1})mc^2 + V(\mathbf{r}) \quad (\text{I.56})$$

Avec les deux matrices $\boldsymbol{\alpha}$ et $\boldsymbol{\beta}$:

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{0} \end{bmatrix}; \boldsymbol{\beta} = \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{bmatrix} \quad (\text{I.57})$$

Si χ sont les vecteurs propres de \mathbf{H}_D , ils s'écrivent à l'aide des deux fonctions Φ et χ :

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (\text{I.58})$$

Φ est appelé la grande composante de la fonction d'onde et χ la petite.

L'équation de Schrödinger conduit à :

$$\mathbf{c}(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})\chi = (\varepsilon - V) \quad (\text{I.59})$$

$$\mathbf{c}(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})\Phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{I.60})$$

A partir de ces deux équations, il vient :

$$\frac{1}{2m}(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})\left(\mathbf{1} + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})\Phi + V\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{I.61})$$

En utilisant l'approximation :

$$\left(\mathbf{1} + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx \mathbf{1} - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (\text{I.62})$$

$$\text{Avec: } \begin{cases} \mathbf{p}V = V\mathbf{p} - i\hbar\nabla V \\ (\boldsymbol{\sigma}\nabla V)(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}) = (\boldsymbol{\sigma}\nabla \mathbf{p}) + i\boldsymbol{\sigma}[\nabla, \mathbf{p}] \end{cases}$$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par Φ :

$$\left[\left(\mathbf{1} - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - V\right]\Phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V \nabla \Phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\boldsymbol{\sigma}[\nabla V, \mathbf{p}]\Phi) = \varepsilon\Phi \quad (\text{I.63})$$

Dans le cas où le potentiel possède une symétrie sphérique, l'équation (I.14) devient :

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{\mathbf{L}}, \vec{\mathbf{s}})\right]\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{I.64})$$

Les deux premiers termes correspondent à l'équation de **Schrödinger** non relativiste, le troisième et le quatrième proviennent respectivement de la correction de masse et de **Darwin**.

Quant au dernier terme, il correspond au couplage spin-orbite. A cause de ce dernier terme, Ψ n'est plus une fonction propre du moment de spin.

La solution de l'équation de **Dirac** à l'intérieur de la sphère **MT** devient :

$$\Psi_{k\mu} = \begin{pmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{pmatrix} \quad (\text{I.65})$$

Et les fonctions f_k et g_k vérifient les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c} (V - E) g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right) f_k \quad (\text{I.66})$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\left(\frac{k-1}{r}\right) g_k + 2Mcf_k \quad (\text{I.67})$$

Ou' :

$$M \equiv m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{I.68})$$

k, est le numéro quantique relativiste donné par l et j .
 $\chi_{k\mu}$ l'opérateur de spin.
M et **c** la masse et la vitesse de la lumière.

Le traitement des deux équations couplées **(I.63)** et **(I.64)** donne :

$$\left(\frac{-1}{2M}\right) \left[g''_k + \frac{2}{r} g'_k - \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right] - \frac{V' g'_k}{4M^4 c^2} + V g_k - \frac{\frac{k+1}{r}}{4M^4 c^2} = E g_k \quad (\text{I.69})$$

Le dernier terme qui représente le couplage spin-orbite et qui dépend de la valeur de **k** (**k=l** ou **k=-(l+1)**) est négligeable dans un premier temps et sera pris en compte par la suite.

Ainsi, **Koelling** et **Harmon** [61] (voir aussi **Rosicky** [62], **Wood et Boring** [63], **Takeda** [64], **Macdonald et al.** [65]) ont présenté une technique pour résoudre ces équations avec un potentiel sphérique et une nouvelle fonction :

$$\Phi_k \equiv \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{I.70})$$

Qui donne, compte tenu de l'équation **(I.65)**

$$f_k = \Phi_k + \frac{1}{2Mc r} (k + 1) g_k \quad (\text{I.71})$$

A partir de l'équation **(I.67)**, en négligeant le dernier terme et en remplaçant g'_k par sa valeur, on obtient l'expression :

$$\Phi'_k = -\frac{2}{r} \Phi_k + \left[\frac{l(l+1)}{2Mc r^2} + \frac{1}{c} (V - E) \right] g_k \quad (\text{I.72})$$

Dans laquelle on a remplacé l'indice \mathbf{k} par \mathbf{l} . Les équations (I.70) et (I.71) forment un système d'équations couplées. On peut le résoudre de la même façon que pour l'équation radiale standard de **Dirac**.

L'équation (I.63) devient :

$$\Psi_{k\mu} \cong \begin{pmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_l \chi_{k\mu} \\ -i(-\Phi_l + \frac{(k+1)}{2Mc r^2} g_l) \chi_{k\mu} \end{pmatrix} \quad (\text{I.73})$$

Et l'équation (I.71) écrite avec les nombres quantiques $l\mathbf{m}$:

$$\Psi_{k\mu} \cong \begin{pmatrix} \tilde{\Phi} \\ \tilde{\chi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r (-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L) Y_{lm} \chi_s \end{pmatrix} \quad (\text{I.74})$$

Où : χ_s est l'opérateur de spin non relativiste (**Spin-haut, Spin-bas**).

Pour faciliter la résolution des équations séculaires relativistes (I.71) et (I.72)

Louks [66] définit les fonctions suivantes :

$$\begin{cases} \mathbf{P}_1 = r \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{Q}_1 = r c \Phi_1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \mathbf{P}'_1 = 2M\mathbf{Q}_1 + \frac{1}{r} \mathbf{P}_1 \\ \mathbf{Q}'_1 = -\frac{1}{r} \mathbf{Q}_1 + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] \mathbf{P}_1 \end{cases} \quad (\text{I.75})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que pour l'équation de **Schrödinger non relativiste** à l'aide de la condition aux limites suivante :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (\frac{Zc}{v})^2]^{1/2} - 1}{\frac{Zc}{v}} \quad (\text{I.76})$$

Le terme de spin-orbite $\left(\frac{v'}{4M^2 c^2} \right) (\mathbf{K} + \mathbf{1}) \mathbf{P}$ est alors ajouté à l'équation (I.75). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations semblables à celles du cas non relativiste, soit :

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{P}}'_1 = 2(\dot{M}\mathbf{Q}_1 + M\dot{\mathbf{Q}}_1) + \frac{1}{r} \dot{\mathbf{P}}_1 \\ \dot{\mathbf{Q}}'_1 = -\frac{1}{r} \dot{\mathbf{Q}}_1 + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E) \right] \dot{\mathbf{P}}_1 - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + \mathbf{1} \right] \mathbf{P}_1 \end{cases} \quad (\text{I.77})$$

On détermine les composantes \mathbf{g}_l et \mathbf{g}_l à partir des solutions de \mathbf{P}_1 et \mathbf{Q}_1 . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et de l'élément de matrice. Ainsi, la quantité U_2 est remplacée dans l'équation (I.75) par $\mathbf{g}_1^2 + \mathbf{f}_1^2$. Cependant, à la surface de la sphère, la composante \mathbf{f}_1 disparaît et il ne reste plus que la composante \mathbf{g}_1 et sa dérivée. Dans le cas où les effets de spin-orbite sont pris en compte, l'équation séculaire de l'hamiltonien s'écrit à l'aide des fonctions de base initiales sous la forme :

$$\langle \text{Im}s | \mathbf{H} | \text{l}'\text{m}'\text{s}' \rangle = \epsilon_{\text{Im}s} \langle \text{Im}s | \text{l}'\text{m}'\text{s}' \rangle + \delta_{\text{u}' } \int \text{d}^3\text{r} \frac{\mathbf{g}_l^2}{(2\text{M}c)^2} \left(\frac{1}{r} \mathbf{V}' \right) (\chi_s^+ \mathbf{Y}_{\text{Im}}^* \sigma \cdot \text{L} \mathbf{Y}_{\text{l}'\text{m}'\text{s}'} \chi_{s'}) \quad (\text{I.78})$$

Où : la matrice de recouvrement est :

$$\langle \text{Im}s | \text{l}'\text{m}'\text{s}' \rangle = \delta_{\text{u}' } (4\pi \delta_{\text{mm}' } \delta_{\text{ss}' } \text{N}_1 - \text{S}_1 \int \text{d}^2\text{r} \chi_s^+ \mathbf{Y}_{\text{Im}}^* \sigma \cdot \text{L} \mathbf{Y}_{\text{l}'\text{m}'\text{s}'} \chi_{s'}) \quad (\text{I.79})$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} \text{N}_1 \equiv \int \text{d}\mathbf{r} r^2 \left\{ \mathbf{g}_l^2 + \frac{1}{(2\text{M}c)^2} \left[\mathbf{g}_l'^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} \mathbf{g}_l^2 \right] \right\} \\ \text{S}_1 \equiv \int \text{d}\mathbf{r} r^2 \left(\frac{1}{(2\text{M}c)^2} \right)^2 (2\mathbf{g}_l \mathbf{g}_l' + \frac{1}{r^2} \mathbf{g}_l^2) \end{cases} \quad (\text{I.80})$$

En résumé, le deuxième terme dans les équations (I.79) et (I.80) provient de l'interaction **spin-orbite**, et ces deux équations ont été obtenues à partir d'un potentiel à symétrie sphérique indépendant du spin. Si on avait choisi un potentiel dépendant du spin, on aurait dû utiliser une expression semblable tout en gardant toutefois le signe des spins (**Spin-haut, Spin-bas**).

I.5-k). Détermination des coefficients Alm et Blm :

Les coefficients **A_{lm}** et **B_{lm}** sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de **MT**.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle :

$$\Phi(\mathbf{k}_n) = \Omega^{-1/2} \exp i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r} \quad (\text{I.81})$$

$$\text{Avec : } \mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères **MT**.

$$\Phi(\mathbf{k}_n) = \sum [\mathbf{A}_{\text{Im}} \mathbf{U}_l(\mathbf{E}_l) + \mathbf{B}_{\text{Im}} \dot{\mathbf{U}}_l(\mathbf{E}_l)] \mathbf{Y}_{\text{Im}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.8}).$$

Dans cette équation, **Ω** est le volume de la cellule, **k** le vecteur d'onde, et **K_n** un vecteur du réseau réciproque.

- ✓ A l'opposé du formalisme de la méthode **APW** standard, dans laquelle l'énergie **E_l** est constante, la méthode **FP-LAPW** permet de choisir des valeurs différentes du paramètre **E_l** suivant la valeur du moment angulaire.
- ✓ La condition aux limites à la surface de la sphère de **MT** permet d'utiliser un développement en **ondes planes de Rayleigh**.

$$\Phi(\mathbf{k}_n, \mathbf{R}_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(\mathbf{k}_n \mathbf{R}_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) Y_{lm}(\mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{I.83})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$\mathbf{A}_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) \mathbf{a}_{lm}(\mathbf{k}_n) \quad (\text{I.84})$$

$$\mathbf{a}_l(\mathbf{k}_n) = \frac{\dot{U}_l \left(\frac{d}{d\mathbf{r}} \right) j_l(\mathbf{k}_n \mathbf{R}_\alpha) - \left(\frac{d\dot{U}_l}{d\mathbf{r}} \right) j_l(\mathbf{k}_n \mathbf{R}_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{d\mathbf{r}} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{d\mathbf{r}} \right) \right]}$$

$$\mathbf{B}_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(\mathbf{k}_n) \mathbf{b}_{lm}(\mathbf{k}_n)$$

$$\mathbf{b}_l(\mathbf{k}_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{d\mathbf{r}} \right) j_l(\mathbf{k}_n \mathbf{R}_\alpha) - U_l \left(\frac{d}{d\mathbf{r}} \right) j_l(\mathbf{k}_n \mathbf{R}_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{d\mathbf{r}} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{d\mathbf{r}} \right) \right]}$$

- Et, compte tenu de l'équation (I.53), (I.85) devient :

$$\mathbf{A}_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) \mathbf{a}_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{I.85})$$

$$\mathbf{a}_l(\mathbf{k}_n) = [\dot{U}_l j_l'(n) - U_l' j_l(n)]$$

$$\mathbf{B}_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(\mathbf{k}_n) \mathbf{b}_l(\mathbf{k}_n)$$

$$\mathbf{b}_l(\mathbf{k}_n) = [U_l' j_l(n) - \dot{U}_l j_l'(n)]$$

Où : $j_l(\mathbf{k}_n \mathbf{R}_\alpha)$ est remplacé par $i_l(n)$.

Cette procédure dans la méthode **FP-LAPW** a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode **APW**.

I.5)-1). Détermination des potentiels :

I.5)-1).1. La résolution de l'équation de Poisson :

Le potentiel utilisé dans les équations de **KS** comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme **coulombien** $V_c(\mathbf{r})$. Le terme **coulombien** est la somme du potentiel de **Hartree** ($V_n(\mathbf{r})$) et du potentiel nucléaire.

$V_c(\mathbf{r})$ est déterminé par l'**équation de Poisson** à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{I.86})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque.

La méthode de résolution dite de la « **pseudo-charge** » due à **Hamann [67]** et **Weinert [68]** est basée sur deux observations :

- ✓ La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- ✓ Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de **Fourier** :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{I.87})$$

Et les ondes planes $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ sont calculées à partir de la fonction de **Bessel** j_l :

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(\mathbf{G}r) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(\mathbf{G}R)}{\mathbf{G}r} & \mathbf{G} \neq \mathbf{0} \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & \mathbf{G} = \mathbf{0} \end{cases} \quad (\text{I.88})$$

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|\mathbf{G}||\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\mathbf{G}) Y_{lm}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha) \quad (\text{I.89})$$

Où : \mathbf{r} est la coordonnée radiale, \mathbf{r}_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

$$V_c(\mathbf{G}) = \frac{4\pi\rho(\mathbf{G})}{G^2} \quad (\text{I.90})$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} a été trouvé directement par intégration de (I.90).

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) = \sum_v V_v^{PW}(\mathbf{r}) K_v(\mathbf{r}) \quad (\text{I.91})$$

Soit :
$$K_v(\mathbf{r}) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.92})$$

Donc
$$V_v^{PW} = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.93})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère **MT** par l'utilisation de **la fonction de Green**.

$$V_v(\mathbf{r}) = V_{lm}^{PW}(\mathbf{r}) \left(\frac{r}{R}\right)^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right] \quad (\text{I.94})$$

Où : les $\rho_v(\mathbf{r})$ sont les parties radiales de la densité de charge.

I.5)-1).2. Potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (**LDA**), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de **la transformation de Fourier [69,70]**.

Mattheiss [71] a utilisé la formule de **Wigner [72]** pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{I.95})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

I.5).1. Les équations variationnelles :

La méthode variationnelle [73] utilise la solution la plus générale des orbitales de **KS** :

$$\Psi = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \Phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}_{\mathbf{G}}) \quad (\text{I.96})$$

Ces fonctions de base satisfont à la fois les conditions aux limites des cellules et les conditions de liaison à la surface des sphères de **MT**. L'équation :

$$\mathbf{H}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \mathbf{E} \mathbf{S}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad (\text{I.97})$$

Revient à résoudre un simple déterminant séculaire dont les éléments de matrice, $\mathbf{S}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ et $\mathbf{H}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ (recouvrement et hamiltonien) sont :

$$\begin{cases} \mathbf{S}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \langle \Phi_{\mathbf{G}} | \Phi_{\mathbf{G}'} \rangle \\ \mathbf{H}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \langle \Phi_{\mathbf{G}} | \mathbf{H} | \Phi_{\mathbf{G}'} \rangle \end{cases} \quad (\text{I.98})$$

Où :

$$\begin{cases} \mathbf{S}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \mathbf{d}^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\alpha} \mathbf{S}_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \\ \mathbf{H}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \mathbf{d}^3\mathbf{r} \Theta(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{G} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} [\mathbf{T} + \mathbf{V}_{\text{PW}}] e^{i(\mathbf{G}' + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\alpha} [\mathbf{H}_{\alpha}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') + \mathbf{V}_{\alpha}^{\text{NS}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}')] \end{cases} \quad (\text{I.99})$$

Dans l'expression de $\mathbf{S}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second de symétrie sphérique.

Dans l'expression de $\mathbf{H}_{GG'}$, le premier terme représente les régions interstitielles où \mathbf{T} est l'opérateur énergie cinétique et $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ une fonction échelon dont la transformée de **Fourier** est égale à zéro à l'intérieur des sphères et à un dans les zones interstitielles. Le second est la somme de l'hamiltonien \mathbf{H} et d'un potentiel non sphérique \mathbf{V}_{NS} .

Les fonctions de base dans la méthode **FP-LAPW** se transforment comme des ondes planes. Il est donc facile d'exploiter la symétrie d'inversion en choisissant l'origine de la maille primitive confondue avec le centre d'inversion. Avec ce choix, \mathbf{H} et \mathbf{S} deviennent des matrices symétriques réelles.

I.5.m). Traitement des effets de spin-orbite :

Le terme de spin-orbite (négligé dans l'approximation relativiste) est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques.

Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit :

$$\begin{aligned} & \left\langle \varphi_{\mathbf{G}}^{\sigma} \left| \mathbf{H}^{SO} \right| \varphi_{\mathbf{G}'}^{\sigma'} \right\rangle = \\ & \sum_{lm'l'm'} [A_{lm}^*(\mathbf{G}) A_{l'm'}(\mathbf{G}) \left\langle \mathbf{U}_{lm}^{\sigma} \left| \mathbf{H}^{SO} \right| \mathbf{U}_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle B_{lm}^*(\mathbf{G}) A_{l'm'}(\mathbf{G}') \left\langle \mathbf{U}_{lm}^{\sigma} \left| \mathbf{H}^{SO} \right| \mathbf{U}_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle + \\ & A_{lm}^*(\mathbf{G}) B_{l'm'}(\mathbf{G}') \left\langle \mathbf{U}_{lm}^{\sigma} \left| \mathbf{H}^{SO} \right| \mathbf{U}_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle + B_{lm}^*(\mathbf{G}) B_{l'm'}(\mathbf{G}') \left\langle \mathbf{U}_{lm}^{\sigma} \left| \mathbf{H}^{SO} \right| \mathbf{U}_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{I.100})$$

$$\text{Soit : } \left\langle \mathbf{U}_{lm}^{\sigma} \left| \mathbf{H}^{SO} \right| \mathbf{U}_{l'm'}^{\sigma'} \right\rangle = 4\pi \delta_{ll'} (\chi_{\sigma}^+ \mathbf{Y}_{lm}^* \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L} \mathbf{Y}_{l'm'} \chi_{\sigma'}) \int d\mathbf{r} P_1 P_{1'} \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (\text{I.101})$$

Où : \mathbf{P}_1 est la partie la plus importante de la fonction radiale \mathbf{U}_l et \mathbf{V} la partie sphérique du potentiel.

I.6) Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode **FP-LAPW** est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [74]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [75-76] et les éléments des métaux de transition [77-79]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- ✓ L'usage des fenêtres d'énergie multiple **A**.
- ✓ L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

I.6)-a). Les fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [71-76]. Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode **LAPW**, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode **FP-LAPW** est basée sur le fait que les fonctions U_l et U_l' sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

I.6)-b). Le développement en orbitales locales :

Le développement de la méthode **LAPW** consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par **Takeda [68]**, **Smrcka [80]**, **Petru [81]** et **Schanghnessy [82]**. Récemment **Singh [83]** a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U_l'(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{I.102})$$

Où : les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

I.6)-c). Densité de charge de valence :

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de **Schrödinger** est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné.

$$\sum_{nk} |\Psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad (\text{I.103})$$

Ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagé pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : On a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale anti-liante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux.

La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = 2e \sum_{\mathbf{n}\mathbf{k}} |\Psi_{\mathbf{n},\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.104})$$

Où : $\Psi_{\mathbf{n},\mathbf{k}}$ est la fonction d'onde de l'électron de valence, \mathbf{n} l'indice de la bande et \mathbf{k} le vecteur d'onde.

La densité de charge est calculée dans différentes directions et plans cristallographiques. La densité de charge de valence calculée par la méthode **LAPW** présente deux composantes [83] :

✓ La densité de charge interstitielle, développée en ondes planes, donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{j}} \mathbf{W}(\mathbf{k}, \mathbf{j}) \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \Phi_{\mathbf{G}',\mathbf{k},\mathbf{j}}^* \Phi_{\mathbf{G},\mathbf{k},\mathbf{j}} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{I.105})$$

Où : le vecteur \mathbf{r} est limité aux régions interstitielles, les $\Phi_{\mathbf{G},\mathbf{k},\mathbf{j}}$ étant les coefficients du vecteur propre de la $\mathbf{j}^{\text{ème}}$ bande et $\mathbf{W}(\mathbf{k}, \mathbf{j})$ représentant le poids associé au point \mathbf{k} .

✓ Une densité de charge située dans la sphère, donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{v}} \rho_{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) \mathbf{K}_{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{j}} \mathbf{W}(\mathbf{k}, \mathbf{j}) \sum_{\mathbf{G}\mathbf{l}\mathbf{m}} \sum_{\mathbf{G}'\mathbf{l}'\mathbf{m}'} [\mathbf{b}_{\mathbf{l}\mathbf{m}}^*(\mathbf{G}) \mathbf{a}_{\mathbf{l}'\mathbf{m}'}(\mathbf{G}') \dot{\mathbf{U}}_{\mathbf{l}}(\mathbf{r}) \mathbf{U}_{\mathbf{l}'\mathbf{m}'}(\mathbf{r}) + \mathbf{a}_{\mathbf{l}\mathbf{m}}^*(\mathbf{G}) \mathbf{b}_{\mathbf{l}'\mathbf{m}'}(\mathbf{G}') \mathbf{U}_{\mathbf{l}}(\mathbf{r}) \dot{\mathbf{U}}_{\mathbf{l}'\mathbf{m}'}(\mathbf{r}) + \mathbf{b}_{\mathbf{l}\mathbf{m}}^*(\mathbf{G}) \mathbf{b}_{\mathbf{l}'\mathbf{m}'}(\mathbf{G}') \dot{\mathbf{U}}_{\mathbf{l}}(\mathbf{r}) \dot{\mathbf{U}}_{\mathbf{l}'\mathbf{m}'}(\mathbf{r})] \quad (\text{I.106})$$

$$\text{Avec: } \begin{cases} \mathbf{A}_{\mathbf{l}\mathbf{m}} = \sum \mathbf{C}_{\mathbf{G}} \mathbf{a}_{\mathbf{l}\mathbf{m}}(\mathbf{G}) \\ \mathbf{B}_{\mathbf{l}\mathbf{m}} = \sum \mathbf{C}_{\mathbf{G}} \mathbf{b}_{\mathbf{l}\mathbf{m}}(\mathbf{G}) \end{cases} \quad (\text{I.107})$$

La sommation sur \mathbf{k} doit être faite dans toute la **zone de Brillouin**.

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales à l'aide des coefficients harmoniques du réseau. Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première **zone de Brillouin**.

I.7)- Le code Wien2k :

Historiquement, **Wien2k** a été développé par **Peter Balha** et **Karlheinz Schwartz** de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de **Vienne (Autriche)**. Ce code a été distribué pour la première fois en **1990**. Les versions suivantes ont été **WIEN93**, **WIEN97** [44], **WIEN2K** [84].

Une application réussie de la méthode **FP-LAPW** est le programme **Wien**, un code développé par **Balaha, Schwartz** et **Luitz** [44]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [45-46], les systèmes supraconducteurs à haute température [47], les minéraux, les surfaces des métaux de transition [49], les oxydes non ferromagnétiques [50] et même les molécules [46]. **Wien2k** [84] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le **C-SHEL SCRIPT**. L'usage des différents programmes est présenté dans la (figure I.4).

I.7)-a).L'initialisation :

Après avoir rentré dans un fichier de données la structure du cristal étudié, l'étape d'initialisation fait intervenir cinq programmes qui s'exécutent successivement. Elle permet de réunir l'ensemble des données nécessaires au calcul **auto-cohérent** :

NN: C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

SYMMETRY: Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion **LM** pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille **k** dans la **zone de Brouillin**.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle **SCF** par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**.

I.7)-b).Calcul auto-cohérent :

Alors un cycle **auto-cohérent** est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifier le critère de convergence.

I.7)-c).Calcul des propriétés :

Le calcul des propriétés physique se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : Détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : Calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bande en utilisant les vecteurs propres générés par **LAPW1**.

OPTIC : Calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons **X**.

I.7)-d).La fonctionnelle de Tran et Blaha :

Cette partie a pour but de présenter de manière succincte et en se basant sur l'article de **Tran** et **Blaha** publié le **3 Juin 2009** dans **Physical Review Letters**, la nouvelle fonctionnelle mise au point par messieurs **Tran** et **Blaha**.

De Becke et **Johnson** à **Tran** et **Blaha**, description mathématique de la fonctionnelle :

La fonctionnelle de **Tran** et **Blaha** notée (**mBJ**) est une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson**. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que **LDA** [10] ou **PBE** (la version du **GGA** pour les solides) [85]. **Tran** et **Blaha** proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson**, sous la forme :

$$\mathbf{v}_{\mathbf{x};\sigma}^{\text{mBJ}}(\mathbf{r}) = \mathbf{c}\mathbf{v}_{\mathbf{x};\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3\mathbf{c}-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2\mathbf{t}_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{I.108})$$

Avec :

La densité électronique :

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{I.109})$$

La densité d'énergie cinétique (**Tran** et **Blaha** fait partie des **méta- GGA**) :

$$\mathbf{t}_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi_{i,\sigma}^* \nabla \varphi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{I.110})$$

Le potentiel de **Becke-Roussel** :

$$\mathbf{v}_{\mathbf{x};\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.111})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est, à peu près équivalent au potentiel **Becke** et **Johnson** [52]. Pour les atomes ils sont quasiment. [51]

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si prend on retomber sur la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson** [52]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})}$.

La forme proposée pour est la suivante :

$$\mathbf{C} = \alpha + \beta \left(\frac{1}{v_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} \mathbf{d}^3 \mathbf{r}' \right)^{1/2} \quad (\text{I.112})$$

α et β sont deux paramètres libre, v_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

REFERENCES:

- [1]: P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) **123**, 714, (1929).
[2]: E. Schrödinger, Ann.phys,**79**, 489, (1926); E.Schrondinger, Ann.Phys.,**79**, 361,(1926).
[3]: M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., **84**, 457, (1927).
[4]: D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89, (1928).
[5]: V. Fock, Z. Phys. **61**, 126(1930).
[6]: L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Phil. Soc., **23**, 542, (1927).
[7]: E. Fermi, Un metodo satatistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome,Rend. Accad. Naz. Lincei, **6**, 602, (1927).
[8]: R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford Science Publication), (1989).
[9]: P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **B 136**, 864, (1964).
[10]: W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, **A1133**, 140, (1965).
[11]: R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
[12]: A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098, (1988).
[13]: J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671, (1992)
[14]: P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. **23**, 542, (1927).
[15]: D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566, (1980).
[16]: L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, J. Phys. C **4**, 2064, (1971).
[17]: J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy, Phys. Rev. B **45**, 13244, (1992).
[18]: A. Zunger and A. J.freeman, Phys. Rev. B **16**, 2901, (1977).
[19]: A. Zunger and A. J.freeman, Phys. Rev. B **16**, 4716, (1977).
[20]: V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. William, Calculated Electronic Properties of Metal, Pergamon, New York (1978).
[21]: J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385, (1951).
[22]: C. Fiolhais, F. Nogeria and M. Marque. A premire in Densty Fonctinnele Theory, Spring, (2003).
[23]: J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **55**, 1665, (1985).
[24]: J. P. Perdew, Physica B **1**, 172 (1991).
[25]: J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
[26]: J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
[27]: J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, **35**, (1937).
[28]: T. Loucks. The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York (1967).
[29]: Im Tsidilkovski, Band structure of semiconductors, **19**, 35, (1982).
[30]: O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 2041, (1975).
[31]: D. D. Koelling and G. O. Abrman, J. Phys. **F5**, 2041, (1975).
[32]: O. K. Andersen, Phys. Rev. **B12**, 3060, (1975).
[33]: T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. **F 5**, 661, (1979).
[34]: D. Singh, Phys. Rev. B **44**, 6388, (1991).
[35]: O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060, (1975).
[36]: D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441, (1991).
[37]: D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849, (1992).

- [38] : D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451, (1991).
[39] : S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858, (1990).
[40] : D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388, (1991).
[41] : E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15, (2000).
[42] : G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. **64**, 195134, (2001).
[43] : D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. **212**, 662, (1979).
[44] : P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
[45] : P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153, (1989).
[46] : P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545, (1995).
[47] : K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051, (1990).
[48] : B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist **81**, 545, (1996).
[49] : B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387, (1995).
[50] : X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038, (1998).
[51] : F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102**, 226401, (2009).
[52] : A.D. Becke and E.R. Johnson, J. Chem. Phys. **124**, 220110,1 (2006).
[53] : Site web : www.inln.cnrs.fr/activites/systemes-fortement-corrélés-et-gaz-quantique.
[54] : J. Koringa, Physica, **13**, 392, (1947).
[55] : F.S. Ham and B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786, (1961).
[56] : J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry, **1**, 35, (1964).
[57] : E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864, (1981).
[58] : S. Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881, (1993).
[59] : D. D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107, (1977).
[60] : M. Tanaka, Y. Katsuya, Y. Matsushita, Sakata, O. J. Ceram. Soc. Jpn, **121**, 287, (2013).
[61] : Arturas Vailionis et al. Appl. Phys. Rev. B **76**, 126, (2007).
[62] : J. C. Jiang et al. Phys. Rev. B **74**, 104, (2006).
[63] : A. J. Williams et al, Physical Review, **B 73**, 409, (2006).
[64] : J. M. Longo, P. M. Raccah and J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. **39**, 1327, (1968).
[65] : A. J. Williams et al, Physical Review, **B 73**, 409, (2006).
[66] : B. Pranoto, Int. J. Electrochem. Sci, **7**, 525, (2012).
[67] : J.G. Zhao et al. Journal of Solid State Chemistry, **180**, 2823, (2007).
[68] : G. M. Leitus et al. Journal of Magnetic Materials, **206**, 27, (1999).
[69] : W. Bench, H. W. Schmalte, A. Reller, Solid State Ion. **43**, 171, (1990).
[70] : G. Santi, T. Jarlborg, J. Phys. Condens. Matter, **9**, 9563, (1997).
[71] : D.M. Hanetal, Physica **B 405**, 3117, (2010).
[72] : A. Callaghan, C. W. Moeller, R. Ward, Inorg. Chem, **5**, 1572, (1966).
[73] : J.M. Longo, P.M. Raccah, J.B. Goodenough, J. Appl. Phys. **39**, 1327, (1968).
[74] : S.N. Bushmeleva, et al Mag. Materials, **205**, 491, (2006).
[75] : J.J. Randall, R. Ward, J. Am. Chem. Soc, **81**, 2629, (1959).
[76] : J.G. Zhao et al, Journal of Solid State Chemistry, **1821**, 524, (2009).
[77] : Qasim et al, Journal of Solid State Chemistry, **206**, 242, (2013).
[78] : M. V. Rama Rao et al, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **62**, 797, (2001).
[79] : C. W. Jones, P.D. Battle, P. Lightfoot, W.T.A. Harisson, Acta Crystallogr. Sec. **C45**, 365, (1989).
[80] : S.A. Grigera, P. Gegenwart, R.A. Borzi, F. Weickert, A.J. Schofield, R.S. Perry, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Maeno, A.G. Green, A.P. Mackenzie, Science, **306**, 1154, (2004).
[81] : Z.Q. Mao, T. He, M.M. Rosario, K.D. Nelson, D. Okuno, B. Ueland, I.G. Deac, Y. Liu, P. Schiffer, R.J. Cava, Phys. Rev. Lett. **90**, 601, (2003).

- [82] : K. Yoshimura, T. Imai, T. Kiyama, T. Thurber, A.W.Hunt, K. Kosuge, Phys. Rev. Lett., **83**, 4397, (1999).
- [83] : L. Klein, J. S.Dodge, C.H. Ahn, J.W. Reiner, T.H. Geballe, M.R. Beasley, K. Kapitulnik, J. Phys. Condens. Matter, **8**, 10111, (1996).
- [84] : P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, K. Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, **3**, 950131, (2001).
- [85] : J. P. Perdew and K. Burke, Int. Quantum Chem. **57**, 309 (1996).
- [86] : Anisimov, V.I., J. Zaanen, and O.K. Andersen, Physical Review **B44**, 943, (1991).
- [87] : Dudarev, S.L., et al., Physical Review **B57**, 1505, (1998).
- [88] : Heyd, J. and G.E. Scuseria,. The Journal of Chemical Physics, **121**, 1187, (2004).
- [89] : Paier, J., et al., The Journal of Chemical Physics, **124**, 154709, (2006).
- [90] : Paier, J., M. Marsman, and G. Kresse, Journal of Chemical Physics, **127**, 024103, (2007).
- [91] : Heyd, J., et al., The Journal of Chemical Physics, **123**, 174101, (2005).
- [92] : Marsman, M., et al., Journal of Physics Condensed Matter, **20**, 064201, (2008).

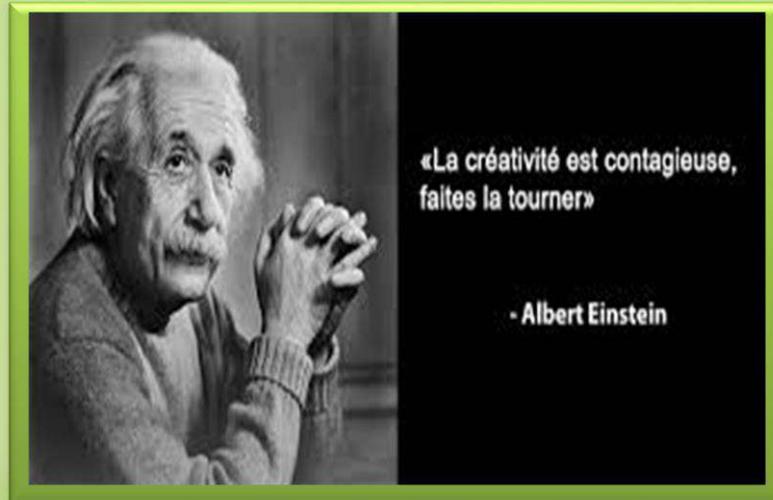


Partie II

◀ **Chapitre 2** ▶

Résultats & Discussions





*La créativité est contagieuse, faites la
tourner*

Albert Einstein

COMUNE



I. Introduction :

Les matériaux **pérovskites Fluorures** de la forme **ABF₃** adoptent généralement la structure cubique désignée par le groupe d'espace (**Pm-3m**), comme ils peuvent adopter d'autres structures cristallines sous l'effet de la température ou bien sous l'effet de la pression. Dans le but d'avoir une meilleure compréhension sur leur comportement, nous avons étudié différentes structures cristalline (Cubique (**Pm-3m**), Hexagonal-4H (**P63/mmc**), Orthorhombic (**Pnma**) et Orthorhombic (**Pbnm**)) pour différents matériaux **Fluorures de la forme ABF₃**, en utilisant aussi différentes approximations (**L(S)DA**, **WC-GGA**, **PBE-GGA**, **PBEsol -GGA**, **L(S)DA+U** et **GGA+U**) pour introduire les effets d'échange et de corrélation, ainsi que l'approximation **TB-GGA-mBj**. Ces matériaux sont similaires aux matériaux **pérovskite oxydes de la forme ABO₃** [1-20], où l'atome de l'oxygène **O** est remplacé par un atome de **Fluoride F**.

Les matériaux **pérovskites** ont beaucoup de caractéristiques très spécifiques, c'est la raison pour laquelle un grand nombre de chercheurs scientifiques ce sont investis dans différentes recherches scientifiques expérimentales ou théoriques [21-24] à leur sujet, on peut citer quelques-unes : Ils sont piézoélectriques [25-26], Diélectriques [27-28], Semiconducteurs [29-32], Ferromagnétique [33-37], Anti-Ferromagnétique [38-44], Multiferroïque [45-49], Ferroélectrique [50-51], Supraconducteurs [52-53], Ferro-élastique [54-56], capteurs et catalyseurs [57], piles à combustible en céramique[58], magnétorésistance colossale [59], transition isolant-métal [60-62] y compris non volatile mémoires, systèmes microélectro-mécaniques (MEMS) [63-64], catalyseurs hétérogènes [65-66], ainsi que des applications spintronique [67-69], ect.....

Toutes ces propriétés ont permis d'avantage d'introduire les matériaux **Fluorures** dans différentes applications technologiques, ce qui a poussé les chercheurs scientifiques de les investir dans des travaux théoriques et expérimentaux très variés. Leurs structures cristallines, et l'arrangement des atomes a encore augmenté leur intérêt, car on distingue plusieurs structures cristallines pour chaque **Fluorure de type ABF₃** selon les transitions de phase qu'il puisse subir lors d'une agitation thermique ou bien d'une pression (contrainte) exercée sur lui.

Habituellement, ils forment un réseau cubique, Hexagonal, Tétraogonal ou même orthorhombique. Où l'on retrouve que l'élément **F** entouré par les atomes **B** forment un octaèdre régulier dans les cristaux cubiques ou déformés des octaèdres dans les cristaux de symétrie inférieure. Une étude approfondie sur **56** matériaux **Fluorures** a été étudié par **Liu Liang** et ses collaborateurs [69], qui a mentionné la structure adoptée par chacun de ces **Fluorures**, nous citons ici seulement les matériaux que nous avons investis dans cette thèse : **TiFeF₃**, **RbFeF₃**, **KNiF₃**, **KCoF₃**, **KFeF₃** se cristallisent dans la structure **perovskite « ideale »**. La formation de la structure **pérovskite « idéale »** ce fait par la formation de octaèdres **BX₆** qui sont connectés l'un avec l'autre d'une part, et de l'autre on retrouve **12** ions **F₂** forment un cubo-octaèdre autour de l'ion **A** de telle sorte que la longueur de la liaison **A - F** soit presque égale à la somme de leurs rayons ioniques. C'est la structure adoptée par la plupart des matériaux **pérovskites** de la forme **ABX₃**. Tandis qu'ils ont cité que le **Fluorure NaFeF₃** adopte la structure **pérovskite** orthorhombique,

1).1 Le Fluorure CsFeF₃ :

Ce matériau a été investi plusieurs fois dans différents travaux théoriques et expérimentales parce qu'il représente des propriétés physiques très intéressantes. En (1966) **M. Kestigian and al. [70]** ont démontré en utilisant **la diffraction des rayons X** que le **RbFeF₃** est cubique avec (**a= 4, 174 Å**) tandis que le **CsFeF₃** illustre la distorsion Hexagonale, cette distorsion est due à la symétrie cubique qui implique un raccourcissement d'une direction (**111**) qui se situe après dans la moitié de l'axe c de la cellule Hexagonale. La structure Hexagonale a été aussi confirmée par les travaux de **S. J. Pickart** et **H. A. Alperin** en (1971) [71] qui ont effectué des mesures **de diffraction neutronique** sur les **Fluorures** hexagonaux **RbNiF₃** et **CsFeF₃**, pour étudier la magnétisation du spin pour ces deux **Fluorures** en disant que tous les deux ont une structure magnétique de type ferrimagnétique. D'un autre côté l'étude scientifique faite par **J. MLongo** et **J. A Kafalas [72]** sur les composés **CsBF₃**, (**B = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mg**) montre que ces **Fluorures** apparaissent avec quatre structures en exerçant des pressions croissantes. Selon le diagramme de phases présenté, ils montrent l'effet combiné de la pression et de la taille des cations **B** sur l'apparition de ces structures. Ces structures présentent des proportions différentes d'empilement cubique et hexagonal de couches de **CsF₃** compactées et, dans tous les cas, la proportion d'empilement cubique augmente avec la taille de la pression et du cation **B**. On montre que ce résultat est compatible avec un mécanisme de stabilisation des structures intermédiaires impliquant un déplacement par forces électrostatiques des cations **B** des centres de symétrie de leurs interstices. Les phases sont identifiées à haute pression par **la diffraction des rayons X** à une température égale **700 ° C** vers la température ambiante avant de réduire la pression.

1).2 Le Fluorure RbFeF₃ :

Ce Fluorure est considéré comme un matériau inhabituel, il est vraiment spécial, car les chercheurs scientifiques ont mené différents travaux à son sujet en considérant qu'il est cubique avec un groupe d'espace (**Pm-3m**). En étudiant sa structure électronique et magnétique on remarque différents comportements, car il réagit selon les conditions permises. D'après l'étude faite par **N. N. Greenwood, T. C. Gibbs (1971) [73-74]**. On retrouve qu'au-dessous de l'ordre de **103 K°** un comportement Antiferromagnétique **AF** se produit et un spectre de six lignes est trouvé, où on remarque une petite interaction quadripolaire qui apparaît simultanément. Tandis qu'au-dessous de **87 K**, il existe une autre transition qui conduit vers un état ferrimagnétique avec deux sites ferreux [11] inégaux et un spectre complexe à partir des deux modèles hyperfins à six lignes super-imposés. Après plusieurs années, une autre étude scientifique complémentaire a vraiment changé le point de vue des chercheurs envers ce mystérieux **Fluorure**. C'est en (2003) que le groupe de **E. M. Gyorgy, et al. [75]** a montré que Lors du refroidissement à **87 ° K**, **Le Fluorure RbFeF₃** subit une transition de premier ordre d'une phase antiferromagnétique tétragonale à une phase ferromagnétique orthorhombique où **c / a** est supérieur à **1,003**. Dans cette phase magnétique, l'énergie magnétique obtenue à partir des mesures de couple et d'aimantation peut être décrite

par une expression d'anisotropie cubique. Les axes faciles sont $\langle 100 \rangle$ (par rapport à la phase cubique à haute température). Les mesures de jauge de contrainte à 77°K indiquent que la structure cristalline ne se déforme pas, de sorte que l'axe c suit toujours la magnétisation. C'est le comportement attendu d'un cristal cubique déformé par la magnétostriction. A 40°K , le cristal subit une autre transition de phase. Le comportement magnétique est encore cubique ; les axes faciles changent simplement de $\langle 100 \rangle$ à $\langle 110 \rangle$. D'après eux, il s'agit du premier exemple d'un matériau dont la faible symétrie, déterminée par les rayons x , ne se reflète pas dans ses propriétés magnétiques et optiques. En (2015), d'après l'étude du premier principe faite par **A. A. Mubarak et al. [76] sur les deux Fluorures RbFeF_3 et RbNiF_3** , ils ont pu classer ces deux matériaux pérovskites comme étant ductiles temps qu'ils sont élastiquement stables. Le composé RbFeF_3 a un comportement semi-métallique tandis que le composé RbNiF_3 a un comportement semi-conducteur.

1).3 Le Fluorure NaFeF_3 :

L. Fabian et al. [77] en (2014) ont effectué une étude théorique en utilisant l'approximation **GGA+U** sur la pérovskite NaFeF_3 de type GdFeO_3 , qui se transforme en **post-pérovskite** de type CaIrO_3 à des pressions aussi basses que **9 GPa**. En prouvant qu'elle peut être considérée comme un isolant avec des structures antiferromagnétiques de type **G** et **C** respectivement qui est colinéaire magnétiques. Les mesures magnétiques sont conformes aux prévisions théoriques, où ils montrent que pour ces deux structures un comportement antiferromagnétique est aussi incliné. **Richard J. D. Tilley** en (2016) [78], dans son livre **Pérovskites** a noté que le **Fluorure NaFeF_3** adopte la structure orthorhombique **Pnma** avec les paramètres suivant (**$a= 0.48904\text{nm}$, $b= 0.52022\text{nm}$, et $c= 0.71403\text{nm}$**) d'un côté, et de l'autre en étudiant différents matériaux pérovskite de la forme GdFeO_3 , il montre que ce genre de matériau est pseudo-cubique avec (**$a= 0.38967\text{nm}$**) à une transition qui se fait à **1634°K** , ensuite ils peuvent être orthorhombique (**Pbnm**) avec les paramètres suivant (**$a= 0.566119\text{nm}$, $b= 0.788006\text{nm}$, et $c= 0.540359\text{nm}$**).

1).4 Le Fluorure KNiF_3 :

N. N. Greenwood [73] a aussi montré que le KNiF_3 est cubique, cette structure a été considérée pour le KFeF_3 , KCoF_3 , et KNiF_3 depuis très longtemps, selon les travaux menés par **R.V. Pisarevet et al. (1972) [79]**, **D. W. Clack et al. (1972) [80]**, **P. Ganguly et al. (1973) [81]**. Tandis que **R. R. Alfano et al. (1976) [82]** a montré que ce fluorure adopte la structure pérovskite cubique à toute température et il fait un caractère Antiferromagnétique **AFM** en dessous de la température **260°K** , selon les observations (NLO) des effets optiques non-linéaire qu'ils ont fait lors de leurs études. **R. H. Petit et al. (1977) [83]** a montré que ce fluorure est aussi Antiferromagnétique **AFM** à la température **264°K** , leurs études étaient comparées à l'autre fluorure qui est le RbNiF_3 mais celui-ci adopte la structure hexagonale. L'étude faite par **R.V. Pisarevet et al. (1967) [84]**, a montré que le **Fluorure KNiF_3** est aussi Antiferromagnétique **AFM** à la température **275°K** tandis que le RbNiF_3 est Ferrimagnétique à la température **139°K** .

1).5 Le Fluorure KCoF_3 :

D'après **Atsushi Okazaki et al. (1961) [85]**. Les structures cristallines des antiferromagnétiques KMnF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 et KCuF_3 ont été déterminées au-dessus de la température de Néel (T_N) par la **diffraction des rayons X**. À la température ambiante (supérieure à T_N), les structures de ces composés sont des **pérovskites cubiques** dites **idéales** à l'exception de celle du KCuF_3 qui se cristallise sous la forme d'une modification tétragonale ($a > c$) du type pérovskite. À **78 ° K** (en dessous de T_N), les symétries de réseau de KMnF_3 , KFeF_3 et KCoF_3 sont respectivement monocliniques et rhomboédriques. Tandis que les deux fluorures KNiF_3 et KCuF_3 conservent leurs propres symétries à la température ambiante. Cette région de température a été étendue jusqu'à **670 ° K** pour le **Fluorure KCuF_3** . Une autre étude très récente faite par **Ibrir et al. (2015) [86]** pour le composé KXF_3 , où la structure électronique et les propriétés magnétiques ont été calculées à l'aide d'une étude du premier principe avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (**FPLAPW**). Les calculs montrent que le comportement des **Fluorures KMnF_3 , KVF_3 , KFeF_3 et KCoF_3** est isolant et prouvent aussi un caractère ferromagnétique (**FM**).

1).6 Le Fluorure KFeF_3 :

Selon le travail mené par : **MM. J. PORTIER, et al. en (1968) [87]** KFeF_3 est anti ferromagnétique **AFM** avec des points de Néel situés à **~120°K**. Ce groupe de chercheurs ont montré que le NaFeF_3 présente une distorsion orthorhombique de type GdFeO_3 [87-88], KFeF_3 [87-89], RbFeF_3 [87-90], NH_4FeF_3 [87-91], et TlFeF_3 [87-88], possèdent une structure de type pérovskite cubique. CsFeF_3 [87-90], est isotype de la variété hexagonale de BaTiO_3 et se différencie des **Fluorures** précédents par le fait que deux tiers des octaèdres possèdent une face commune. La structure cubique a été souvent étudiée par différents chercheurs pour le **Fluorure KFeF_3** . Le travail expérimental fait par **Jaeryeong Lee et al. en (2003) [91]** a aussi confirmé cette structure. En contrepartie une autre étude a été faite par le chercheur **PAUL HAGENMULLER [92]** dans son livre « **Recherches Récentes Sur Les Composés A Large Domaine D'existence Contenant Un Même Élément A Deux Degrés D'oxydation Différents** » que ce genre de matériau peut avoir une distorsion hexagonale. En s'appuyant sur une étude expérimentale de d'autres chercheurs en disant que l'étude des systèmes FeF_3 , FeF_2 MF ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl}$) à **700°C** a permis à **de Pape, Tressaud et Portier [92-95]** de préparer des composés MFeF_3 homologues des bronzes de tungstène, mais présentant une plus grande richesse de structures, sans doute à cause de la plus faible énergie réticulaire des composés Fluorés. Les trois phases hexagonale, quadratique et cubique **pérovskite** se retrouvent pour la série KFeF_3 (en montrant la Figure qui illustre la phase hexagonale, qui comporte des tunnels de grande taille, se forme également pour le Rubidium, le Cesium et le Thallium. Mais pour ces derniers éléments la phase quadratique fait place à une phase de type pyrochlore, dont les tunnels en zig-zag comportent une section hexagonale: ce changement de structure résulte naturellement du volume élevé des ions insérés. Ces recherches nous ont inspiré de faire une étude théorique sur les matériaux **Fluorures KFeF_3 , KCoF_3 , et KNiF_3** en étudiant les deux structures cristallines cubiques (**Pm-3m**) et hexagonale-**4H** en utilisant différentes approximations qui a été publié récemment [96] dans laquelle nous avons montré que le KFeF_3 est beaucoup plus magnétique que les deux autres **Fluorures** étudiés est cela pour les deux structures cristallines étudiées dans ce travail.

1).7 Le Fluorure TlFeF₃ :

Le fluorure **TlFeF₃** a été aussi reconnu par son caractère antiferromagnétique **AFM** depuis très longtemps, là aussi le même groupe de chercheurs **MM. J. PORTIER, et al.** en (1968) [87] ont démontré qu'il est **AFM** avec des points de Néel situés à **100°K**. Ce **Fluorure** a été souvent associé dans différents travaux scientifiques à l'autre **Fluorure TiCoF₃** dans la structure cubique (**Pm-3m**) [87], avec une petite différence entre leurs paramètres de maille **4.138Å** (**TiCoF₃**), **4.188 Å** (**TlFeF₃**) [97-99]. Le **Fluorure TlFeF₃** a aussi été investi dans différents travaux scientifiques et associé à deux autres matériaux **Fluorure** qui est le **TlNiF₃** et le **TiCoF₃** en (2015) par des chercheurs **Raham Ali et al.** [100] qui ont effectué une étude théorique en utilisant la description de la **DFT** pour calculer les propriétés structurales, mécaniques et magnéto-électroniques des pérovskites **TlTF₃** (**T = Fe, Co et Ni**) en utilisant les approximations **GGA, GGA + U** et la théorie de la densité hybride. Leurs calculs montrent que pour le **TlFeF₃**, l'élément **Fe** a plus de caractère ionique avec l'élément **F** que les autres. Les propriétés mécaniques expliquent la dureté de ces composés et montrent que le **TlFeF₃** est plus ductile. Tandis que leurs structures de bande dépendent du spin et montrent que **TlFeF₃** et **TiCoF₃** sont métalliques, alors que **TlNiF₃** est un semi-conducteur pseudo direct avec une bande interdite large considérablement. Les optimisations de phase magnétique stables et la susceptibilité magnétique calculée confirment que **TlFeF₃** et **TlNiF₃** sont ferromagnétiques alors que **TiCoF₃** est un matériau antiferromagnétique. Nous aussi, nous avons investi une étude théorique sur le comportement de ce Fluorure **TlFeF₃** dans la structure cubique qui était comme une base pour effectuer une autre étude en parallèle qui n'a jamais été faite auparavant sur un matériau fluorure similaire qui est le **TlFeF₃** dans la même structure cubique dans un cadre comparatif.

1).8 Le Fluorure TiFeF₃ :

Le **Fluorure TiFeF₃** n'a jamais été étudié auparavant par aucun chercheur scientifique. Il n'a jamais été investi dans une étude théorique ou expérimentale auparavant. Notamment, c'est la première fois qu'il est étudié, c'est une prédiction de ses propriétés. L'idée a commencé en étudiant le **Fluorure TlFeF₃** qui a été souvent étudié, et même depuis très longtemps dans une structure cubique. Notre travail étudie les propriétés Electromagnétique et l'effet de spin pour ce Fluorure dans un contexte comparatif entre les deux matériaux Fluorures **TlFeF₃** et **TiFeF₃** en utilisant les deux approximations **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** (La structure électronique et magnétique), tandis que la partie des propriétés structurales a été investie en utilisant différentes approximations (**WC-GGA, PBE-GGA, PBEsol-GGA, et GGA+U**). Cette étude nous a permis de découvrir de nouvelles propriétés magnétiques qui sont très importantes (Nous allons les citer ci-dessous dans la partie dans laquelle nous discutons le moment magnétique, les structures de bande ainsi que les densités d'état et les densités charge).

I.2. Détails de calcul

Nous avons effectué un calcul **Ab-Initio** de la structure électronique et magnétique de huit matériaux dits **pérovskites Fluorures de la forme ABF₃**, les calculs de cette thèse ont été faits à l'aide du code **WIEN2K** [101]. Il est implémenté dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) qui se base sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (**FP-LAPW**) [102]. Cette procédure nous permet de prendre en considération toutes les interactions interatomiques, en particulier elle permet de déterminer le potentiel d'échange-corrélation. Le terme d'échange –corrélation a été introduit dans notre travail par plusieurs approximations dans un concept comparatif.

- L'approximation de la densité locale avec polarisation du spin (**LSDA** : Local Density Approximation) implémentée par **Perdew** et **Wang** [103].
- L'approximation de la densité locale avec polarisation du spin avec les corrections U-Hubbard (**LSDA+U**).
- L'approximation du gradient généralisé (**GGA-11** : Generalized Gradient Approximation), implémentée par **Wu** et **Cohen** [104].
- L'approximation du gradient généralisé (**GGA-13** : Generalized Gradient Approximation), implémentée par **Perdew**, **Berke** et **Erenzhep** [105].
- L'approximation du gradient généralisé (**GGA-19** : Generalized Gradient Approximation), implémentée par **Perdew** [106].
- L'approximation du gradient généralisé avec les corrections U-Hubbard (**GGA+U**) [107-108].

Les fonctions d'ondes, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un **Cutoff** (rayon de coupure), et en série de **Fourier** dans la région interstitielle avec un **Cutoff** (rayon de coupure) $R_{mt}^{min} * K_{max}$

Où : $\left\{ \begin{array}{l} R_{mt}^{min} \text{ est le plus petit rayon de la sphère MT.} \\ K_{max} \text{ est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes.} \end{array} \right.$

1^{ère} étape : consiste à préciser les valeurs des paramètres importants qui influent sur le temps et la précision du calcul :

Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (**u.a**).

Les valeurs de R_{mt}^{min} que nous avons utilisées pour (**Cs, Na, Rb, K, Ni, Co, Fe et F**).

Représentent un bon choix pour notre calcul, ce qui a facilité le calcul. Pour tous nos calculs le rayon de la sphère "muffin-tin" de tous les atomes est le même avec les valeurs suivantes $R_{MTA}=2.2$ unité atomique, $R_{MTB}= 1.9$ unité atomique et $R_{MTF}=1.7$ unité atomique.

Le paramètre de coupure $R.K_{max} = R_{mt}^{min} * K_{max}$.

$\left\{ \begin{array}{l} R_{mt}^{min} \text{ est le plus petit rayon de la sphère MT} \\ K_{max} \text{ la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.} \\ G_{max} \text{ est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.} \\ \text{Le nombre de points } k \text{ considéré dans la zone irréductible de } \mathbf{Brillouin}. \end{array} \right.$

I.3. Optimisation du volume

Pour effectuer le calcul, nous avons utilisés une valeur de **2000 Kpts**. Cette valeur va être injectée aussi dans le calcul des propriétés par la suite. Dans cette méthode il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiées.

Le premier paramètre est le produit entre le **rayon muffin-tin moyen (R_{mt})** et le vecteur K_{max} ($R_{mt} \times K_{max}$, noté RK_{max}). Ce produit représente le plus grand vecteur des K_n dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\varphi_I^{K_n} = \sum_{K_n}^{K_{max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} C K_n e^{K_n \cdot r} \quad (II.1)$$

Avec :

$$K_n = G_n + K$$

Où : G_n sont des vecteurs du réseau de point K utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin.

Les solutions aux équations de **Kohn-Sham** sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la **FP-LAPW** selon la méthode variationnelle linéaire. Le deuxième paramètre est le nombre de point spéciaux K utilisés pour l'intégration dans la **zone de Brillouin**. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale.....). Les équations de **Kohn-Sham** vont être résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux K discrets dans la zone de Brillouin. Le choix des points K doit être désigné.

II. Le Calcul des propriétés structurales :

Pour un calcul **Ab-initio**, la détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier est une étape indispensable. Pour cela, on doit tout d'abord avoir quelques données à partir des travaux théoriques ou expérimentaux, la connaissance des paramètres de maille nous facilite la tâche, mais ça n'empêche qu'on peut prédire les paramètres s'ils sont inconnus (Une nouvelle étude qui n'a jamais était faite auparavant comme il est le cas dans notre étude pour le Fluorure **TiFeF₃** qui n'a jamais était étudié par qui que ce soit, on a eu l'opportunité de la traiter dans ce travail). Les paramètres d'équilibres nous permettent d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, magnétiques, thermiques, optiques, etc.....).

Notre avons étudié les huit matériaux **pérovskites Fluorures de la forme ABF₃** pour les différentes structures cristallines investie ici (Cubique (**Pm-3m**), Hexagonale-4H (**P63/mmc**), Orthorhombique (**Pnma**) et Orthorhombique (**Pbnm**)) dans deux configurations différentes :

- Non ferromagnétique (**NF**).
- Ferromagnétique (**FM**).

Les positions atomiques de chaque structure cristalline étudiée sont données ci-dessous accompagnés des figures qui illustrent parfaitement bien la structure cristalline avec son groupe d'espace pour chaque matériau étudié :

II.1. Les différentes structures cristallines des Fluorures :

II.1.1 La phase Cubique :

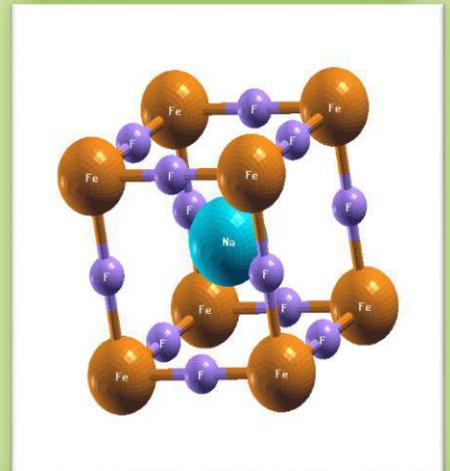
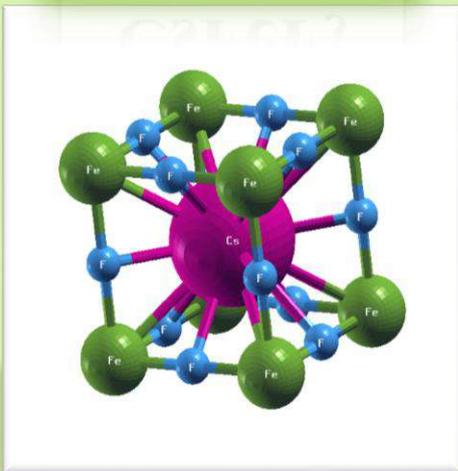
La phase cubique est dite idéale, elle est de la forme ABX_3 désignée par le groupe d'espace ($Pm-3m$) (Figure II. 1) :

A = (Cs, Na Rb, K, Ti et Tl) prennent les positions en (0.5, 0.5, 0.5) (1b) (centre des cubes).

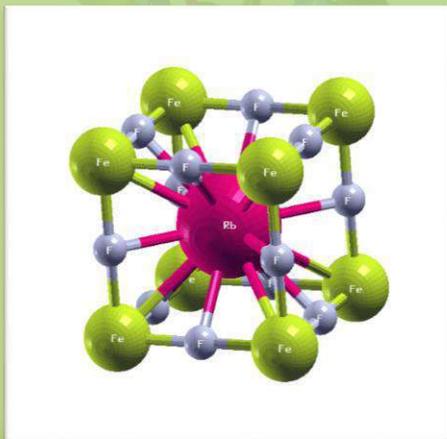
B = (Fe, Co, Ni) en (0, 0, 0) (1a) (sommets des cubes).

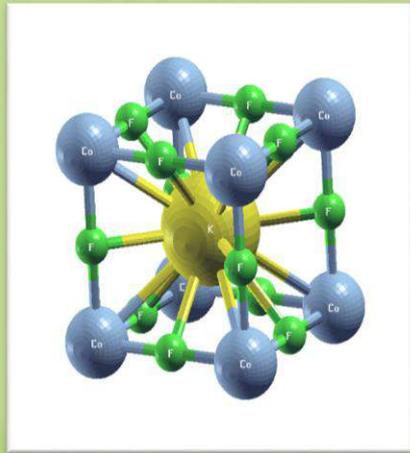
F en (0.5, 0, 0) (3d) (milieu des arêtes des cubes).

Figure II.1 : la structure cristalline cubique avec le groupe d'espace ($Pm-3m$) respectivement des pérovskites Fluorures $CsFeF_3$, $NaFeF_3$, $RbFeF_3$, $KCoF_3$, $KFeF_3$, $KNiF_3$, $TiFeF_3$ et $TlFeF_3$ adoptées pour les deux configurations (NF) et (FM).

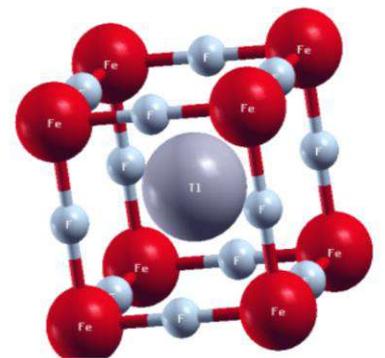
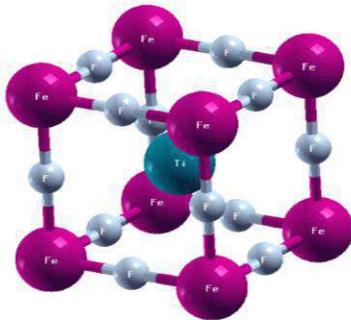


$Pm-3m$





Pm-3m



II.1.2 La phase hexagonale-4H :

La deuxième structure qui est la structure **Hexagonale-4H**, elle est désignée par le groupe d'espace (**P63/mmc**) (**Figure II. 2**) :

A₁ = (Cs, Na, Rb, K, Ti, et Tl) en (0, 0, 0).

A₂ = (Cs, Na, Rb, K, Ti, et Tl) en (1/3, 1/3, 1/4).

B = (Fe, Co, et Ni) en (1/3, 2/3, 0.6142).

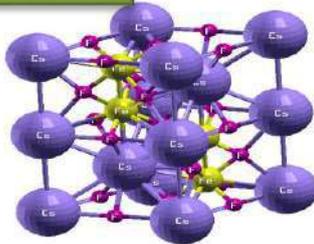
F₁ en (0, 0, 1/2) (3d).

F₂ en (-0.6129, -1.2258, 1/4).

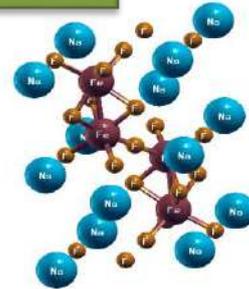
Figure II.2 : la structure cristalline Hexagonal-4H avec le groupe d'espace (**P63/mmc**) respectivement des pérovskites Fluorures CsFeF₃, NaFeF₃, RbFeF₃, KCoF₃, KFeF₃, KNiF₃, et TiFeF₃ adoptées pour les deux configurations (NF) et (FM).



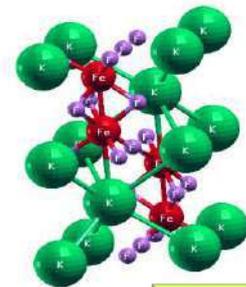
P63/mmc



P63/mmc



P63/mmc

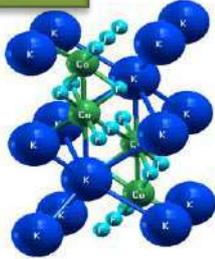


P63/mmc

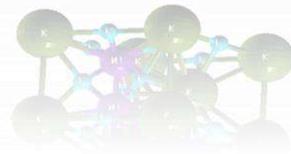
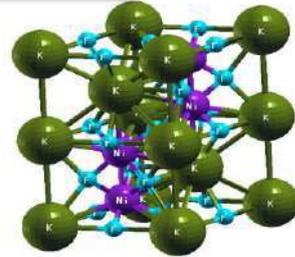




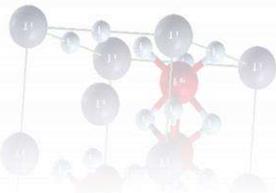
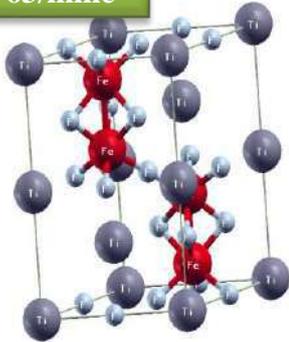
P63/mmc



P63/mmc



P63/mmc



II.1.3 La phase orthorhombique (Pnma):

Pour la **structure orthorhombique**, nous avons investi deux différentes structures. La première s'agit d'une structure orthorhombique désignée par le groupe d'espace (**Pnma**) (**Figure II. 3**) :

$A_1 = (\text{Cs, Na, Rb, K, Ti, et Tl})$ en $(0.0304, 0.25, 0.99)$.

$B = (\text{Fe, Co, et Ni})$ en $(0, 0, 0.5)$.

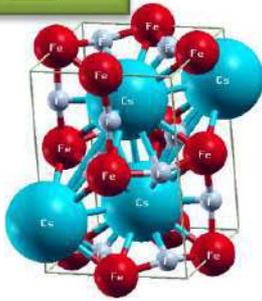
F_1 en $(0.449, 0.25, 0.0587)$

F_2 en $(0.2825, 0.0366, 0.7088)$

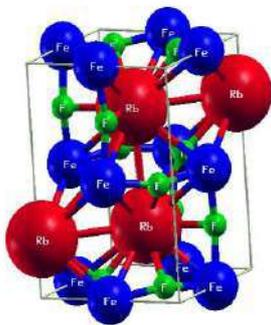
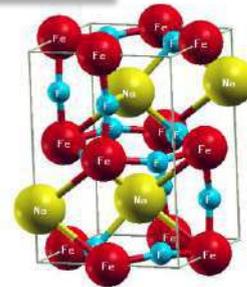
Figure II.3 : la structure cristalline orthorhombique avec le groupe d'espace (**Pnma**) respectivement des pérovskites Fluorures CsFeF_3 , NaFeF_3 , RbFeF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 , et TiFeF_3 .



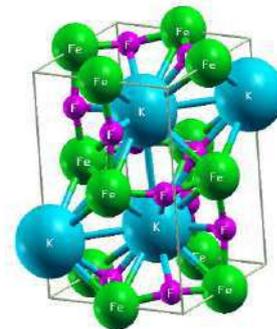
Pnma



Pnma



Pnma

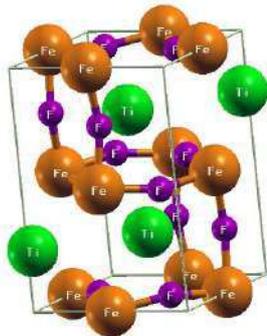
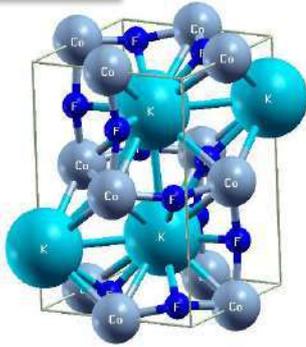


Pnma

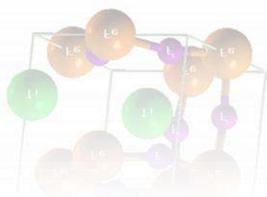




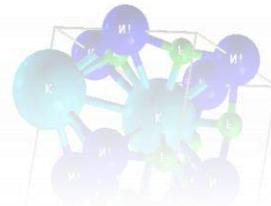
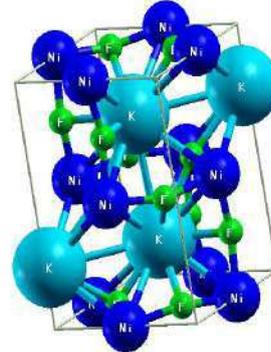
Pnma



Pnma



Pnma



II.1.4 La phase orthorhombique (Pbnm):

Tandis que la deuxième **structure orthorhombique** étudiée, s'agit d'une structure orthorhombique désignée par le groupe d'espace (**Pbnm**) (**Figure II. 4**) :

A = (Cs, Na, Rb, K, Ti, et Tl) en **(0.0261, 0.5, 0.25)**.

B = (Fe, Co, et Ni) en **(0, 0, 0)**.

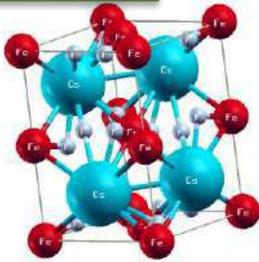
F₁ en **(0.9312, 0.2862, 0.047)**.

F₂ en **(0.2058, 0.2862, 0.047)**.

Figure II.4: la structure cristalline orthorhombique avec le groupe d'espace (**Pbnm**) respectivement des pérovskites Fluorures **CsFeF₃**, **NaFeF₃** et **RbFeF₃**.

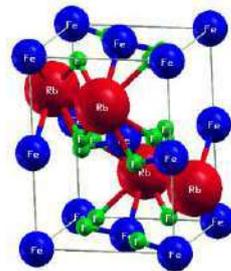
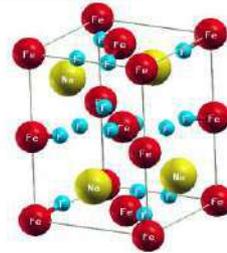
CsFeF₃

Pbnm



NaFeF₃

Pbnm



RbFeF₃

II.2 L'optimisation des paramètres de mailles :

Les calculs effectués dans ce travail, sont basés sur les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [102] ou (DFT+U) avec (U : Hamiltonian de Hubbard) [103] et à l'aide du code Wien2K [104-106] nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [107], nous avons pu utiliser différentes approximations L(S)DA, L(S)DA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U dans un concept comparatif entre ces approches dans le but de retrouver les paramètres d'équilibres les plus proches des paramètres théoriques et expérimentaux publiés dans les différents travaux scientifiques.

Pour déterminer les paramètres structuraux : (a, b et c en Å), leur volume V en Å³, le module de compressibilité B en GPa et sa dérivée B', on doit optimiser le volume en fonction de l'énergie totale. La courbe obtenue est ensuite ajustée à l'équation d'état de Murnaghan [108] qui est donnée par l'expression suivante :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'} \quad (II.2)$$

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe E_{tot}(a) et le module de compressibilité B est déterminé par :

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

Tandis que la dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (II.4)$$

Les principaux résultats obtenus pour les différentes structures cristallines (Cubique (Pm-3m), Hexagonale-4H (P6/mmc), Orthorhombique (Pnma) et Orthorhombique (Pbnm)) en utilisant les différentes approximations L(S)DA, L(S)DA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U implémentées dans le code Wien2K sont illustrés dans les tableaux ci-dessous :

II.2.1 La phase cubique :

Les tableaux (II.1, II.2, II.3, II.4, II.5, II.6, II.7 et II.8) illustrés ci-dessous rassemblent les paramètres d'équilibre telles que la constante du réseau a (Å), le volume V(Å³) le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivé B', calculés en utilisant différentes approches L(S)DA, L(S)DA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U pour la structure pérovskite cubique idéale (Pm-3m) respectivement des pérovskites Fluorures (CsFeF₃, NaFeF₃ RbFeF₃, KFeF₃, KCoF₃, KNiF₃, TiFeF₃ et TlFeF₃), les résultats sont comparés avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

D'après les tableaux illustrés ici, il apparait clairement que nos résultats sont en bon accord avec les autres travaux expérimentaux et théoriques trouvés par d'autres chercheurs scientifiques calculés par des approximations comme celles qu'on a utilisées ou par d'autres approximations.

On remarque aussi d'après les tableaux de l'optimisation du volume en fonction de l'énergie totale, que les paramètres de maille des huit matériaux calculés respectivement s'accroissent dans l'ordre suivant : **L(S)DA, WC-GGA, PBEsol –GGA, PBEsol –GGA**, ensuite **LSDA+U** et **GGA+U** pour les deux configurations Non Ferromagnétique (**NF**), et Ferromagnétique (**FM**). Tandis que le module de compressibilité **B(GPa)** et sa dérivée **B'** calculés décroissent par le même ordre pour tous les matériaux **Fluorures** étudiés dans cette thèse.

Tableau II.1 : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en (GPa) et sa dérivée **B'** pour le **Fluorure CsFeF₃**.

<i>Structure Cubique (Pm-3m)</i>							
<i>Matériau</i>	<i>Approche</i>	<i>Configuration</i>	<i>a₀(Å)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'</i>	<i>Vol(Å³)</i>	
CsFeF₃	<i>LDA</i>	<i>NF</i>	3.928	113.88	4.77	60.61	
	<i>LDA+U</i>		3.930	117.34	4.16	60.69	
	<i>WC-GGA</i>		4.092	90.09	4.73	68.53	
	<i>PBE -GGA</i>		4.186	76.35	4.68	73.36	
	<i>PBEsol –GGA</i>		4.093	90.89	4.60	68.59	
	<i>GGA+U</i>		4.190	75.427	4.00	79.19	
	<i>LSDA</i>	<i>FM</i>	4.062	98.28	3.09	67.04	
	<i>LSDA+U</i>		4.079	92.53	4.45	67.86	
	<i>WC-GGA</i>		4.221	76.80	4.62	79.77	
	<i>PBE -GGA</i>		4.306	72.14	3.87	81.34	
	<i>PBEsol –GGA</i>		4.222	79.88	4.23	79.79	
	<i>GGA+U</i>		4.316	64.45	3.59	81.57	
	<i>Travaux Théoriques</i>						
	<i>FM</i> 4.28 ^a						

a:Ref [114].

Tableau II.2 : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en GPa et sa dérivée **B'** pour le **Fluorure NaFeF₃**.

<i>Structure Cubique (Pm-3m)</i>						
<i>Matériau</i>	<i>Approche</i>	<i>Configuration</i>	<i>a₀(Å)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'</i>	<i>Vol(Å³)</i>
NaFeF₃	<i>LDA</i>	<i>NF</i>	3.880	113.53	5.07	58.42
	<i>LDA+U</i>		3.883	113.97	4.68	58.54
	<i>WC-GGA</i>		3.870	101.76	5.07	58.20
	<i>PBE -GGA</i>		3.920	90.38	4.43	60.62
	<i>PBEsol –GGA</i>		3.874	101.98	4.84	58.17
	<i>GGA+U</i>		3.931	94.54	3.98	74.35
	<i>LSDA</i>	<i>FM</i>	3.888	113.61	4.86	58.45
	<i>LSDA+U</i>		3.947	99.84	4.88	61.48
	<i>WC-GGA</i>		4.037	79.13	3.78	65.83
	<i>PBE -GGA</i>		4.099	71.12	4.25	68.87
	<i>PBEsol –GGA</i>		4.044	80.04	3.25	66.13
	<i>GGA+U</i>		4.113	70.17	4.61	77.78

Tableau II.3 : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' pour le **Fluorure RbFeF₃**

<i>Structure Cubique (Pm-3m)</i>							
<i>Matériau</i>	<i>Approche</i>	<i>Configuration</i>	<i>a₀(Å)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'</i>	<i>Vol(Å³)</i>	
RbFeF₃	<i>LDA</i>	<i>NF</i>	3.809	118.36	4.77	55.21	
	<i>LDA+U</i>		3.825	118.90	3.14	55.96	
	<i>WC-GGA</i>		3.995	94.64	4.72	63.76	
	<i>PBE -GGA</i>		4.075	82.42	4.67	67.66	
	<i>PBEsol -GGA</i>		3.996	94.08	4.82	63.80	
	<i>GGA+U</i>		4.076	80.61	4.72	67.71	
	<i>LSDA</i>	<i>FM</i>	3.969	87.84	3.18	62.53	
	<i>LSDA+U</i>		3.986	92.14	4.66	63.33	
	<i>WC-GGA</i>		4.138	76.96	4.34	70.85	
	<i>PBE -GGA</i>		4.218	68.97	4.14	75.04	
	<i>PBEsol -GGA</i>		4.143	78.78	3.71	71.11	
	<i>GGA+U</i>		4.236	67.19	4.29	76.00	
	<i>Travaux Théoriques</i>			4.10 ^b	-	-	68.92 ^b
				4.08 ^c	-	-	67.91 ^c
			4.17 ^d	-	-	72.51 ^d	
			4.172 ^e	-	-	72.61 ^e	
			4.174 ^f	-	-	72.72 ^f	
			4.152 ^f	-	-	71.57 ^f	
			4.174 ⁱ	-	-	72.72 ⁱ	

a:Ref[114]. b: Ref[115], c: Ref[116], d: Ref[117], e: Ref[118], f: Ref[119], i: Ref[120].

Tableau II.4 : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' pour le **Fluorure KFeF₃**

<i>Structure Cubique (Pm-3m)</i>							
<i>Matériau</i>	<i>Approche</i>	<i>Configuration</i>	<i>a₀(Å)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'</i>	<i>Vol(Å³)</i>	
KFeF₃	<i>LDA</i>	<i>NF</i>	3.863	116.41	4.97	57.64	
	<i>LDA+U</i>		3.873	117.19	4.00	58.09	
	<i>WC-GGA</i>		3.960	96.20	4.91	62.14	
	<i>PBE -GGA</i>		4.005	84.18	4.54	64.24	
	<i>PBEsol -GGA</i>		3.937	97.01	4.91	61.02	
	<i>GGA+U</i>		4.015	95.30	2.46	75.87	
	<i>LSDA</i>	<i>FM</i>	4.010	93.67	4.37	64.49	
	<i>LSDA+U</i>		4.033	90.89	4.67	65.59	
	<i>WC-GGA</i>		4.093	78.70	4.39	68.59	
	<i>PBE -GGA</i>		4.166	68.93	4.40	72.31	
	<i>PBEsol -GGA</i>		4.097	77.06	3.70	68.78	
	<i>GGA+U</i>		4.184	67.51	4.40	79.12	
	<i>Travaux Théoriques</i>						
	4.121 ^b						
	4.124 ^c						
	4.120 ^a						
4.061 ^d							
4.170 ^e							
4.124 ^f							
4.122 ⁱ							
<i>Travaux Expérimentales</i>							
4.12 ^j							

a: Ref[116], b: Ref[117], c: Ref[118], d: Ref[119], e: Ref[120], f: Ref[121], i: Ref[122], et j: Ref[123].

Tableau II.5 : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' pour le **Fluorure KCoF₃**

<i>Structure Cubique (Pm-3m)</i>						
<i>Matériau</i>	<i>Approche</i>	<i>Configuration</i>	<i>a_0(Å)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'</i>	<i>Vol(Å³)</i>
KCoF₃	<i>LDA</i>	<i>NF</i>	3.841	116.21	4.85	57.53
	<i>LDA+U</i>		3.879	117.24	4.09	58.26
	<i>WC-GGA</i>		3.933	94.58	5.22	60.85
	<i>PBE -GGA</i>		4.010	82.83	4.69	64.50
	<i>PBEsol -GGA</i>		3.933	95.82	5.11	60.85
	<i>GGA+U</i>		4.014	85.44	3.03	75.85
	<i>LSDA</i>	<i>FM</i>	4.013	93.69	4.40	64.52
	<i>LSDA+U</i>		4.035	90.70	4.69	65.62
	<i>WC-GGA</i>		4.036	81.06	3.84	65.74
	<i>PBE -GGA</i>		4.110	74.07	3.83	69.46
	<i>PBEsol -GGA</i>		4.039	78.68	3.37	65.90
	<i>GGA+U</i>		4.129	71.14	4.33	78.11

*Comparaison Théorique Et Expérimentale
Travaux Théoriques*

4.069^o
4.069^p
4.071^f
4.070^f
4.069^e
4.041^j
4.125^j
4.095^o
4.076^o
4.058^s
4.069^o
4.069^p

Travaux Expérimentaux

4.08ⁿ
4.070^q
4.069^r
4.006^r

o: Ref[129, 130],n: Ref[125],p: Ref[131], f: Ref[132], e: Ref[121], j: Ref[122], q: Ref[133],
r: Ref[134], s: Ref[135].

Tableau II.6 : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' pour le **Fluorure KNiF₃**

<i>Structure Cubique (Pm-3m)</i>						
<i>Matériau</i>	<i>Approche</i>	<i>Configuration</i>	<i>a₀(Å)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'</i>	<i>Vol(Å³)</i>
KNiF₃	<i>LDA</i>	<i>NF</i>	3.863	115.73	5.04	57.65
	<i>LDA+U</i>		3.861	116.89	4.73	57.55
	<i>WC-GGA</i>		3.960	90.68	4.88	62.14
	<i>PBE -GGA</i>		4.013	84.91	4.54	64.63
	<i>PBEsol -GGA</i>		3.937	92.40	4.97	61.02
	<i>GGA+U</i>		4.031	83.29	4.51	76.18
	<i>LSDA</i>	<i>FM</i>	3.954	91.02	2.39	61.86
	<i>LSDA+U</i>		3.974	97.73	4.83	62.76
	<i>WC-GGA</i>		4.009	86.61	5.32	64.23
	<i>PBE -GGA</i>		4.087	75.27	4.64	67.95
	<i>PBEsol -GGA</i>		4.004	86.61	5.32	64.23
	<i>GGA+U</i>		4.101	70.91	4.76	77.54

Comparaison Théorique Et Expérimentale
Travaux Théoriques

4.000^s
4.014^t
4.001^t
4.014^v
4.014^r
4.070^q
4.012^e
4.012^j
4.054ⁱ
4.034^k
4.011^l
4.013^k
4.009^k
4.002^u
4.014^w
4.015^z
4.012^z
4.013^z
4.000^s

Travaux Expérimentaux

4.000^s
4.000^s
4.000^s
4.02ⁿ
4.011^y

Ref[135] , t: Ref[133],v: Ref[134], r: Ref[130], q: Ref[129], e: Ref[121], j: Ref[124], k: Ref[136], l: Ref[126], f: Ref[127], u: Ref[137], w: Ref[138], n: Ref[128], y: Ref[139], z: Ref[140].

Tableau II.7 : les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en (GPa) et sa dérivée **B'** pour le **Fluorure TiFeF₃**

Matériau	Approche	Structure Cubique (Pm-3m)				
		Configuration	$a_0(\text{Å})$	<i>B</i> (GPa)	<i>B'</i>	Vol(Å ³)
TiFeF ₃	LDA	NF	4.027	105.35	4.97	65.32
	LDA+U		4.034	108.12	4.56	65.64
	WC-GGA		3.887	114.18	4.72	58.76
	PBE -GGA		3.954	97.83	4.17	61.86
	PBEsol -GGA		3.887	115.19	4.84	58.76
	GGA+U		3.958	101.268	4.16	74.80
	LSDA	FM	4.150	92.45	4.05	71.47
	LSDA+U		4.144	92.49	4.40	71.16
	WC-GGA		4.052	83.99	3.60	66.57
	PBE -GGA		4.136	76.16	3.59	70.77
	PBEsol -GGA		4.062	83.98	3.83	67.04
	GGA+U		4.200	71.14	4.33	78.11

Tableau II.8: les paramètres d'équilibre de la structure cubique (**Pm-3m**) : (a_0 en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en (GPa) et sa dérivée **B'** pour le **Fluorure TiFeF₃**

^a [141], ^b [142], ^c [143] ^d [144], ^e[145] et ^f [146].

Matériau	Approche	Structure Cubique (Pm-3m)					
		Configuration	$a_0(\text{Å})$	<i>B</i> (GPa)	<i>B'</i>	Vol(Å ³)	
TiFeF ₃	LDA	NF	3.952	130.98	3.066	61.72	
	LDA+U		3.950	134.29	3.614	61.62	
	WC-GGA		4.107	98.12	4.229	69.27	
	PBE -GGA		4.111	91.893	4.154	69.47	
	PBEsol -GGA		4.109	98.77	4.053	69.37	
	GGA+U		4.122	97.12	4.191	70.03	
	LSDA	FM	4.071	106.33	2.979	67.46	
	LSDA+U		4.082	102.55	3.706	68.01	
	WC-GGA		4.224	72.24	4.125	75.36	
	PBE -GGA		4.226	69.39	3.676	75.47	
	PBEsol -GGA		4.229	75.97	3.999	75.63	
	GGA+U		4.233	71.89	4.060	75.84	
	<i>Comparaison Théorique Et Expérimentale</i>						
	<i>Travaux Théoriques</i>						
	GGA		4.144 ^a				
	GGA+U		4.15 ^a				
	HF		4.18 ^a				
			4.18 ^{b,c}				
			4.144 ^d				
<i>Travaux Expérimentale</i>							
			4.188 ^{a,d}				
			4.188 ^{e,f}				

Tableau II.9 : les paramètres d'équilibre de la structure Hexagonale-4H (P63/mmc) : (a_0 et c en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' pour le **Fluorure**

<i>Structure Hexagonale-4H(P63/mmc)</i>							
<i>Matériau</i>	<i>Approche</i>	<i>Configuration</i>	$a_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	B (GPa)	B'	$Vol(\text{Å}^3)$
CsFeF ₃	LDA	NF	5.684	9.018	101.60	4.82	250.56
	LDA+U		5.686	9.019	102.98	4.65	250.76
	WC-GGA		5.782	9.175	77.0	3.8	263.79
	PBE -GGA		5.909	9.374	73.2	4.3	281.48
	PBEsol -GGA		5.782	9.174	78.9	3.9	263.76
	GGA+U		5.929	9.375	75.7	4.1	283.42
	LSDA		5.862	9.300	88.72	4.32	274.83
	LSDA+U		5.866	9.306	87.29	4.48	275.38
	WC-GGA	FM	5.790	9.472	75.1	4.0	273.08
	PBE -GGA		6.067	9.626	79.5	3.2	304.71
	PBEsol -GGA		5.970	9.473	76.5	3.9	290.35
	GGA+U		6.165	9.634	78.8	3.5	314.89

Tableau II.10 : les paramètres d'équilibre de la structure Hexagonale-4H (P63/mmc) : (a_0 et c en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' pour le **Fluorure NaFeF₃**

<i>Structure Hexagonale-4H(P63/mmc)</i>								
<i>Matériau</i>	<i>Approche</i>	<i>Configuration</i>	$a_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	B (GPa)	B'	$Vol(\text{Å}^3)$	
NaFeF ₃	LDA	NF	5.446	8.641	109.73	3.69	220.40	
	LDA+U		5.448	8.645	104.72	4.47	220.66	
	WC-GGA		5.548	8.802	78.8	3.9	232.99	
	PBE -GGA		5.627	8.928	85.5	3.9	243.11	
	PBEsol -GGA		5.539	8.788	84.1	3.9	231.87	
	GGA+U		5.629	8.931	89.5	3.3	243.36	
	LSDA	FM	5.671	8.998	80.12	5.82	248.86	
	LSDA+U		5.675	9.005	83.42	4.67	249.41	
	WC-GGA		5.783	9.176	72.2	4.7	263.91	
	PBE -GGA		5.861	9.300	73.4	4.4	274.74	
	PBEsol -GGA		5.774	9.162	75.9	4.1	262.68	
	GGA+U		5.863	9.303	73.9	4.3	275.01	

Tableau II.11 : les paramètres d'équilibre de la structure Hexagonale-4H (P63/mmc) : (a_0 et c en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' pour le **Fluorure**

<i>Structure Hexagonale-4H(P63/mmc)</i>							
<i>Matériau</i>	<i>Approche</i>	<i>Configuration</i>	$a_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	B (GPa)	B'	$Vol(\text{Å}^3)$
RbFeF₃	<i>LDA</i>	<i>NF</i>	5.565	8.829	106.06	4.739	235.14
	<i>LDA+U</i>		5.566	8.828	107.69	4.60	235.20
	<i>WC-GGA</i>		5.670	8.997	96.3	4.0	248.74
	<i>PBE -GGA</i>		5.784	9.177	98.7	3.3	264.03
	<i>PBEsol -GGA</i>		5.666	8.990	95.9	4.1	248.20
	<i>GGA+U</i>		5.785	9.179	75.7	4.1	264.18
	<i>LSDA</i>	<i>FM</i>	5.764	9.146	86.25	4.62	261.32
	<i>LSDA+U</i>		5.780	9.171	87.74	4.23	263.49
	<i>WC-GGA</i>		5.885	9.337	62.0	4.8	278.09
	<i>PBE -GGA</i>		5.992	9.507	74.3	3.0	293.55
	<i>PBEsol -GGA</i>		5.879	9.327	73.4	4.2	277.23
	<i>GGA+U</i>		5.994	9.510	70.7	3.2	293.84

Tableau II.12 : les paramètres d'équilibre de la structure Hexagonale-4H (P63/mmc) : (a_0 et c en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' pour le **Fluorure KFeF₃**

<i>Structure Hexagonale-4H(P63/mmc)</i>							
<i>Matériau</i>	<i>Approche</i>	<i>Configuration</i>	$a_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	B (GPa)	B'	$Vol(\text{Å}^3)$
KFeF₃	<i>LDA</i>	<i>NF</i>	5.499	8.726	109.82	4.49	226.92
	<i>LDA+U</i>		5.500	8.727	106.86	4.82	227.03
	<i>WC-GGA</i>		5.611	8.903	91.25	4.39	241.05
	<i>PBE -GGA</i>		5.714	9.066	92.82	3.39	254.56
	<i>PBEsol -GGA</i>		5.603	8.890	93.31	4.36	240.01
	<i>GGA+U</i>		5.715	9.068	82.24	4.16	254.70
	<i>LSDA</i>	<i>FM</i>	5.714	9.067	112.90	1.23	254.59
	<i>LSDA+U</i>		5.727	9.086	87.39	4.20	256.28
	<i>WC-GGA</i>		5.838	9.262	88.83	4.21	271.47
	<i>PBE -GGA</i>		5.933	9.414	67.21	3.93	284.98
	<i>PBEsol -GGA</i>		5.828	9.247	58.53	5.89	270.10
	<i>GGA+U</i>		5.936	9.419	70.04	3.64	285.42

Tableau II.13 : les paramètres d'équilibre de la structure Hexagonale-4H (P63/mmc) : (a_0 et c en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' pour le **Fluorure KCoF₃**

<i>Structure Hexagonale-4H(P63/mmc)</i>							
<i>Matériau</i>	<i>Approche</i>	<i>Configuration</i>	<i>a₀(Å)</i>	<i>c₀(Å)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'</i>	<i>Vol(Å³)</i>
KCoF₃	<i>LDA</i>	<i>NF</i>	5.517	8.754	113.39	3.937	229.14
	<i>LDA+U</i>		5.518	8.756	104.81	4.58	229.28
	<i>WC-GGA</i>		5.633	8.937	89.10	4.21	243.87
	<i>PBE -GGA</i>		5.734	9.098	86.34	3.71	257.25
	<i>PBEsol -GGA</i>		5.625	8.925	88.52	4.35	242.85
	<i>GGA+U</i>		5.735	9.099	86.29	3.71	257.37
	<i>LSDA</i>	<i>FM</i>	5.635	8.941	58.58	7.929	244.15
	<i>LSDA+U</i>		5.647	8.960	97.41	6.640	245.72
	<i>WC-GGA</i>		5.758	9.135	93.97	3.18	260.46
	<i>PBE -GGA</i>		5.857	9.293	74.43	3.13	274.16
	<i>PBEsol -GGA</i>		5.749	9.122	76.56	4.25	259.28
	<i>GGA+U</i>		5.865	9.306	66.14	4.45	275.29

Tableau II.14 : les paramètres d'équilibre de la structure Hexagonale-4H (P63/mmc) : (a_0 et c en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' pour le **Fluorure KNiF₃**

<i>Structure Hexagonale-4H(P63/mmc)</i>							
<i>Matériau</i>	<i>Approche</i>	<i>Configuration</i>	<i>a₀(Å)</i>	<i>c₀(Å)</i>	<i>B (GPa)</i>	<i>B'</i>	<i>Vol(Å³)</i>
KNiF₃	<i>LDA</i>	<i>NF</i>	5.549	8.804	110.36	3.64	233.13
	<i>LDA+U</i>		5.550	8.805	110.45	3.63	233.24
	<i>WC-GGA</i>		5.667	8.992	90.35	3.92	248.34
	<i>PBE -GGA</i>		5.765	9.150	112.29	2.40	261.52
	<i>PBEsol -GGA</i>		5.658	8.978	90.38	3.94	247.17
	<i>GGA+U</i>		5.767	9.151	117.22	2.21	261.73
	<i>LSDA</i>	<i>FM</i>	5.596	8.880	93.97	4.492	239.14
	<i>LSDA+U</i>		5.607	8.897	93.40	4.54	240.54
	<i>WC-GGA</i>		5.719	9.074	90.34	3.55	255.23
	<i>PBE -GGA</i>		5.818	9.232	105.55	2.39	268.74
	<i>PBEsol -GGA</i>		5.711	9.061	90.39	3.71	254.15
	<i>GGA+U</i>		5.865	9.245	66.94	4.59	273.48

Tableau II.15 : les paramètres d'équilibre de la structure Hexagonale-4H (P63/mmc) : (a_0 et c en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' pour le Fluorure TiFeF₃

<i>Structure Hexagonale-4H</i>							
Matériau	Approche	Configuration	$a_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	B (GPa)	B'	$Vol(\text{Å}^3)$
TiFeF ₃	LDA	NF	5.443	8.636	123.08	4.41	220.03
	LDA+U		5.445	8.639	121.52	5.22	220.27
	WC-GGA		5.535	8.781	70.47	3.13	231.35
	PBE -GGA		5.635	8.940	103.73	3.36	239.59
	PBEsol -GGA		5.530	8.774	105.62	3.09	230.75
	GGA+U		5.631	8.934	92.42	4.36	243.62
	LSDA	FM	5.656	8.975	101.84	1.55	246.91
	LSDA+U		5.662	8.986	88.95	4.25	247.74
	WC-GGA		5.771	9.157	115.38	1.47	266.99
	PBE -GGA		5.875	9.322	92.82	3.39	276.70
	PBEsol -GGA		5.761	9.141	106.16	2.07	260.90
	GGA+U		5.922	9.397	73.43	3.19	283.41

Tableau II.16 : les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (Pnma) : (a_0 , b et c en Å), le volume V en Å³, le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' pour le Fluorure CsFeF₃

<i>Orthorhombique (Pnma)</i>								
Matériau	Approche	Configuration	A	b	C	B(GPa)	B'	$Vol(\text{Å}^3)$
CsFeF ₃	LDA	NF	5.816	8.042	5.789	102.14	4.5	270.76
	LDA+U		5.943	8.058	5.909	100.7	4.7	282.97
	GGA-WC		5.736	8.201	5.733	86.7	4.6	269.68
	GGA-PBE		6.030	8.370	5.996	78.5	3.6	302.62
	GGA-PBEsol		5.849	8.305	5.834	99.2	3.3	283.39
	GGA+U-PBE		5.986	8.499	5.950	79.4	3.3	302.70
	LSDA	FM	5.741	8.993	5.651	87.6	4.4	291.75
	LSDA+U		6.233	8.903	5.867	85.9	4.4	325.57
	GGA-WC		5.982	8.719	5.945	70.6	4.4	310.07
	GGA-PBEsol		5.983	8.273	5.945	57.8	4.6	294.26
	GGA-PBE		5.925	8.569	5.820	68.5	4.4	295.48
	GGA+U-PBE		6.298	8.441	6.140	72.2	4.3	326.41

Tableau II.17 : les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pnma**) : (**a₀**, **b** et **c** en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en (GPa) et sa dérivée **B'** pour le **Fluorure NaFeF₃**

Matériau	Approche	Orthorhombique (Pnma)							
		Configuration	A	b	C	B(GPa)	B'	Vol(Å ³)	
NaFeF ₃	LDA	NF	5.346	7.527	5.266	123.3	4.9	211.90	
	LDA+U		5.570	7.887	5.321	123.1	4.9	233.75	
	GGA-WC		5.465	7.466	5.308	120.2	3.9	216.57	
	GGA-PBE		5.309	7.613	5.230	92.3	4.4	211.38	
	GGA-PBEsol		5.381	7.917	5.224	105.1	4.9	222.54	
	GGA+U-PBE		5.574	7.882	5.324	94.2	3.8	233.90	
	LSDA		FM	5.590	7.744	5.535	116.0	3.5	239.60
	LSDA+U			5.703	8.192	5.684	94.4	4.2	265.55
	GGA-WC			5.679	8.108	5.512	94.9	3.4	253.80
	GGA-PBE			5.653	7.8258	5.474	63.3	5.1	242.14
	GGA-PBEsol	5.670		7.989	5.412	89.5	4.0	245.15	
	GGA+U-PBE	5.948		7.973	5.816	68.8	4.8	275.81	

Tableau II.18 : Les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pnma**) : (**a₀**, **b** et **c** en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en (GPa) et sa dérivée **B'** pour le **Fluorure RbFeF₃**

Matériau	Approche	Orthorhombique (Pnma)							
		Configuration	A	b	C	B(GPa)	B'	Vol(Å ³)	
RbFeF ₃	LDA	NF	5.598	7.780	5.588	114.6	4.4	243.37	
	LDA+U		5.805	8.209	5.734	113.1	4.5	273.24	
	GGA-WC		5.678	7.951	5.623	96.3	4.5	253.85	
	GGA-PBE		5.573	7.863	5.563	85.1	4.0	243.77	
	GGA-PBEsol		5.678	8.021	5.632	94.9	4.6	256.49	
	GGA+U-PBE		5.583	7.894	5.472	123.8	2.6	241.16	
	LSDA		FM	5.784	8.071	5.727	110.5	3.1	267.35
	LSDA+U			5.959	8.592	5.950	91.3	4.2	304.63
	GGA-WC			5.927	8.441	5.894	69.8	5.2	294.87
	GGA-PBE			5.858	8.254	5.742	62.4	4.6	277.63
	GGA-PBEsol	5.890		8.336	5.791	68.8	4.9	284.33	
	GGA+U-PBE	6.044		9.009	6.023	61.6	4.6	327.95	

Tableau II.19 : Les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pnma**) : (**a₀, b** et **c** en **Å**), le volume **V** en **Å³**, le module de compressibilité **B** en (**GPa**) et sa dérivée **B'** pour le **Fluorure KFeF₃**

Matériau	Approche	Configuration	A	B	c	B(GPa)	B'	Vol(Å ³)
<i>Orthorhombique- Pnma</i>								
KFeF₃	<i>LDA</i>	<i>NF</i>	5.490	7.690	5.398	118.5	4.8	227.89
	<i>LDA+U</i>		5.845	8.289	5.483	118.5	4.8	265.64
	<i>GGA-WC</i>		5.575	7.884	5.280	106.5	4.1	232.07
	<i>GGA-PBE</i>		5.396	7.898	5.325	98.6	4.5	226.93
	<i>GGA-PBESol</i>		5.376	7.951	5.332	108.2	4.0	227.91
	<i>GGA+U-PBE</i>		5.680	8.056	5.586	99.1	4.7	255.60
	<i>LSDA</i>	<i>FM</i>	5.706	7.970	5.591	98.4	4.3	254.26
	<i>LSDA+U</i>		5.828	8.594	5.691	95.8	4.1	285.03
	<i>GGA-WC</i>		5.821	8.113	5.644	78.8	4.4	266.54
	<i>GGA-PBE</i>		5.808	7.949	5.707	79.1	3.0	263.47
	<i>GGA-PBESol</i>		5.762	7.981	5.747	116.7	3.5	264.28
	<i>GGA+U-PBE</i>		5.877	8.173	5.733	64.5	4.4	275.37

Tableau II.20: Les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pnma**) : (**a₀, b** et **c** en **Å**), le volume **V** en **Å³**, le module de compressibilité **B** en(**GPa**) et sa dérivée **B'** pour le **Fluorure KCoF₃**

Matériau	Approche	Configuration	a	b	c	B(GPa)	B'	Vol(Å ³)
<i>Orthorhombique- Pnma</i>								
KCoF₃	<i>LDA</i>	<i>NF</i>	5.486	7.628	5.475	117.3	4.6	229.11
	<i>LDA+U</i>		5.430	7.794	5.419	117.4	4.6	229.33
	<i>GGA-WC</i>		5.570	7.830	5.497	107.9	3.7	239.74
	<i>GGA-PBE</i>		5.703	8.012	5.639	82.2	4.7	257.65
	<i>GGA-PBESol</i>		5.585	7.869	6.108	95.5	4.0	268.43
	<i>GGA+U-PBE</i>		5.729	8.048	5.588	82.4	4.6	257.64
	<i>LSDA</i>	<i>FM</i>	5.630	7.822	5.532	104.9	3.4	243.61
	<i>LSDA+U</i>		6.150	8.544	5.684	96.2	4.3	298.66
	<i>GGA-WC</i>		5.742	7.958	5.548	71.8	4.6	253.51
	<i>GGA-PBE</i>		5.686	8.037	5.376	73.0	3.9	245.67
	<i>GGA-PBESol</i>		5.675	7.938	5.637	115.7	3.4	253.93
	<i>GGA+U-PBE</i>		6.205	8.743	6.178	78.3	3.0	335.15

Tableau II.21 : Les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pnma**) : (**a**, **b** et **c** en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en (GPa) et sa dérivée **B'** pour le **Fluorure KNiF₃**

Matériau	Approche	Configuration	a	b	c	B(GPa)	B'	Vol(Å ³)	
KNiF ₃	<i>Orthorhombique- Pnma</i>								
		<i>LDA</i>	5.512	7.734	5.465	112.4	4.7	232.97	
		<i>LDA+U</i>	5.721	8.092	5.467	112.2	4.7	253.09	
		<i>GGA-WC</i>	5.625	7.925	5.542	92.7	4.5	247.05	
		<i>GGA-PBE</i>	5.603	7.736	5.662	78.3	4.6	245.41	
		<i>GGA-PBESol</i>	<i>NF</i>	5.513	7.914	5.560	93.2	4.6	242.58
		<i>GGA+U-PBE</i>		5.734	8.130	5.619	87.2	3.7	261.94
		<i>LSDA</i>		5.584	7.868	5.427	104.7	4.3	238.43
		<i>LSDA+U</i>		5.787	8.079	5.771	102.1	4.5	269.81
		<i>GGA-WC</i>		5.701	8.010	5.586	87.4	4.5	255.08
		<i>GGA-PBE</i>		5.609	7.904	5.508	75.1	4.3	244.18
		<i>GGA-PBESol</i>	<i>FM</i>	5.639	7.936	5.468	81.4	4.7	244.69
		<i>GGA+U-PBE</i>		6.181	8.794	6.042	71.4	4.5	328.41

Tableau II.22 : Les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pnma**) : (**a**, **b** et **c** en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en (GPa) et sa dérivée **B'** pour le **Fluorure TiFeF₃**

Matériau	Approche	Configuration	a	b	c	B(GPa)	B'	Vol(Å ³)	
TiFeF ₃	<i>Orthorhombique- Pnma</i>								
		<i>LDA</i>	5.387	7.464	5.395	139.3	4.9	216.92	
		<i>LDA+U</i>	5.574	7.625	5.339	141.0	4.7	226.91	
		<i>GGA-WC</i>	5.272	8.522	5.076	165.7	3.2	228.05	
		<i>GGA-PBE</i>	5.331	7.989	5.414	104.5	3.5	230.57	
		<i>GGA-PBESol</i>	<i>NF</i>	5.434	7.778	5.398	130.2	3.8	228.14
		<i>GGA+U-PBE</i>		5.582	7.842	5.509	116.7	4.9	241.15
		<i>LSDA</i>		5.387	8.197	5.347	105.4	3.3	236.10
		<i>LSDA+U</i>		5.793	8.240	5.778	89.5	3.8	275.80
		<i>GGA-WC</i>		5.674	8.073	5.632	104.4	2.5	257.98
		<i>GGA-PBE</i>		5.413	8.136	5.359	85.2	3.2	236.01
		<i>GGA-PBESol</i>	<i>FM</i>	5.618	8.021	5.520	102.8	4.9	248.74
		<i>GGA+U-PBE</i>		5.953	8.359	5.960	90.7	4.7	296.57

Tableau II.23 : les paramètres d'équilibre de la structure Orthorhombique (**Pbnm**) : (**a**, **b** et **c** en Å), le volume **V** en Å³, le module de compressibilité **B** en (GPa) et sa dérivée **B'** pour le fluorure **CsFeF₃, NaFeF₃, et RbFeF₃**,

<i>Orthorhombique (Pbnm)</i>								
Matériau	Approche	Configuration	a	b	c	B(GPa)	B'	Vol(Å ³)
CsFeF₃	<i>GGA+U</i>		5.745	5.847	8.001	71.7	3.9	268.76
NaFeF₃	<i>GGA+U</i>		5.349	5.453	7.652	69.8	4.2	223.19
RbFeF₃	<i>GGA+U</i>		5.500	5.657	7.861	67.2	4.5	244.58

Nous avons étudié deux configurations Non-ferromagnétiques (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**) pour tous les matériaux **Fluorures** étudiés dans cette thèse. La figure (**figure II.6**) représente l'optimisation du volume de la structure Cubique (**Pm-3m**) en fonction de l'énergie totale pour chaque **Fluorure** respectivement pour les deux configurations (**NF**) et (**FM**) en utilisant les approximations **L(S)DA**, **L(S)DA+U**, **GGA** et **GGA+U** pour tous les matériaux **Fluorures** traités dans cette thèse et aussi pour les différentes structures cristallines choisies (Cubique (**Pm-3m**), Hexagonale-4H (**P63/mmc**), Orthorhombique (**Pnma**) et Orthorhombique (**Pbnm**)). Les figures représentées ci-dessous illustrent clairement que les matériaux **pérovkites Fluorures de la forme ABF₃** ont tous un caractère **Ferromagnétique (FM)**.

Figure II.5 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite CsFeF₃** dans la phase cubique en utilisant la **LDA, GGA, LDA+U, et GGA+U** approches respectivement pour la configuration **Non-Ferromagnétique (NF)** et **Ferromagnétique (FM)**.

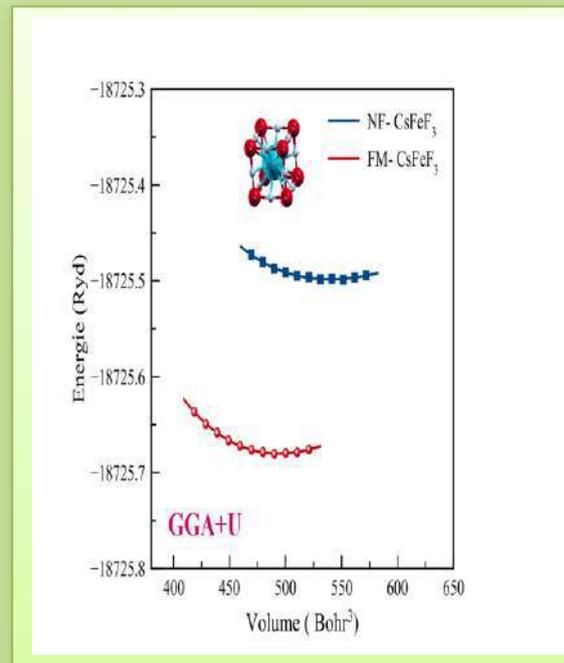
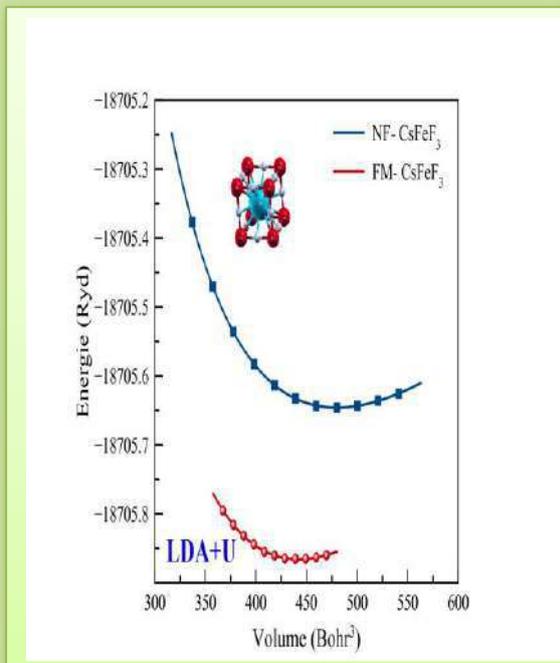
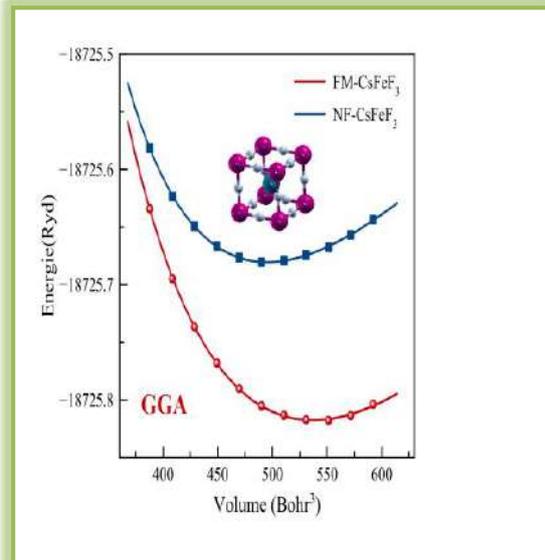
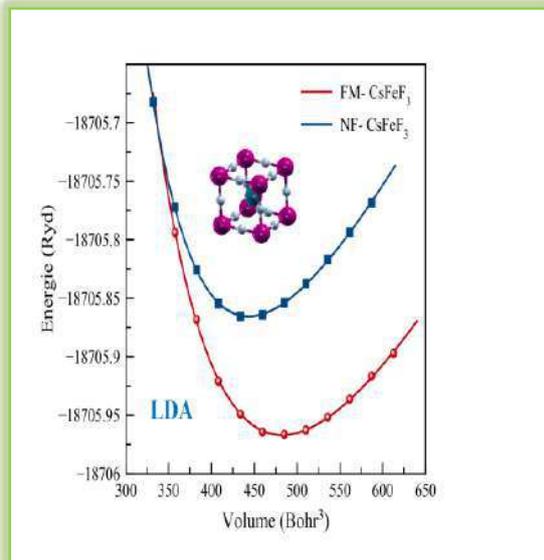


Figure II.6 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite NaFeF₃** dans la phase cubique en utilisant la **LDA**, **GGA**, **LDA+U**, et **GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**).

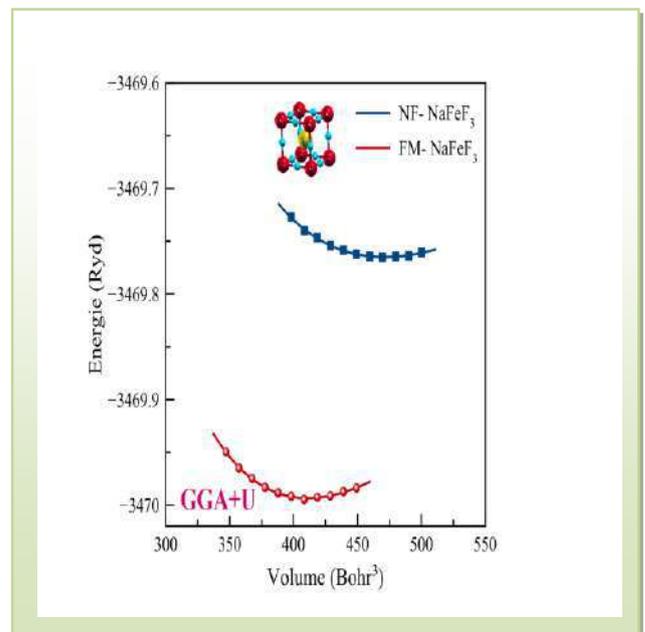
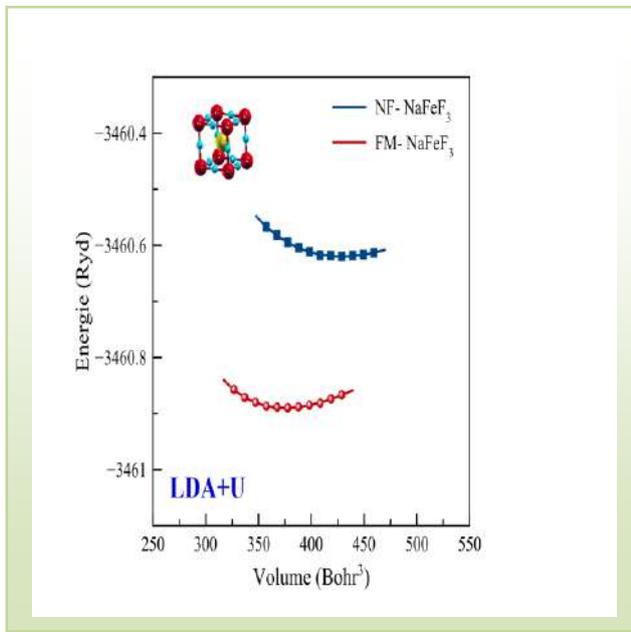
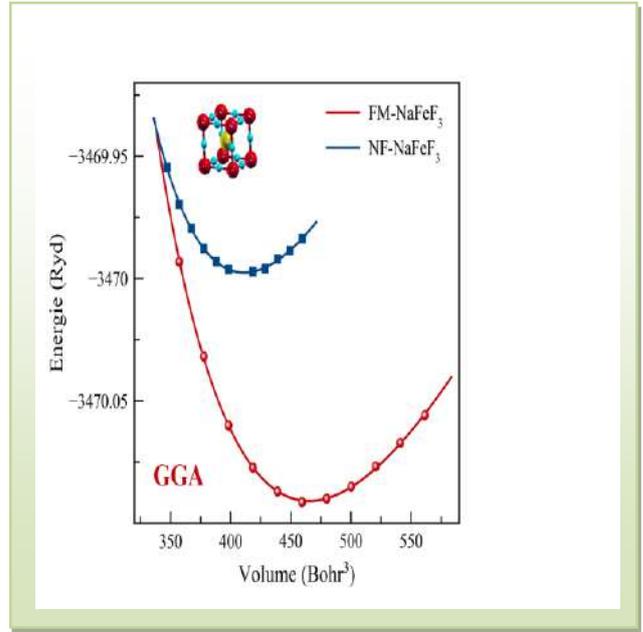
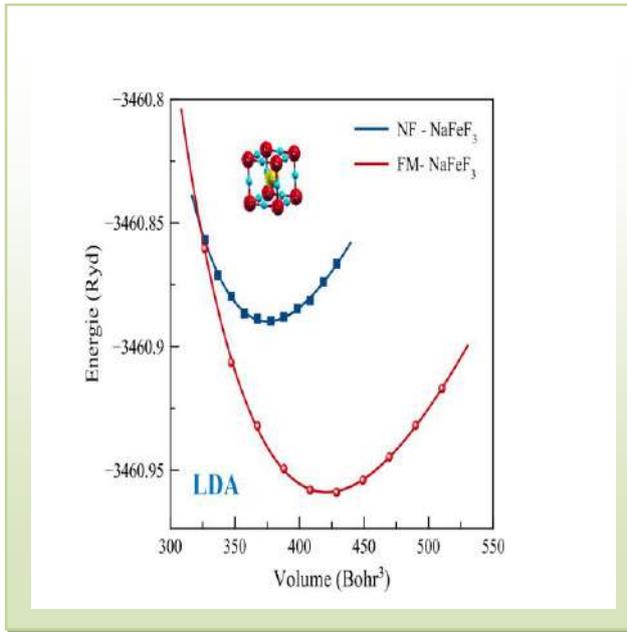


Figure II.7 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite RbFeF₃** dans la phase cubique en utilisant la **LDA**, **GGA**, **LDA+U**, et **GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**).

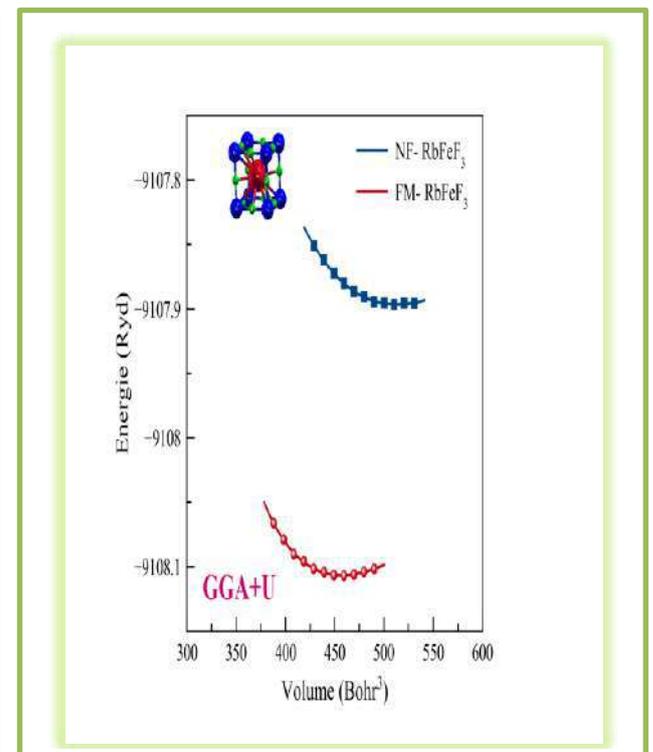
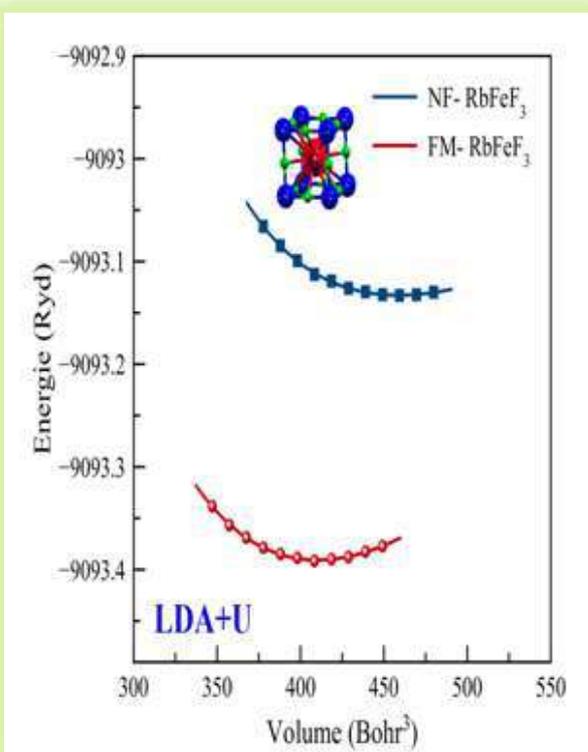
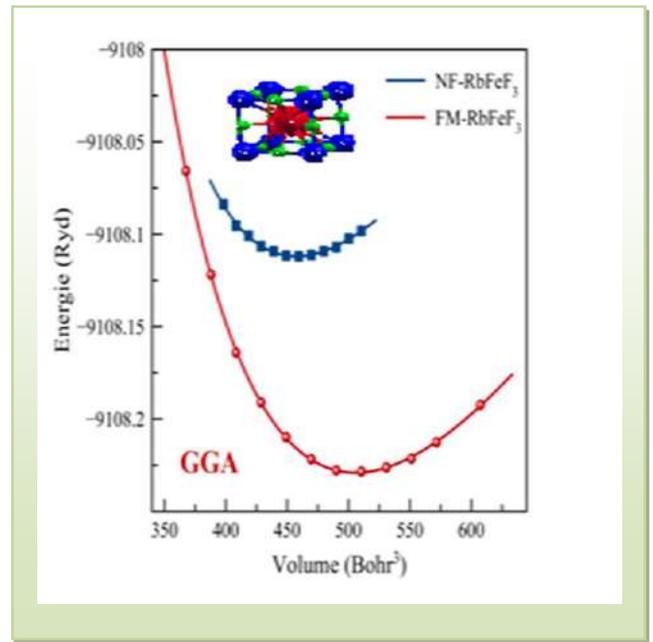
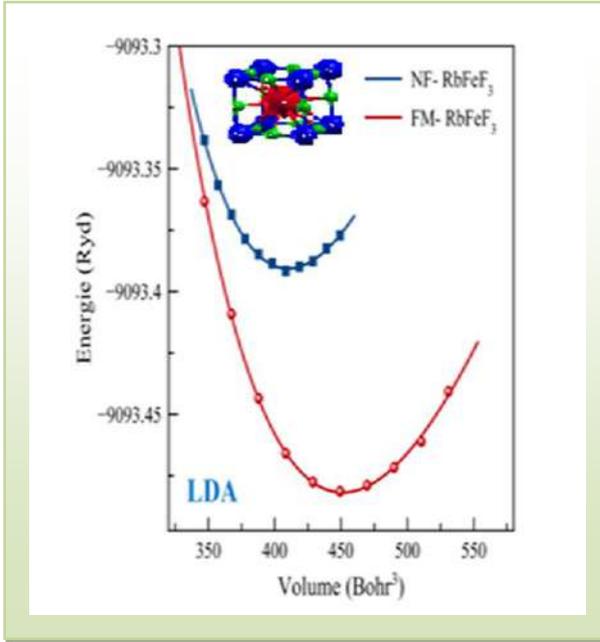


Figure II.8: Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite KFeF₃** dans la phase cubique en utilisant la **LDA, GGA, LDA+U, et GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM).

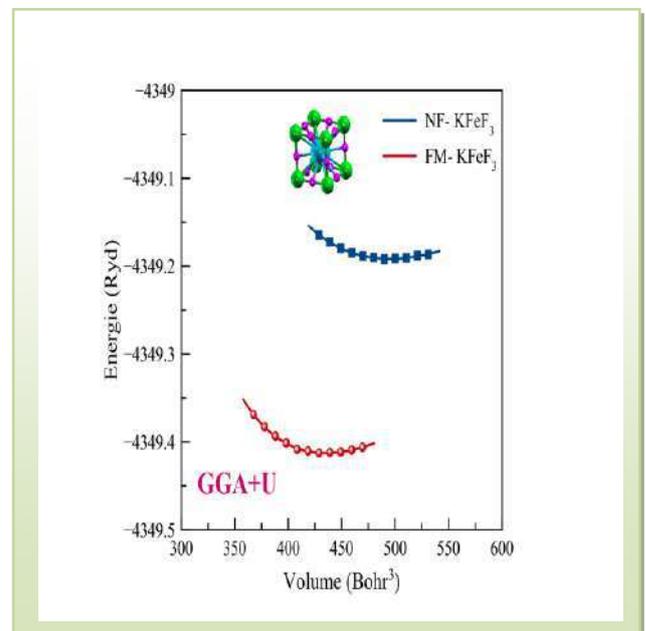
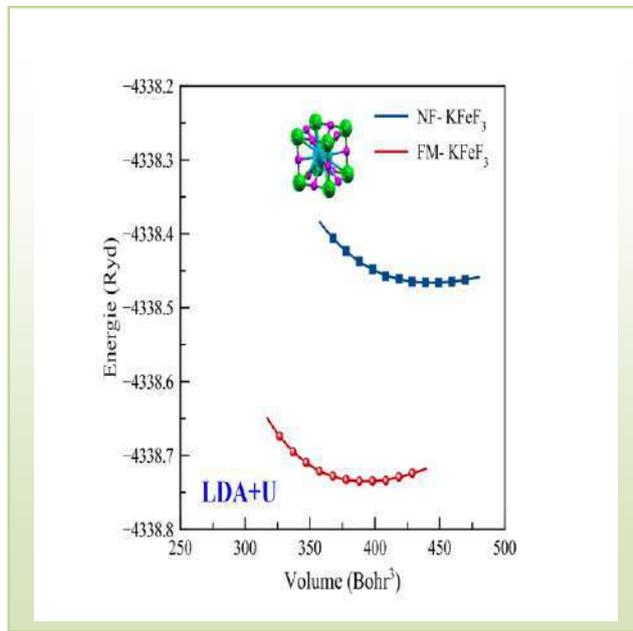
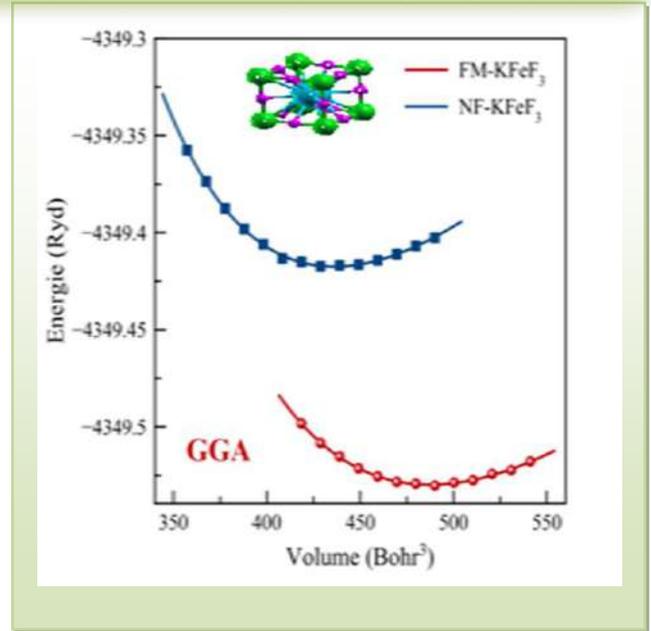
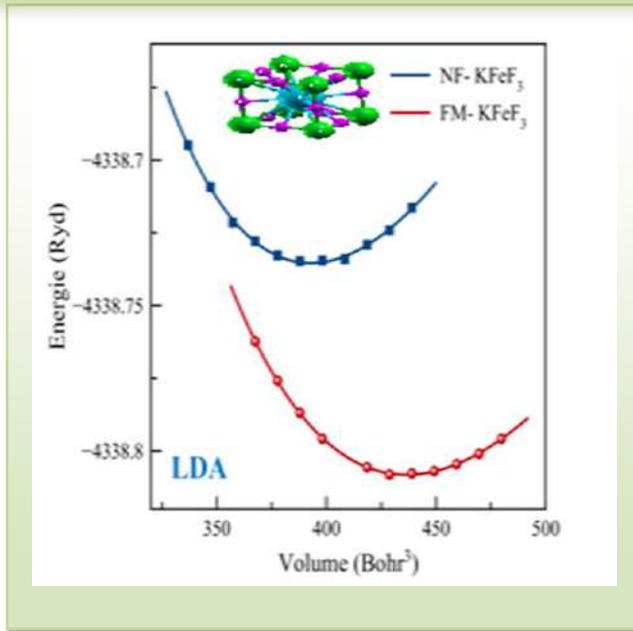


Figure II.9: Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite** KCoF_3 dans la phase cubique en utilisant la **LDA**, **GGA**, **LDA+U**, et **GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM).

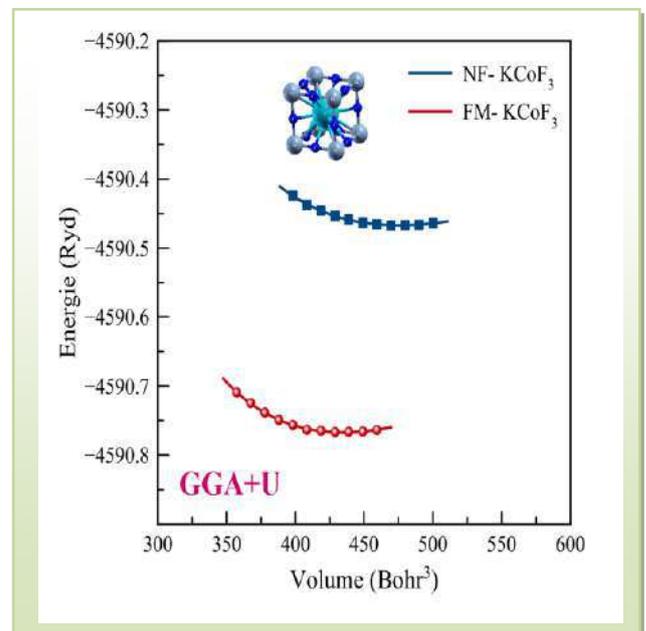
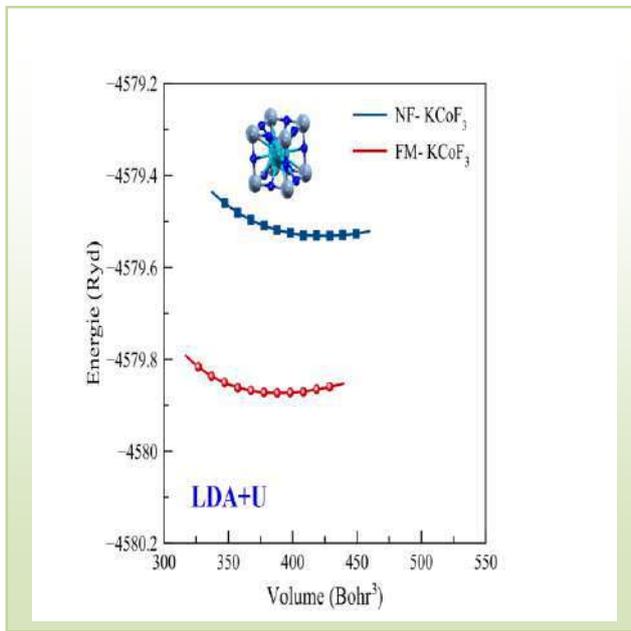
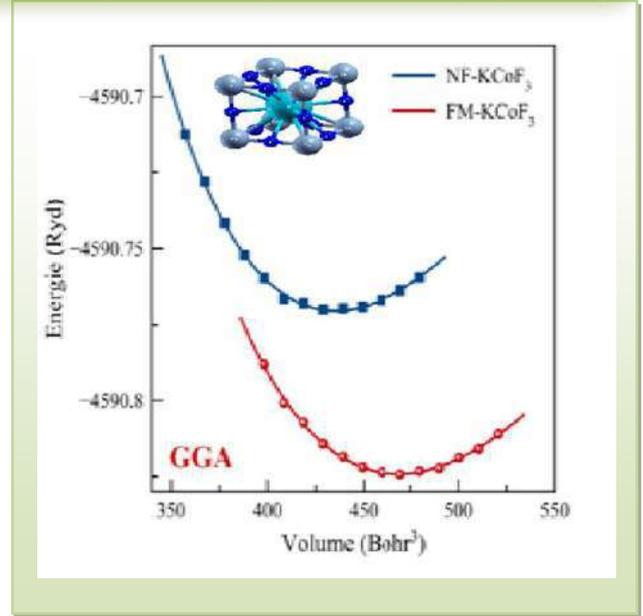
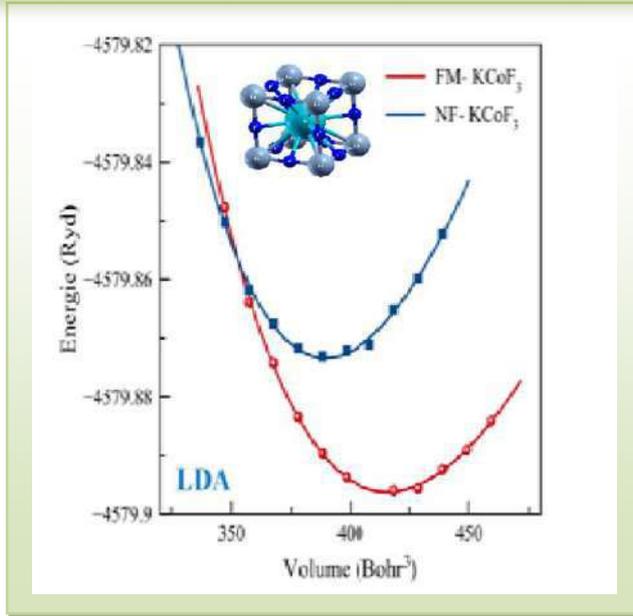


Figure II.10 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite KNiF₃** dans la phase cubique en utilisant la **LDA**, **GGA**, **LDA+U**, et **GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**).

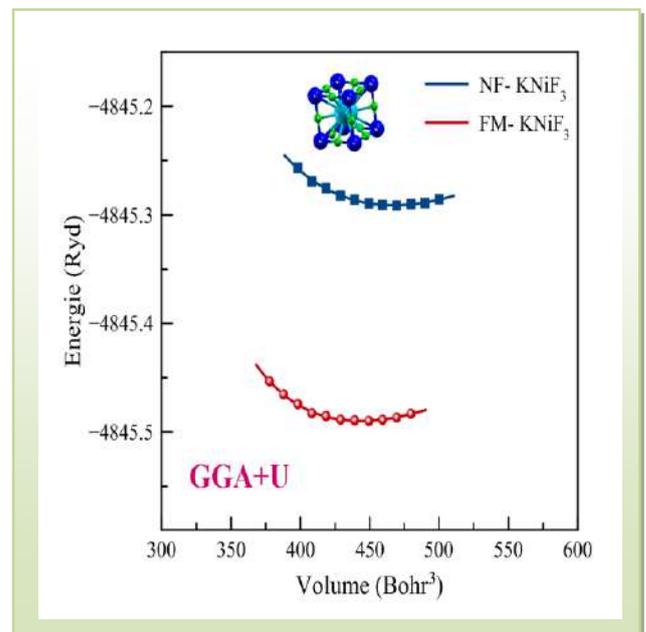
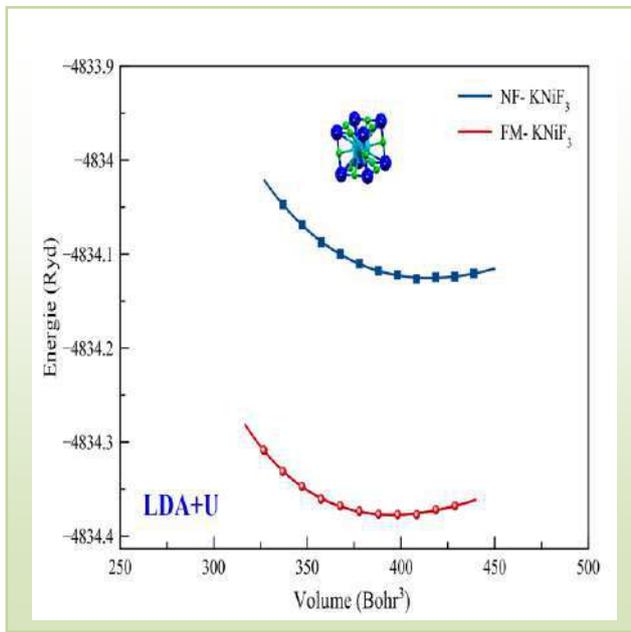
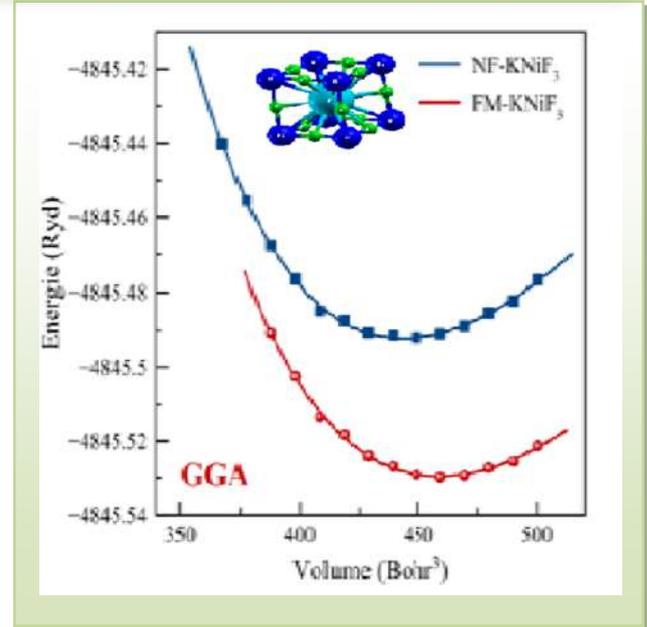
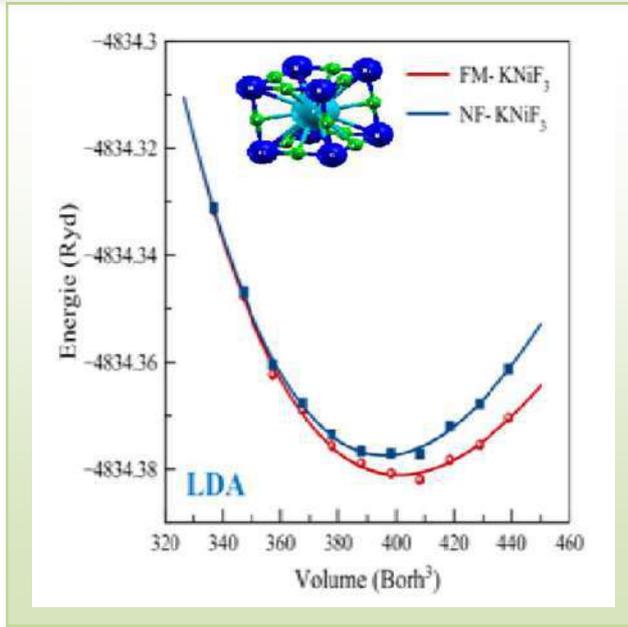


Figure II.112 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite TiFeF₃** dans la phase cubique en utilisant la **LDA**, **GGA**, **LDA+U**, et **GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**).

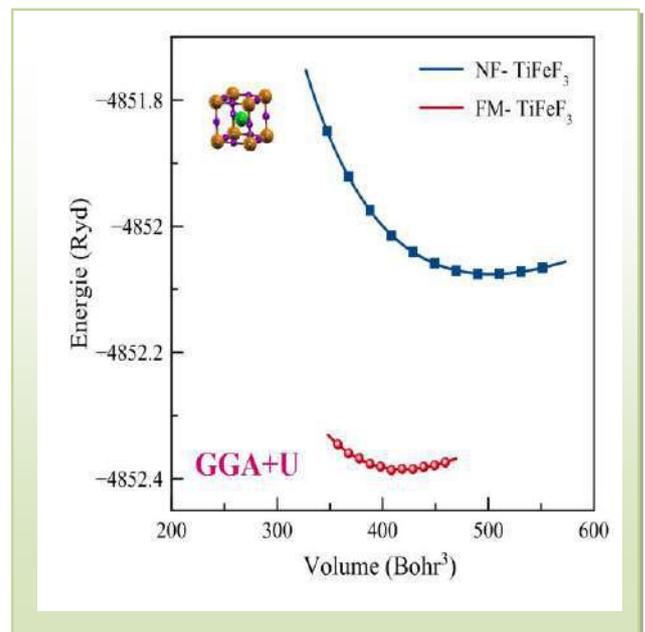
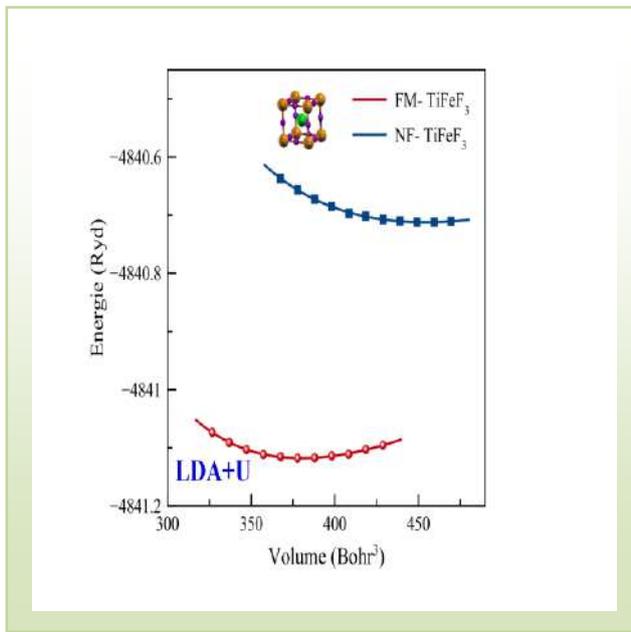
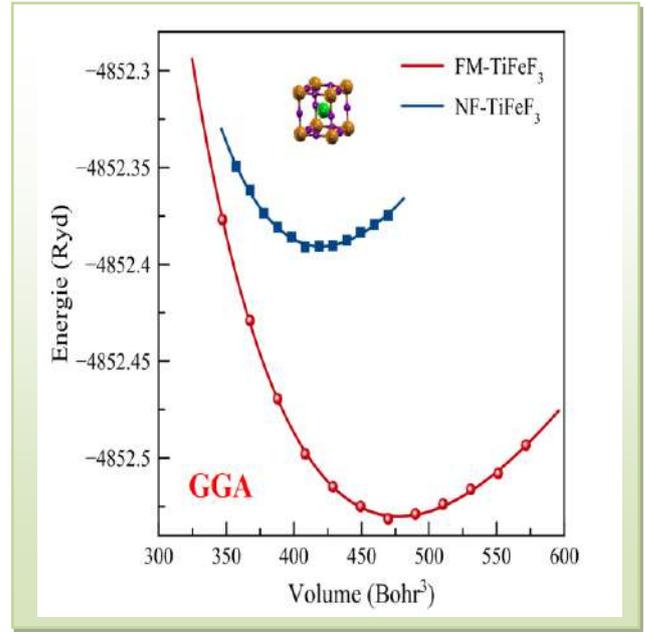
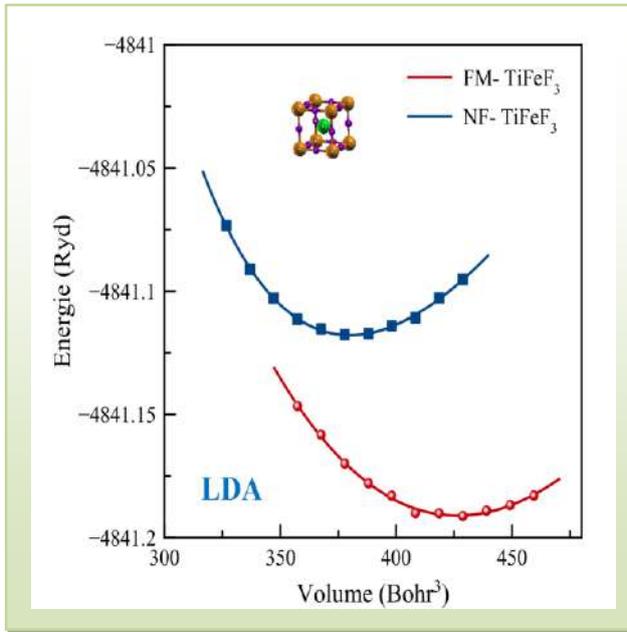
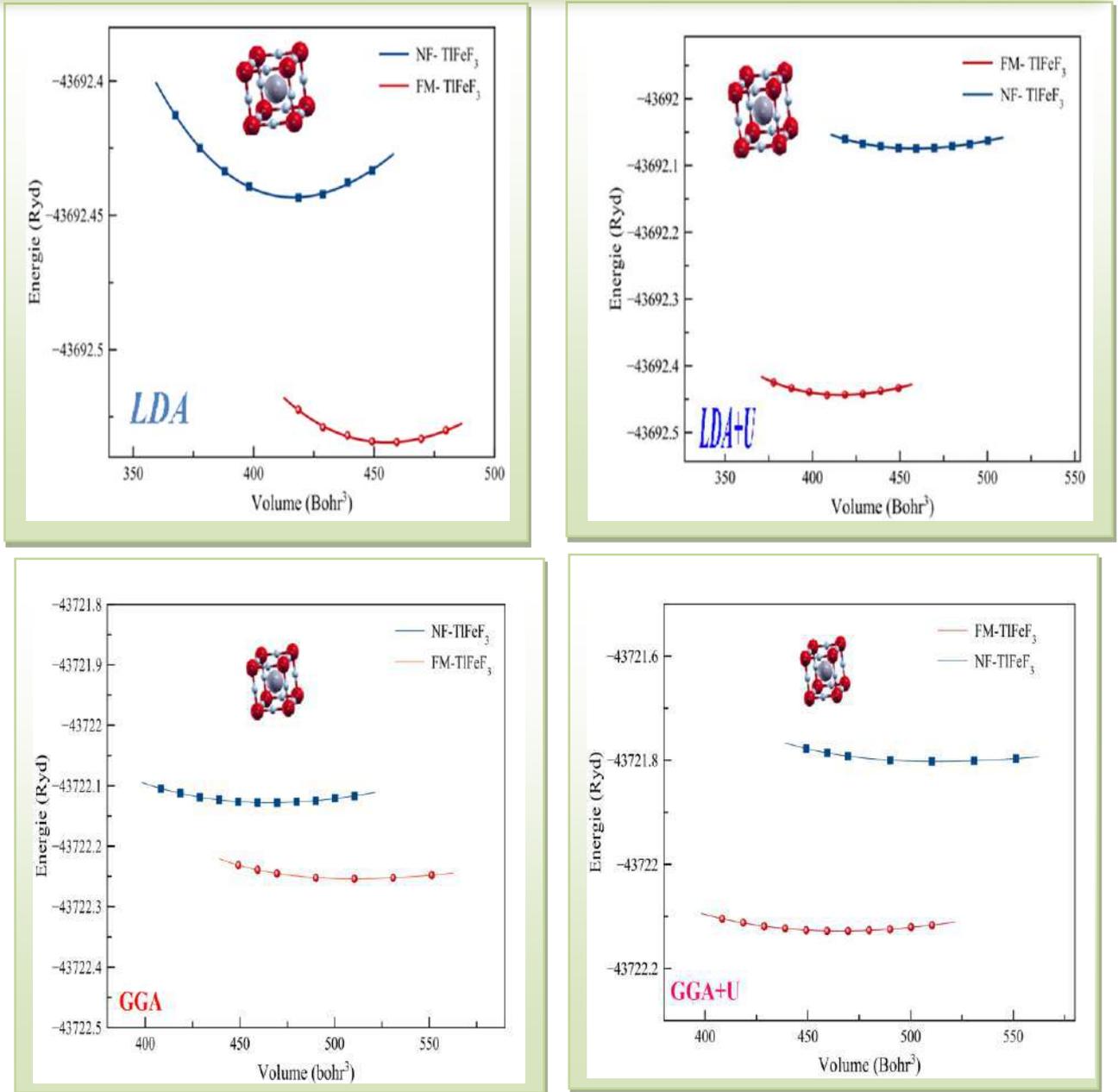


Figure II.12 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite** TlFeF_3 dans la phase cubique en utilisant la **LDA**, **GGA**, **LDA+U**, et **GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**).



II.2.2 La structure Hexagonale 4H :

Figure II.13 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite CsFeF₃** dans la phase Hexagonale-4H en utilisant la **LDA, GGA, LDA+U, et GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM).

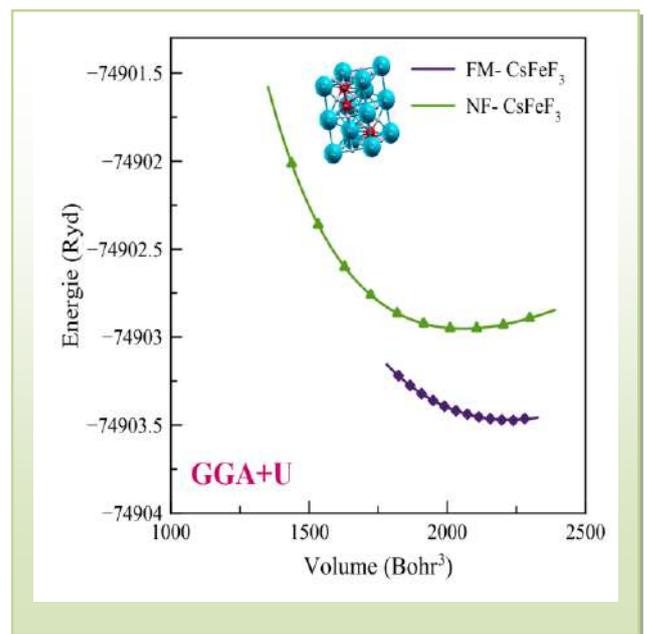
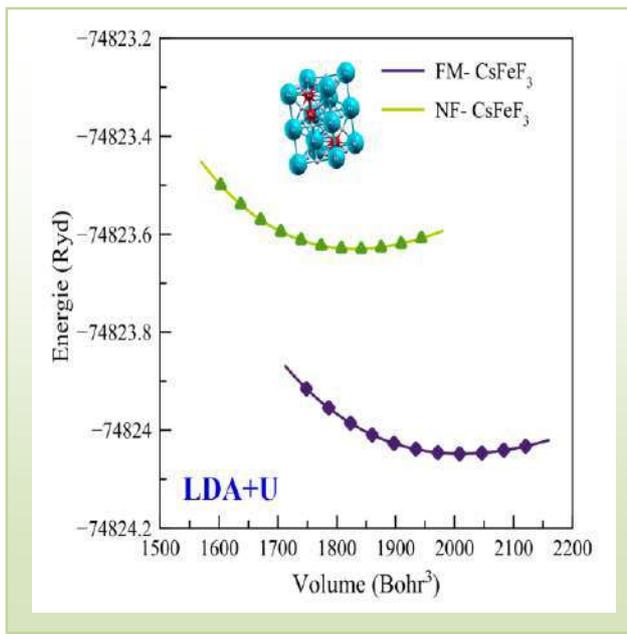
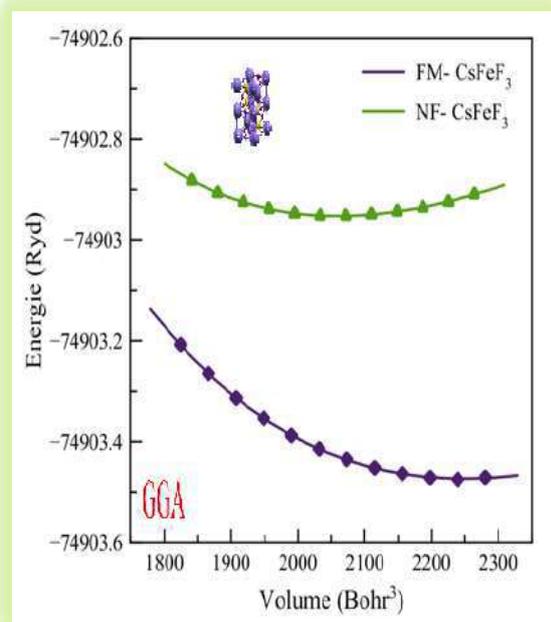
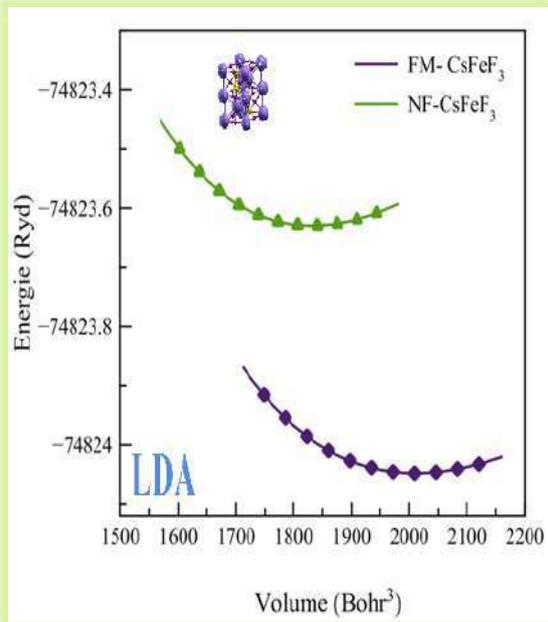


Figure II.14 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite NaFeF₃** dans la phase Hexagonale-4H en utilisant la **LDA, GGA, LDA+U, et GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**).

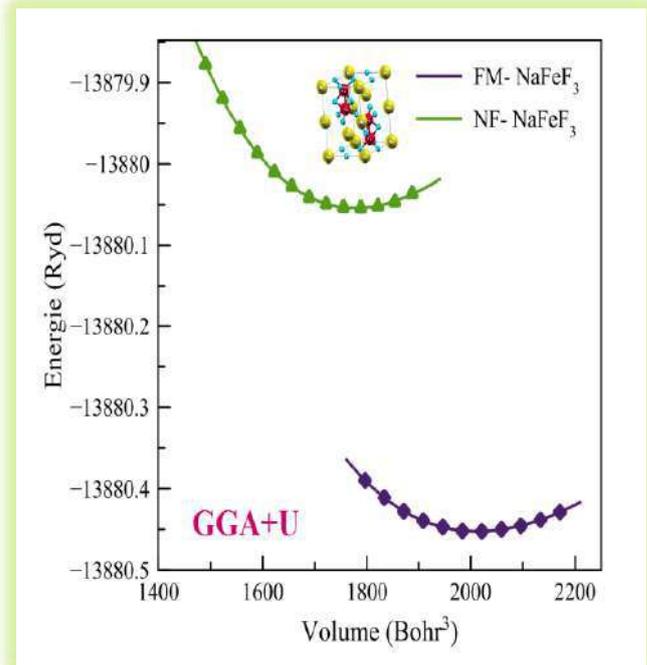
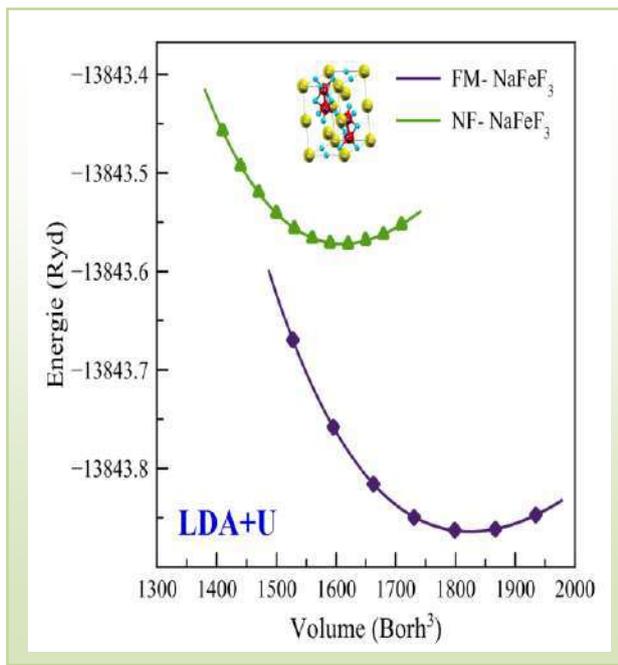
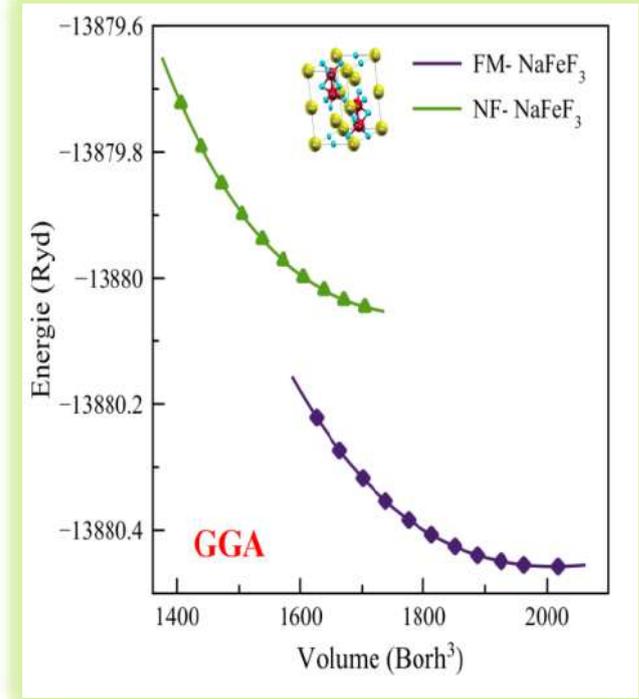
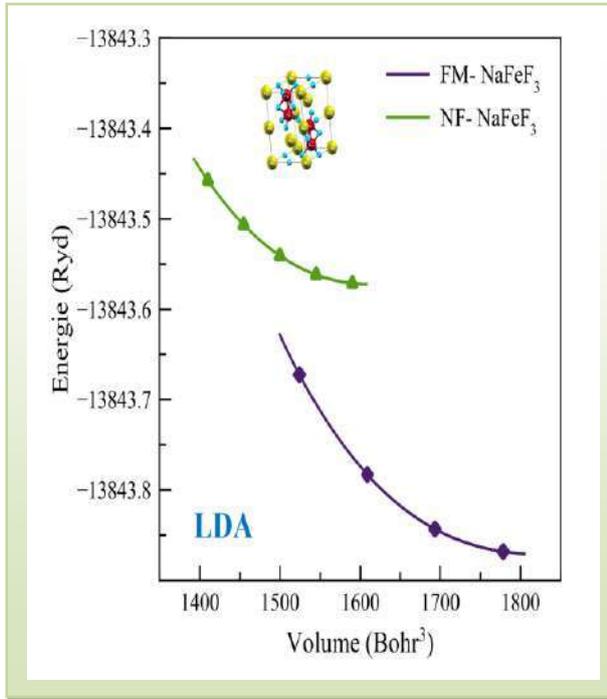


Figure II.15 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite RbFeF₃** dans la phase Hexagonale-4H en utilisant la **LDA**, **GGA**, **LDA+U**, et **GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**).

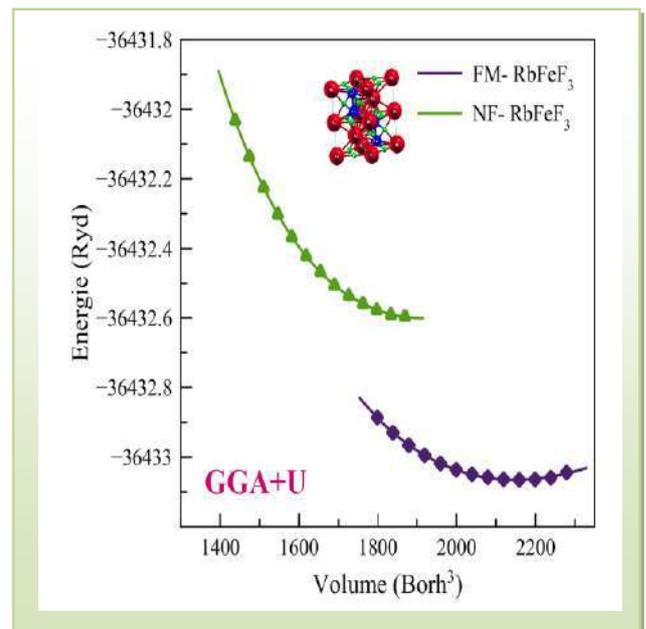
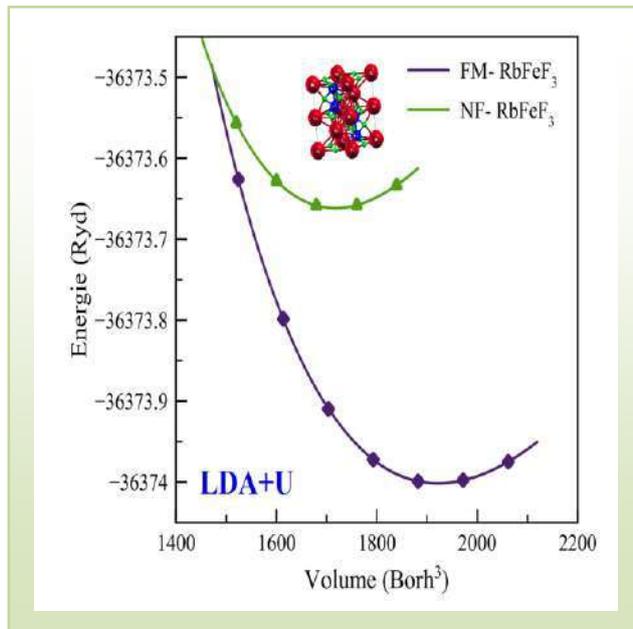
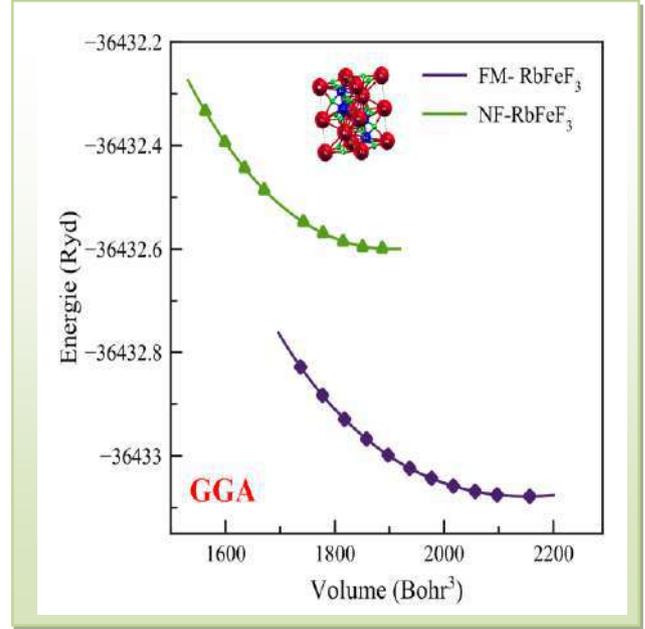
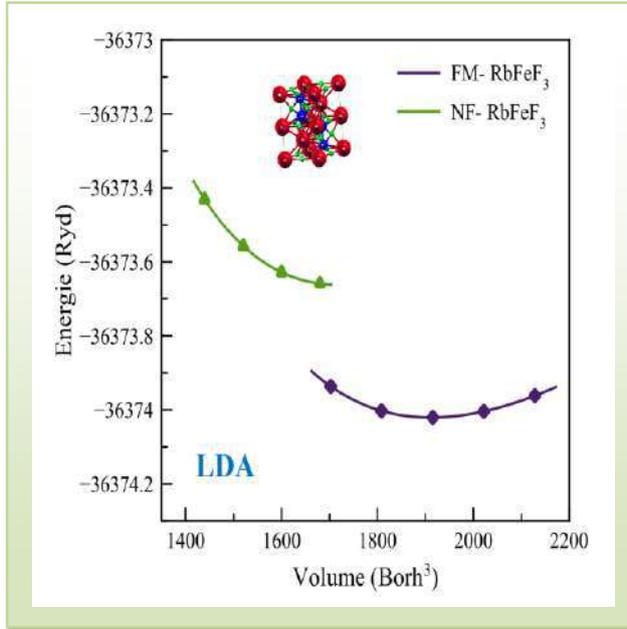


Figure II.16 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite KFeF_3** dans la phase Hexagonale-4H en utilisant la **LDA**, **GGA**, **LDA+U**, et **GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**).

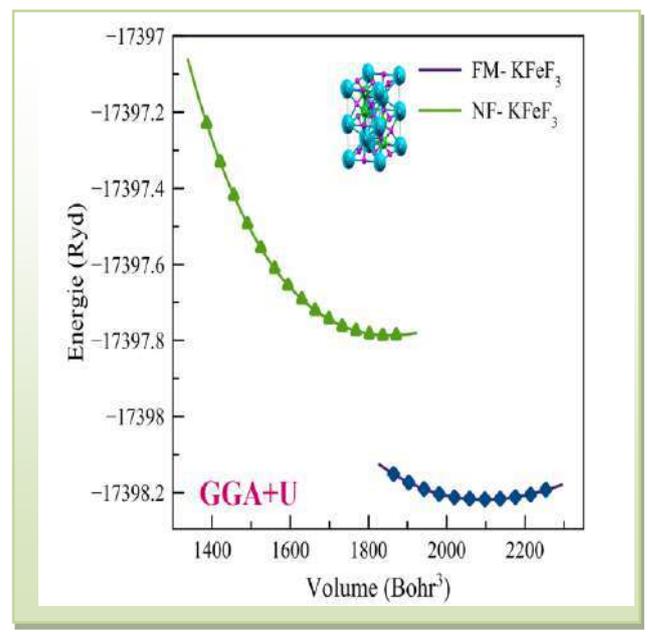
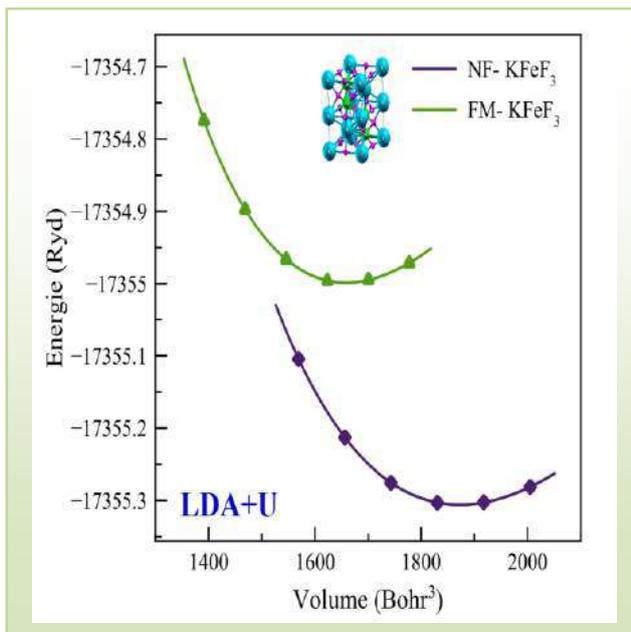
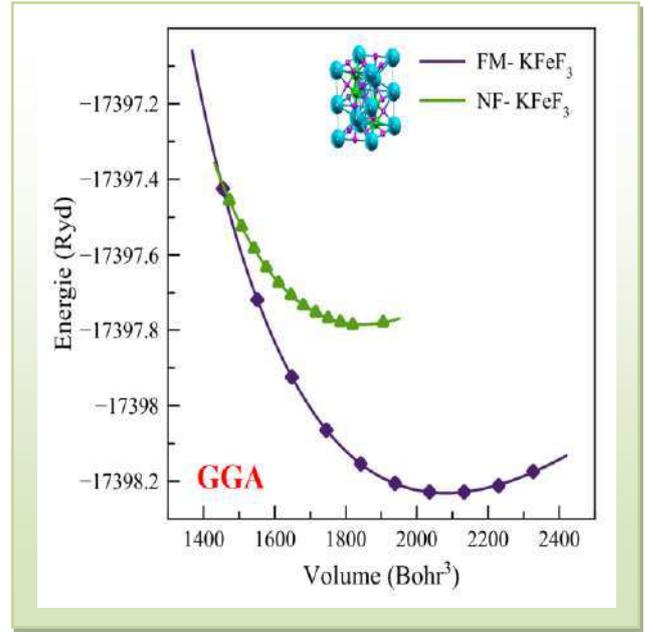
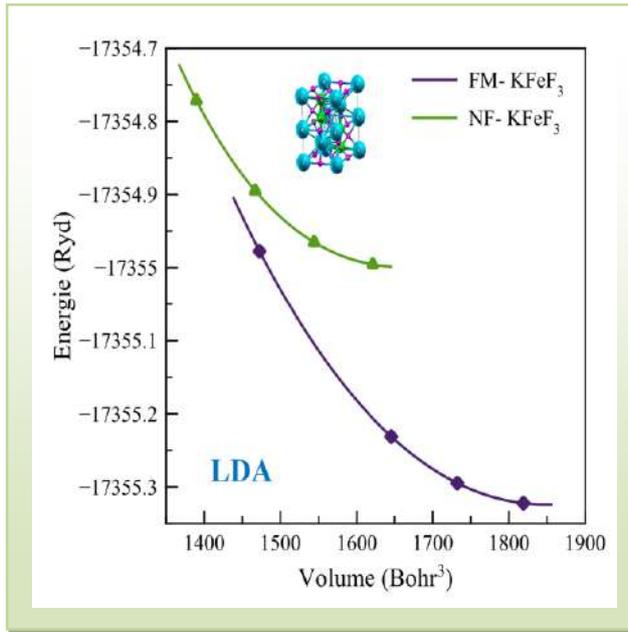


Figure II.17 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite** KCoF_3 dans la phase Hexagonale-4H en utilisant la **LDA**, **GGA**, **LDA+U**, et **GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**).

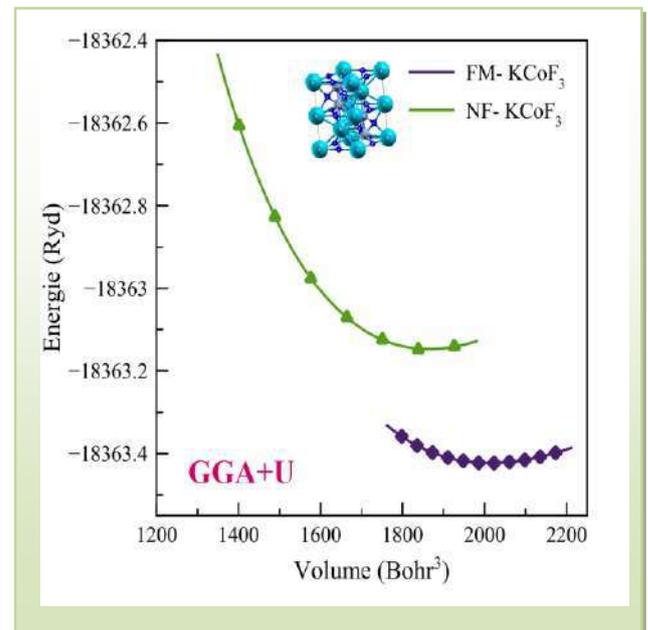
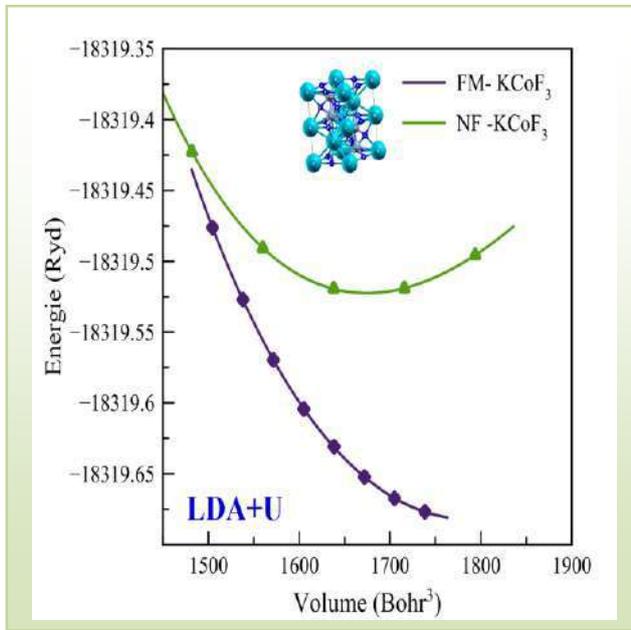
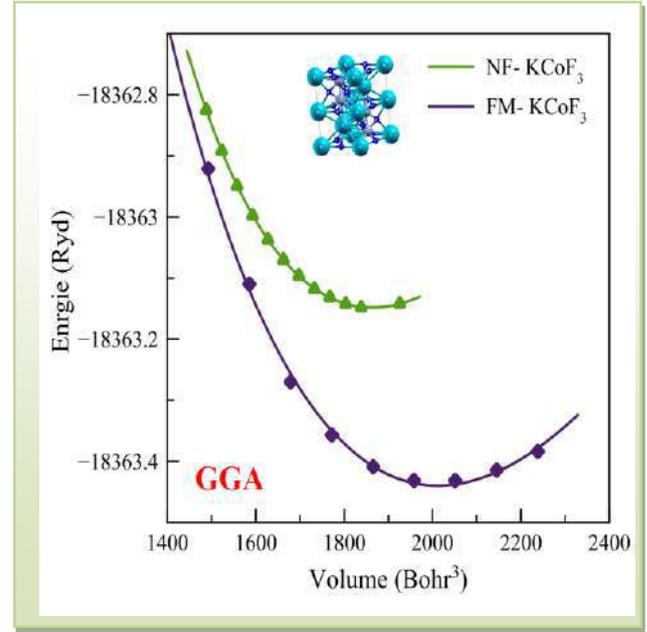
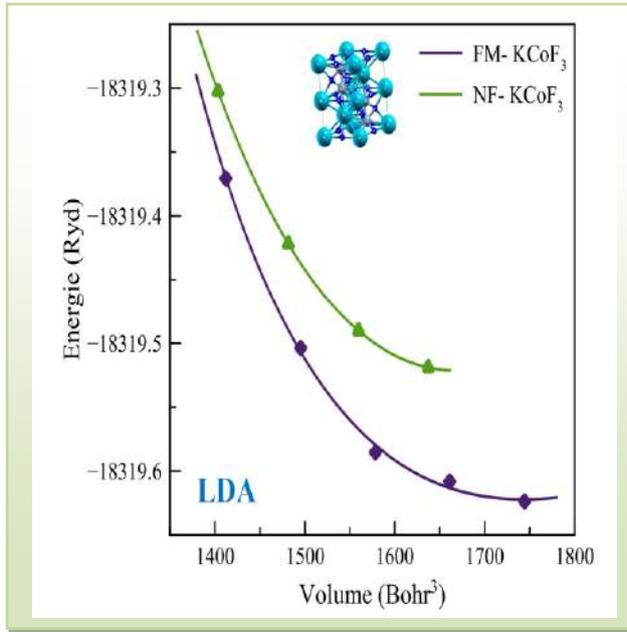


Figure II.18 : Optimisation du volume du Fluoro-perovskite KNiF_3 dans la phase Hexagonale-4H en utilisant la LDA, GGA, LDA+U, et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM).

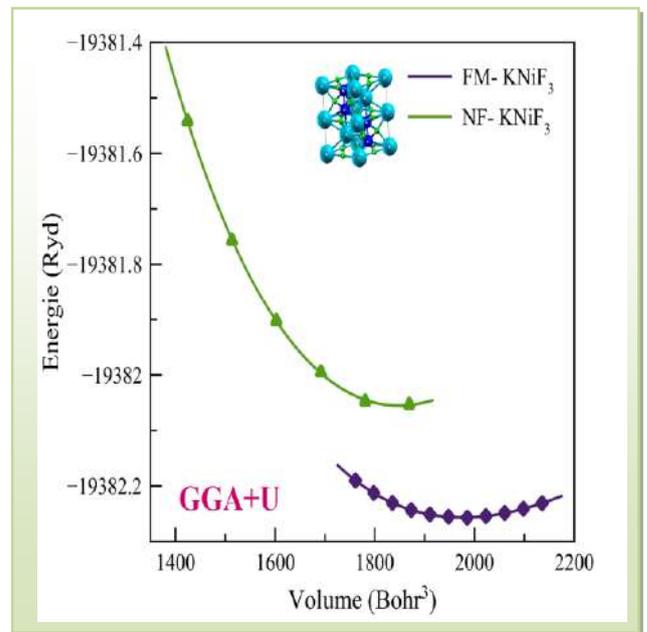
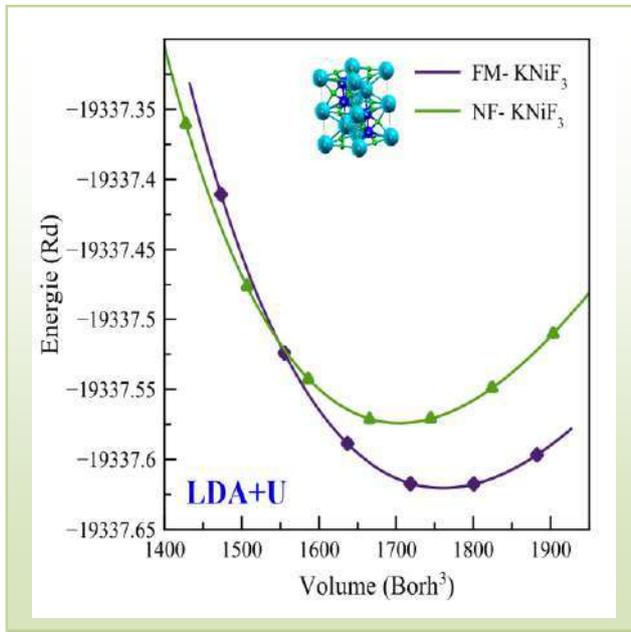
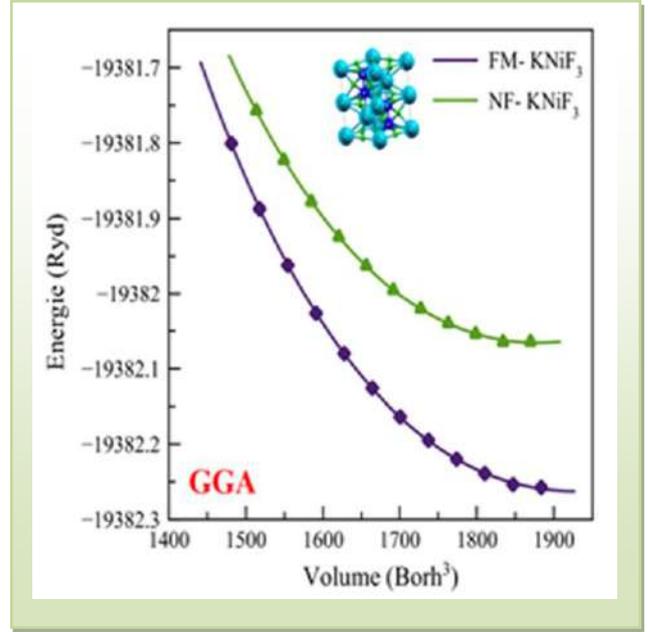
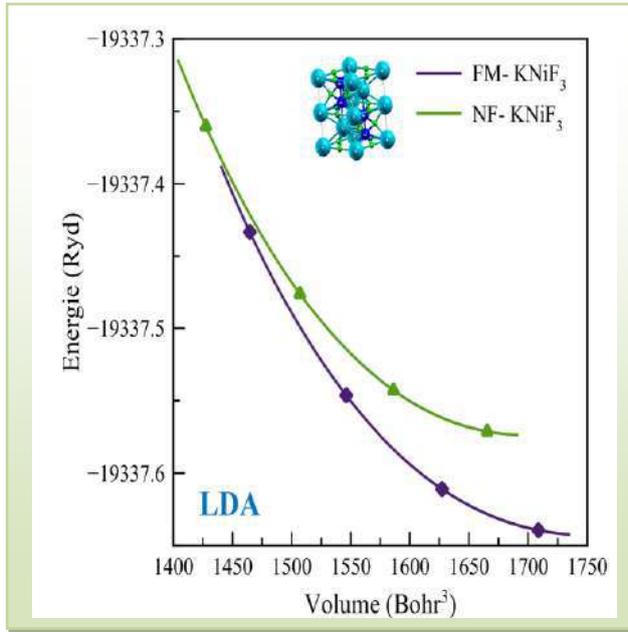
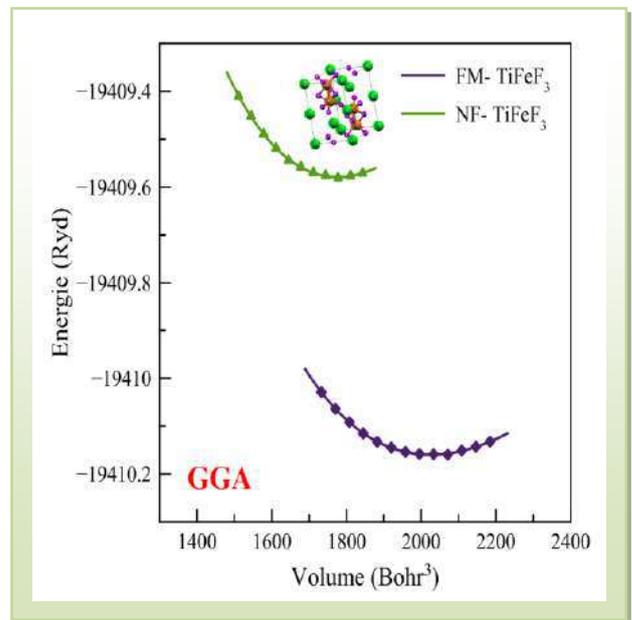
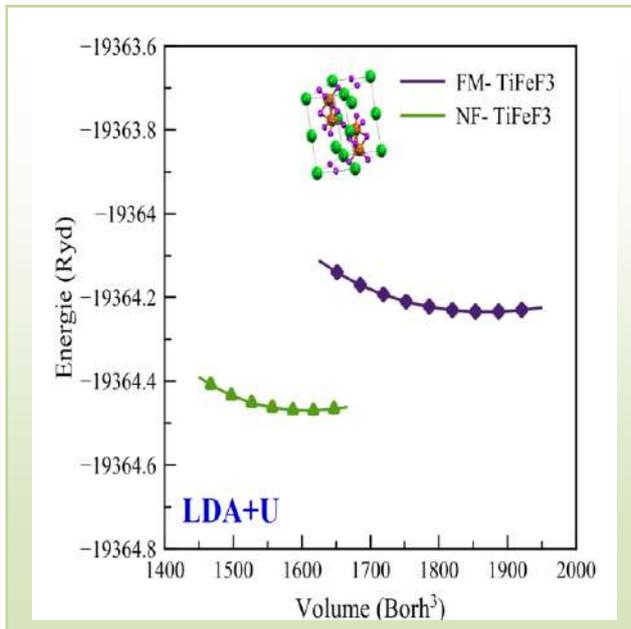
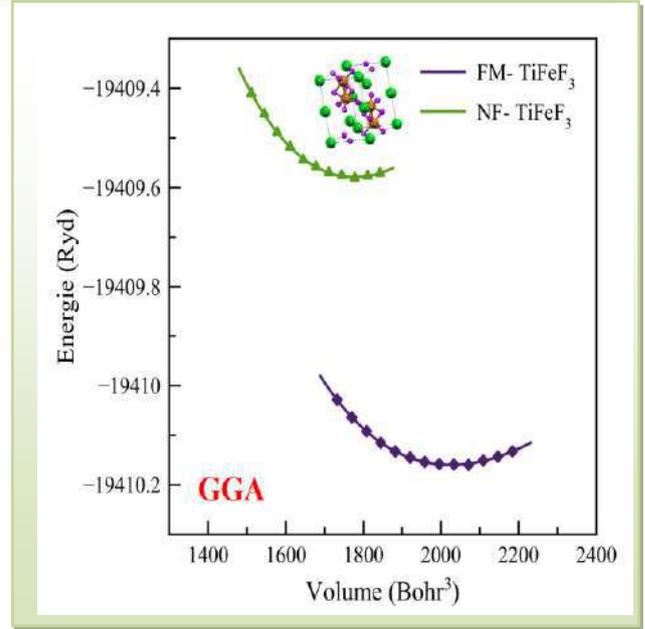
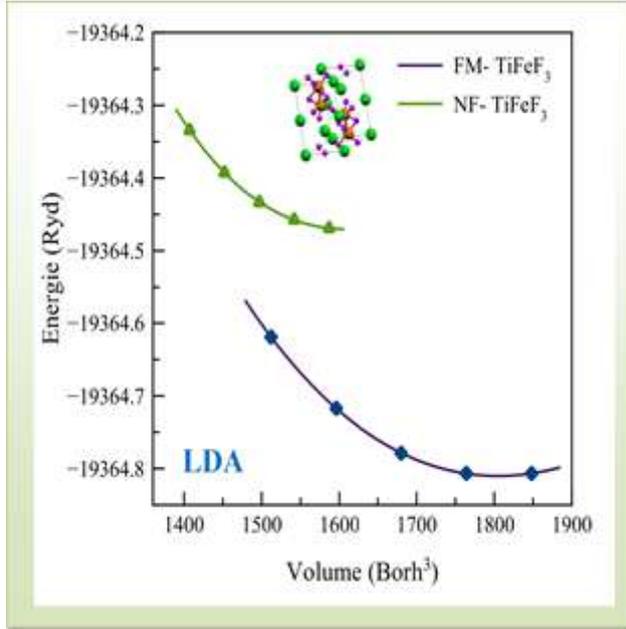


Figure II.19 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite** TiFeF_3 dans la phase Hexagonale-4H en utilisant la **LDA**, **GGA**, **LDA+U**, et **GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**).



II.2.3 La structure Orthorhombique (Pnma):

Figure II.20 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite CsFeF₃** dans la phase Orthorhombique-Pnma en utilisant la **LDA, GGA, LDA+U, et GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM).

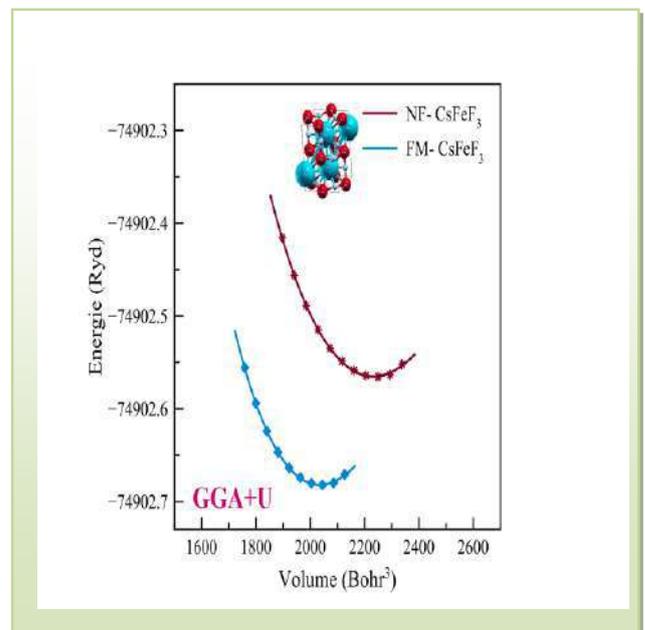
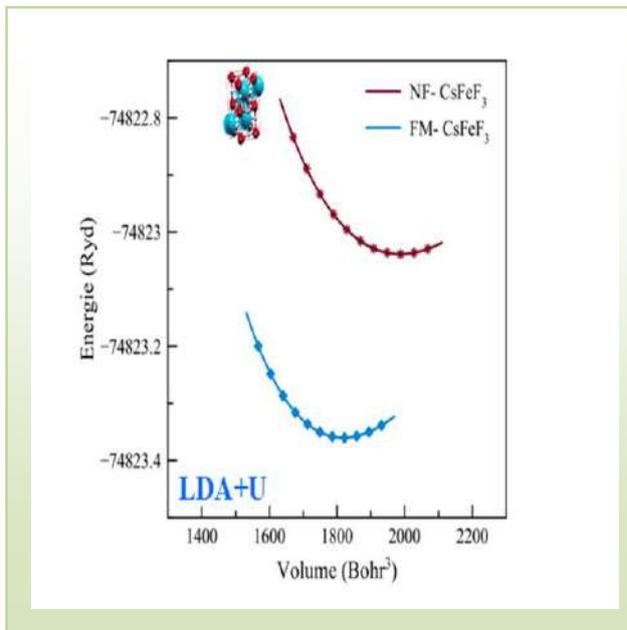
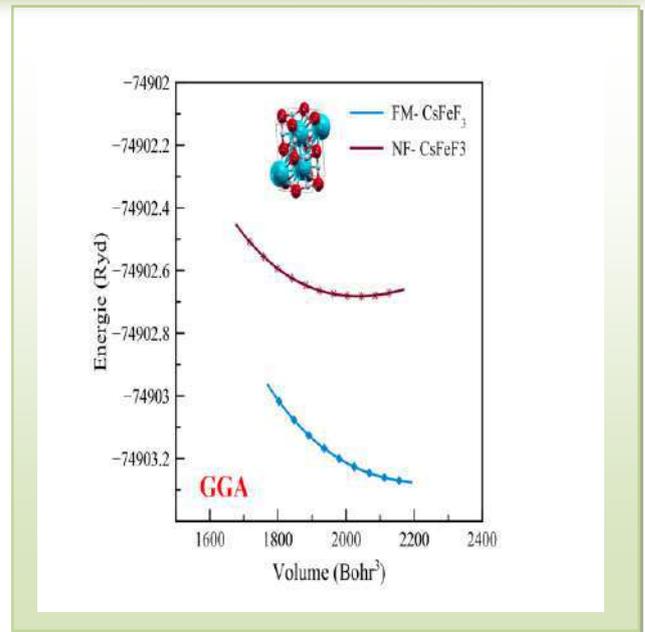
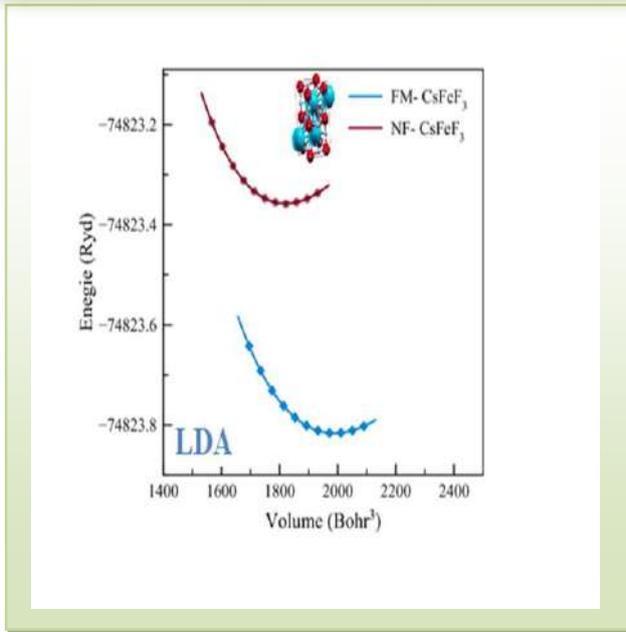


Figure II.21 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite NaFeF₃** dans la phase Orthorhombique-**Pnma** en utilisant la **LDA**, **GGA**, **LDA+U**, et **GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**).

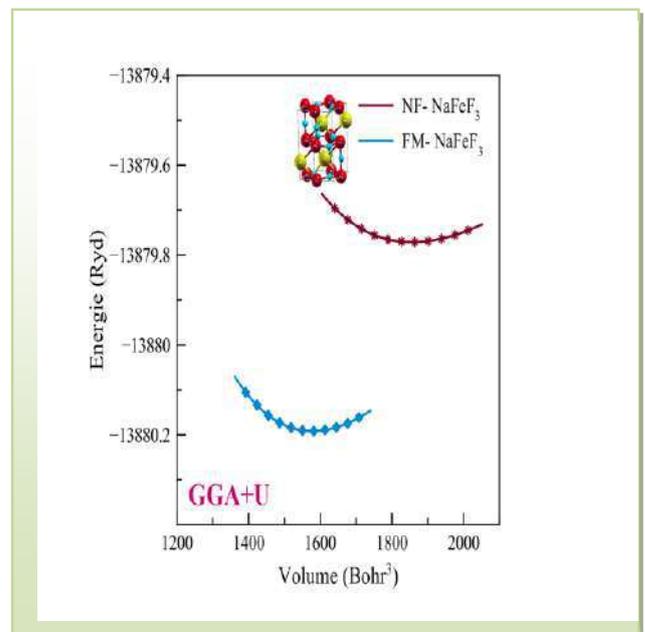
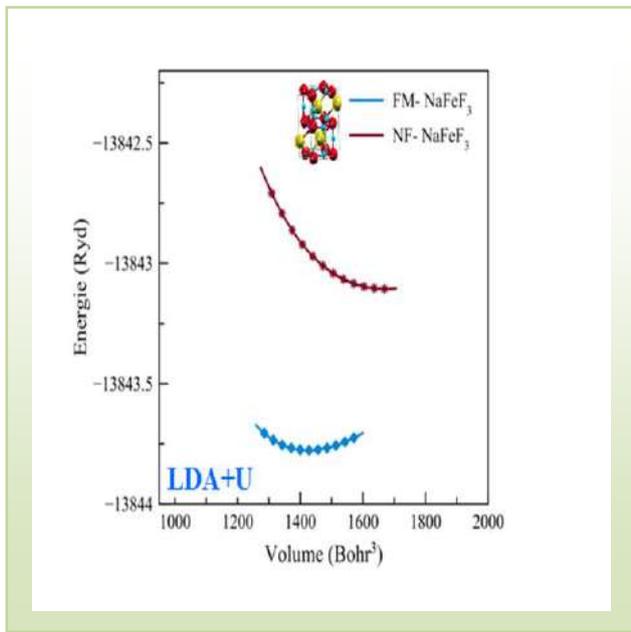
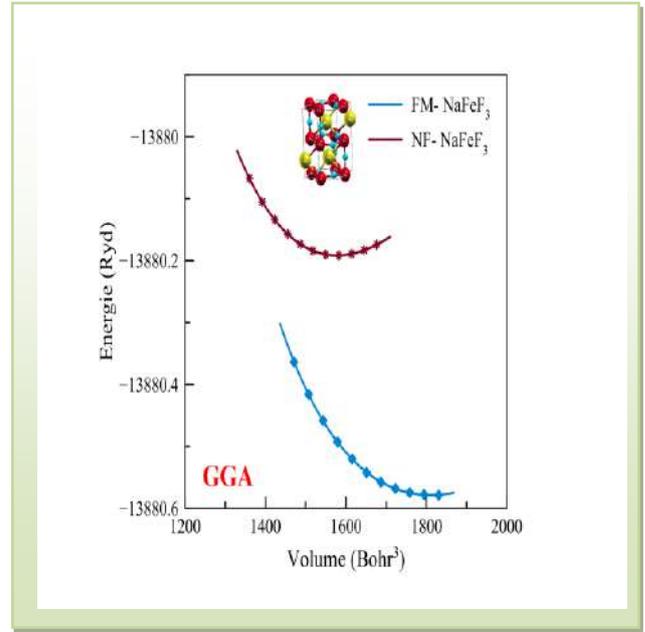
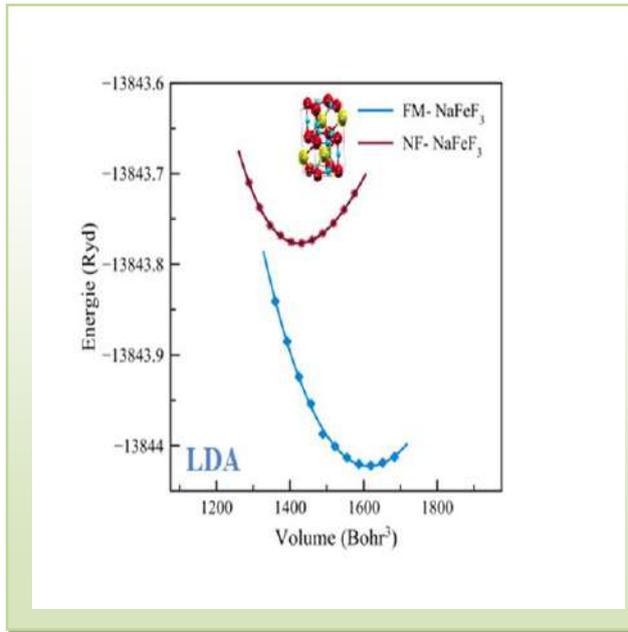


Figure II.22: Optimisation du volume du Fluoro-perovskite RbFeF_3 dans la phase Orthorhombique- Pnma en utilisant la LDA, GGA, LDA+U, et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM).

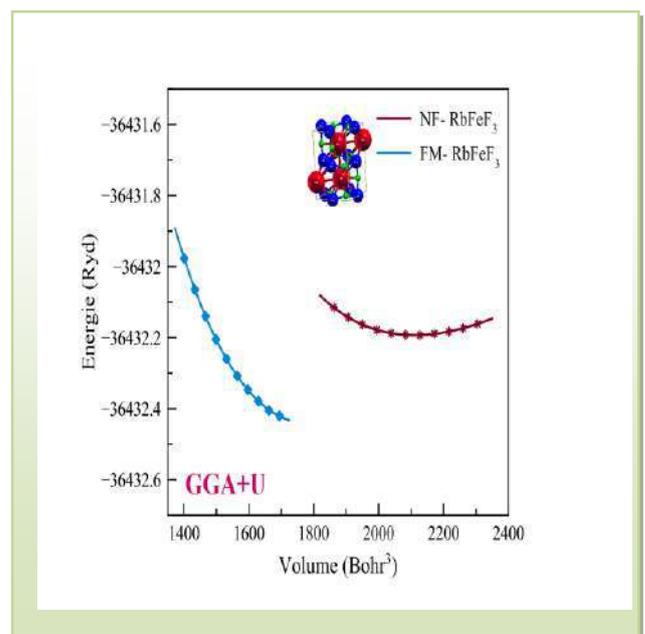
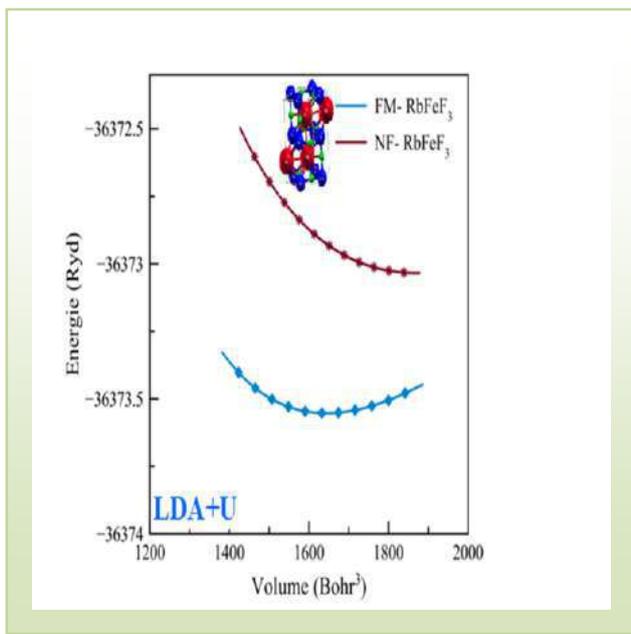
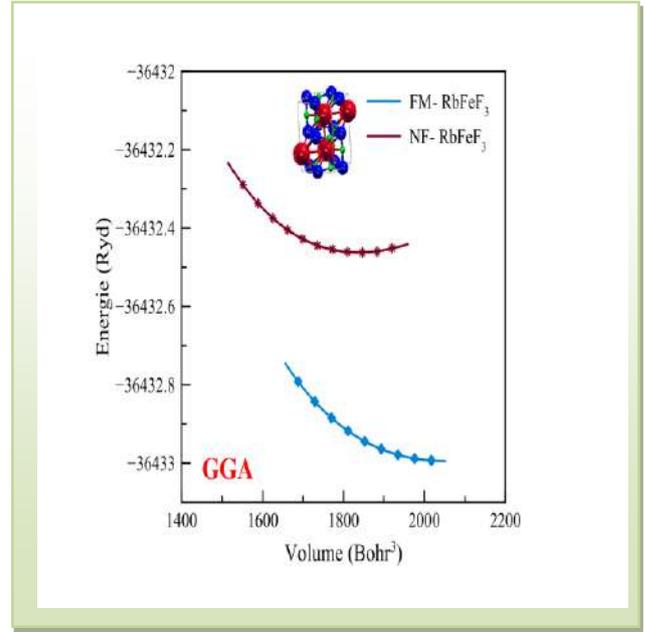
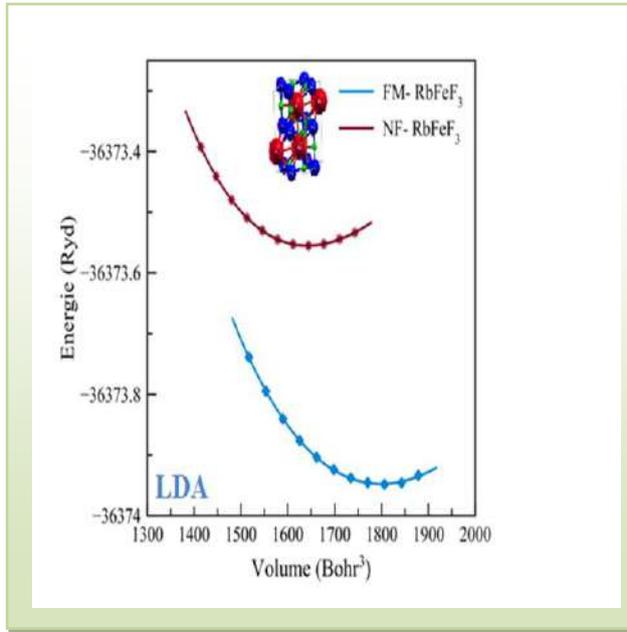


Figure II.23 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite KFeF₃** dans la phase Orthorhombique-**Pnma** en utilisant la **LDA**, **GGA**, **LDA+U**, et **GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**).

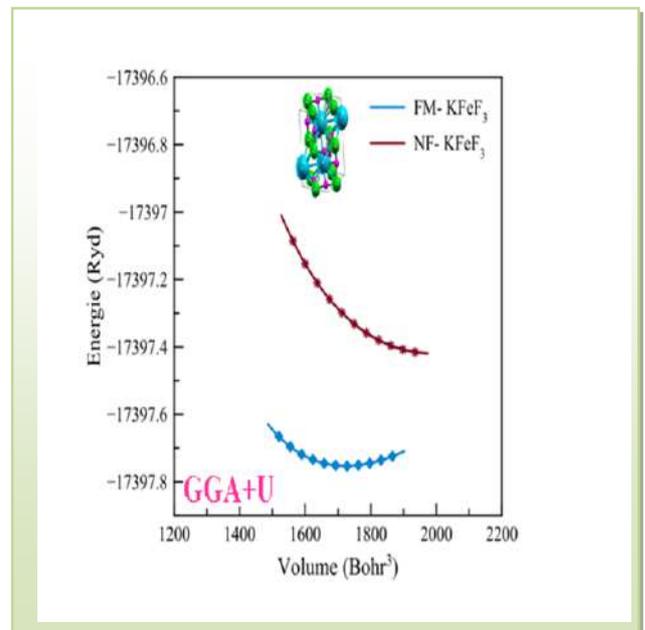
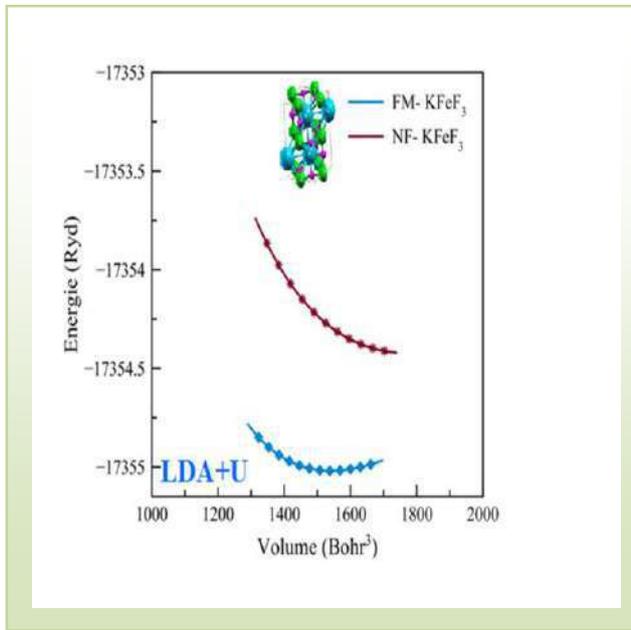
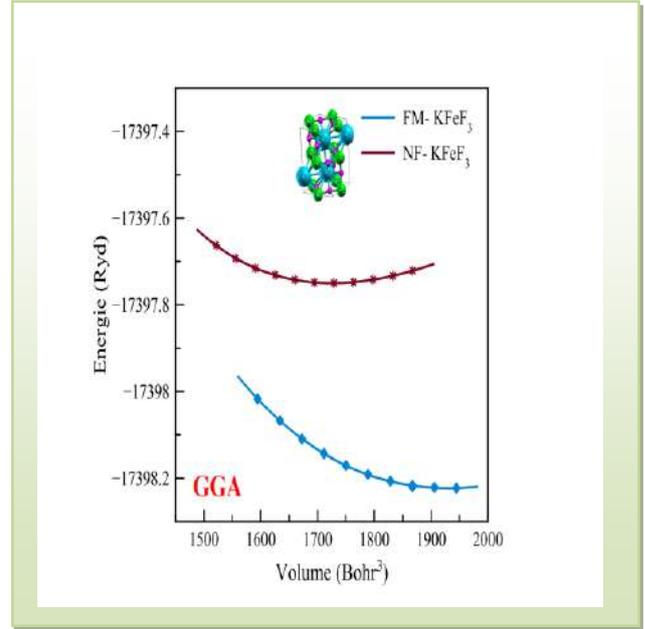
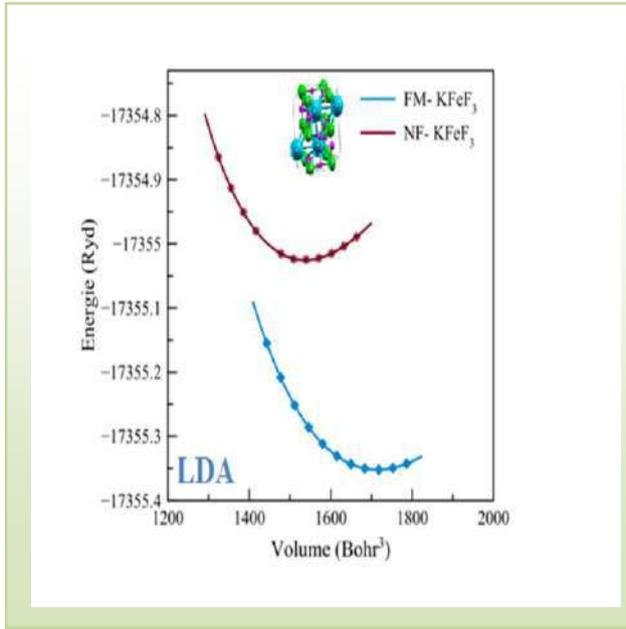


Figure II.24 : Optimisation du volume du Fluoro-perovskite KCoF_3 dans la phase Orthorhombique-Pnma en utilisant la LDA, GGA, LDA+U, et GGA+U approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF) et Ferromagnétique (FM).

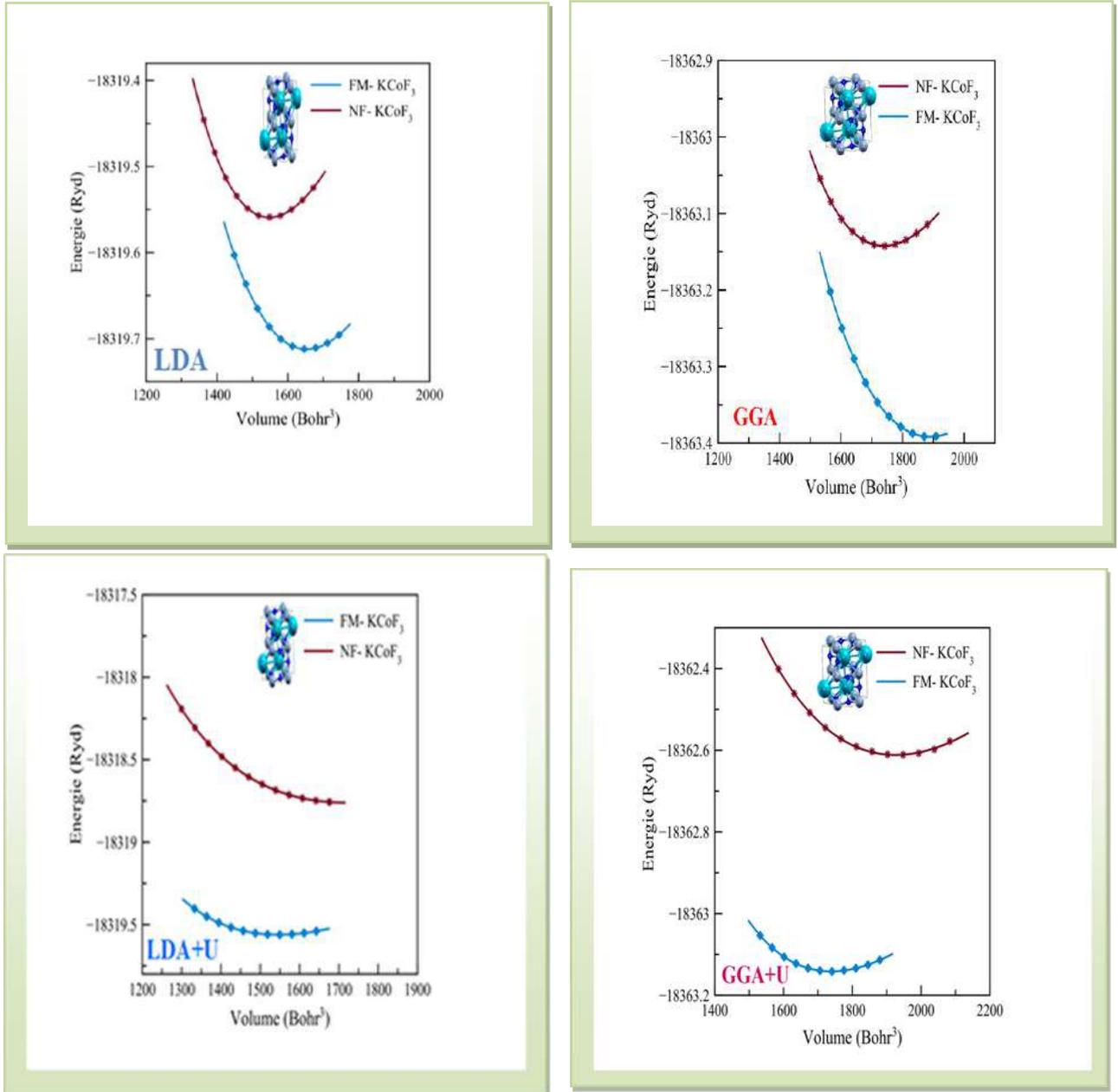


Figure II.25 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite KNiF₃** dans la phase Orthorhombique-**Pnma** en utilisant la **LDA**, **GGA**, **LDA+U**, et **GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**).

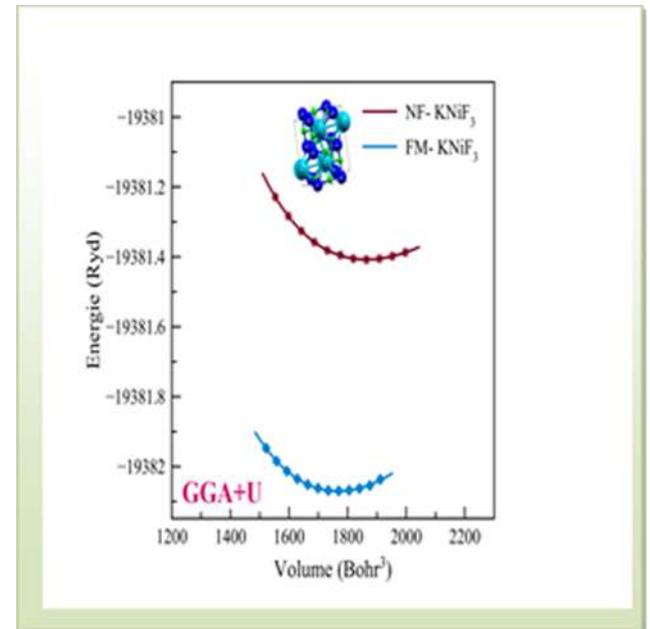
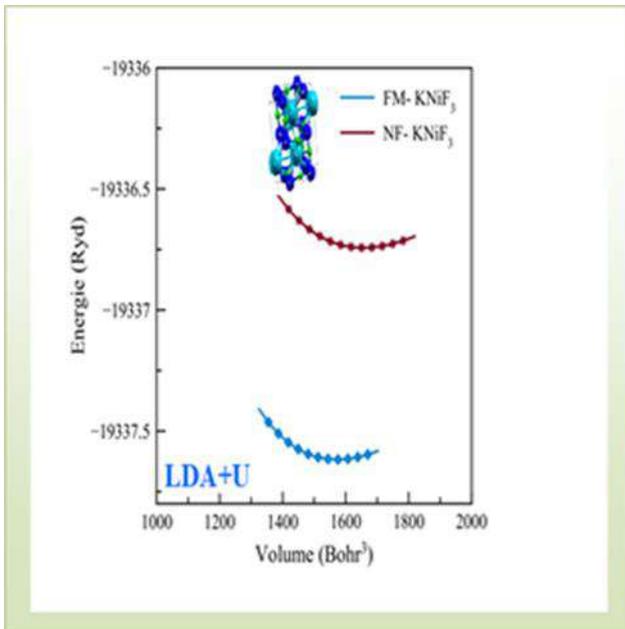
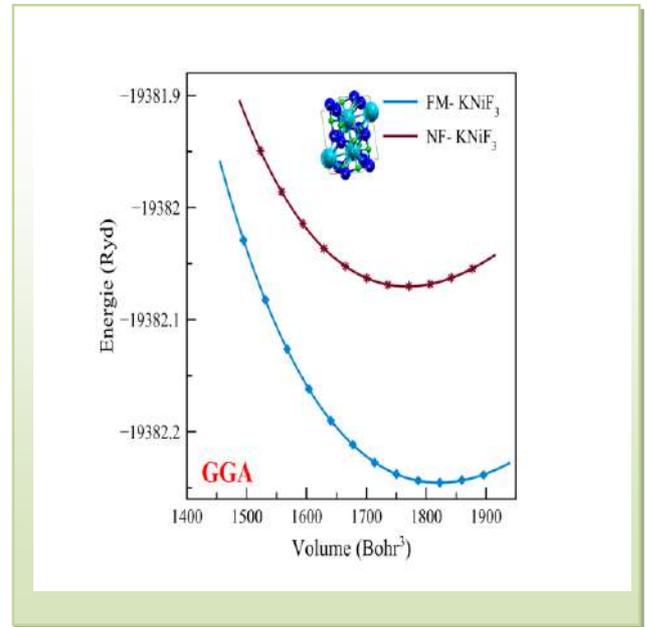
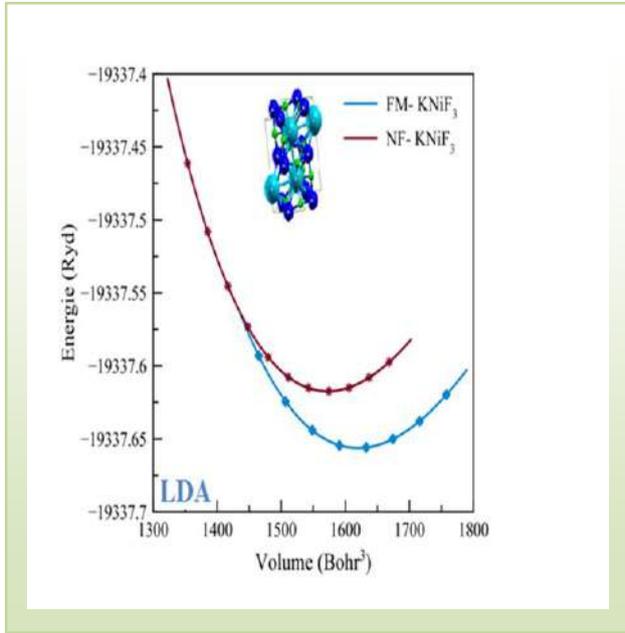
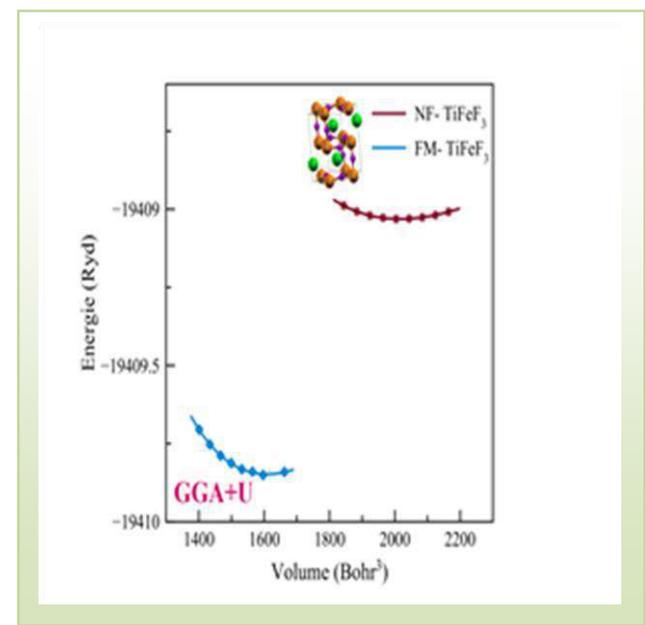
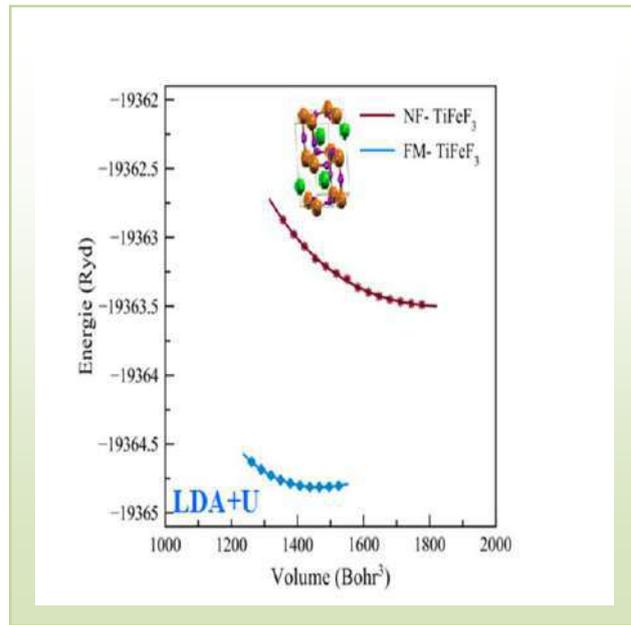
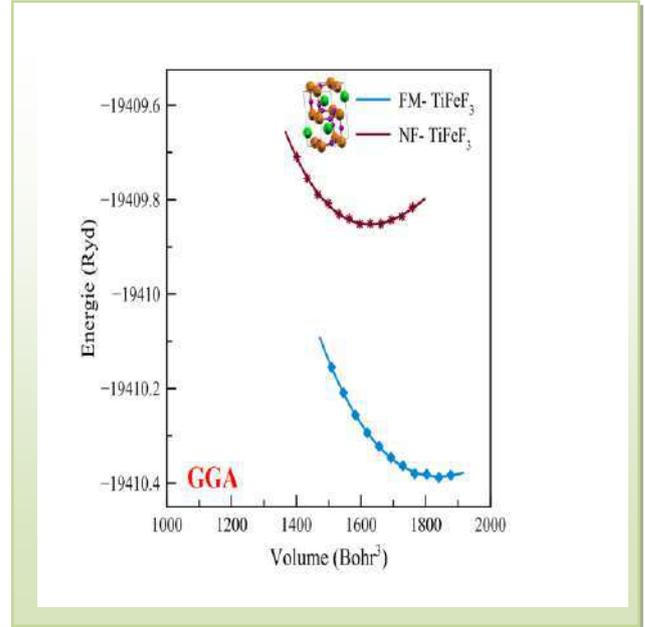
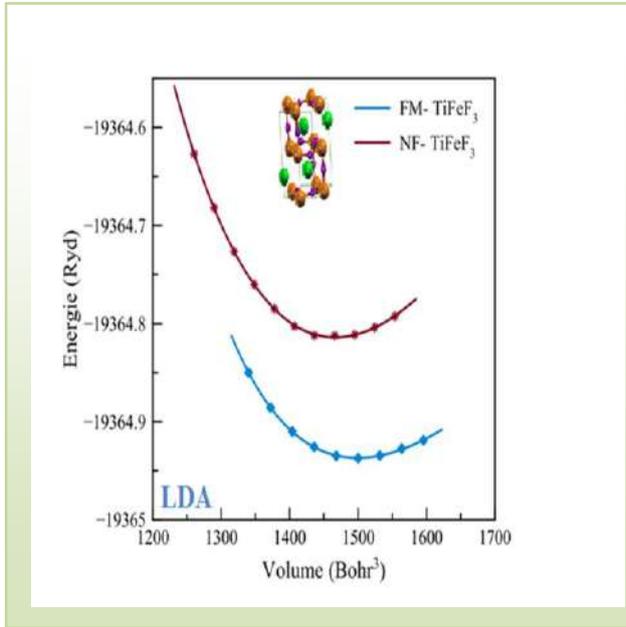


Figure II.26 : Optimisation du volume du **Fluoro-perovskite TiFeF₃** dans la phase Orthorhombique-**Pnma** en utilisant la **LDA**, **GGA**, **LDA+U**, et **GGA+U** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**).



II.2.3 L'optimisation des trois structures cristallines Cubique (Pm-3m), Hexagonale-4H (P63/mmc) et l'Orthorhombique (Pnma) :

Figure II.27: Optimisation du volume en fonction de l'énergie du Fluoro-perovskite CsFeF₃ pour la phase Cubique (Pm-3m), la phase Hexagonale-4H (P63/mmc) et la phase Orthorhombique (Pnma).

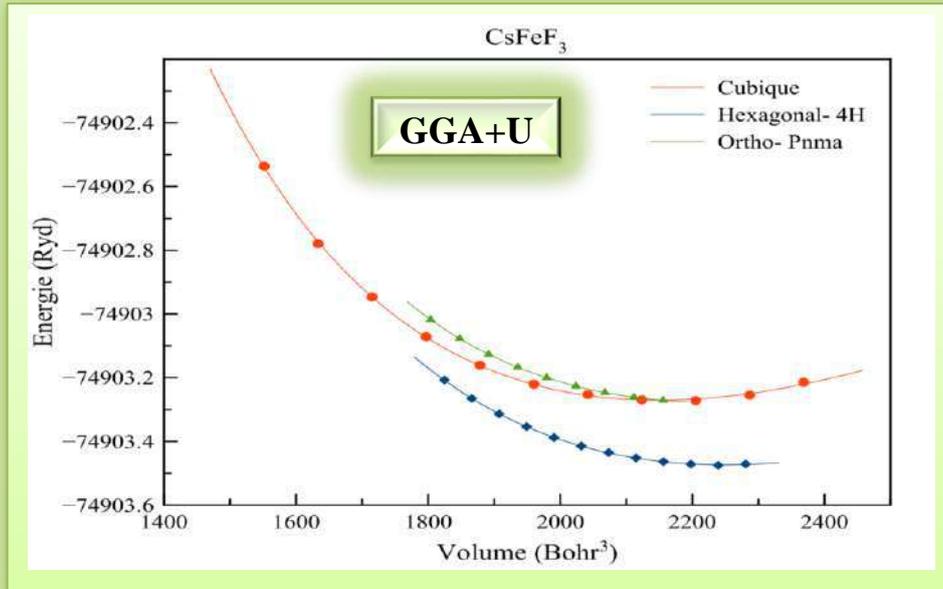


Figure II.28 : Optimisation du volume en fonction de l'énergie du Fluoro-perovskite NaFeF₃ pour la phase Cubique (Pm-3m), la phase Hexagonale-4H (P63/mmc) et la phase Orthorhombique (Pnma).

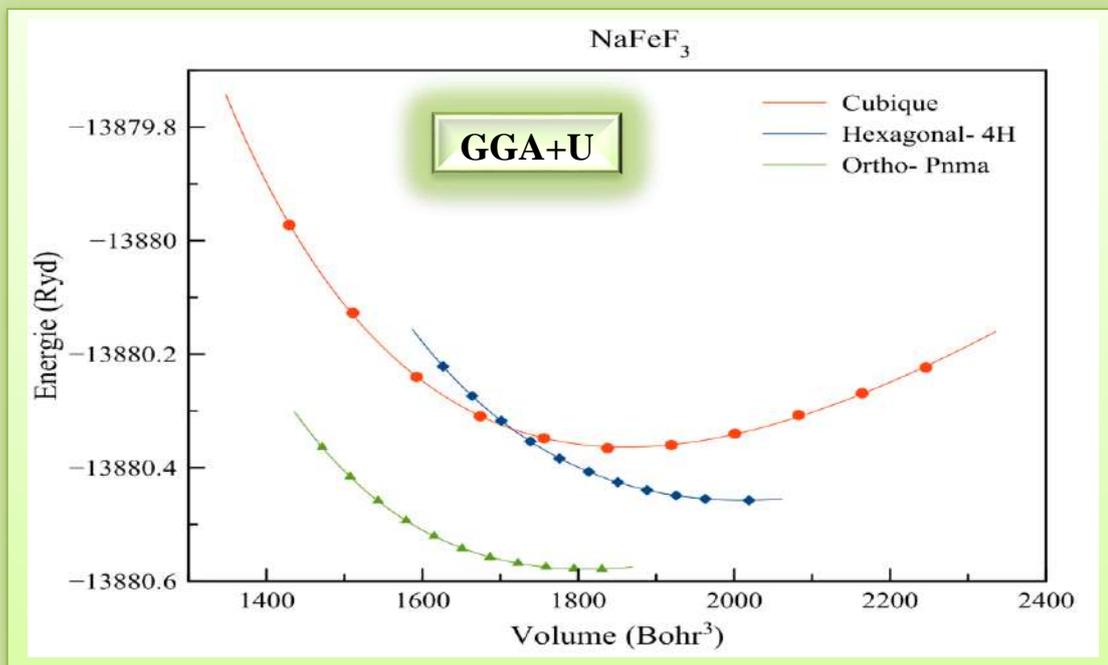


Figure II.29 : Optimisation du volume en fonction de l'énergie du **Fluoro-perovskite RbFeF₃** pour la phase Cubique (**Pm-3m**), la phase Hexagonale-4H (**P63/mmc**) et la phase Orthorhombique (**Pnma**).

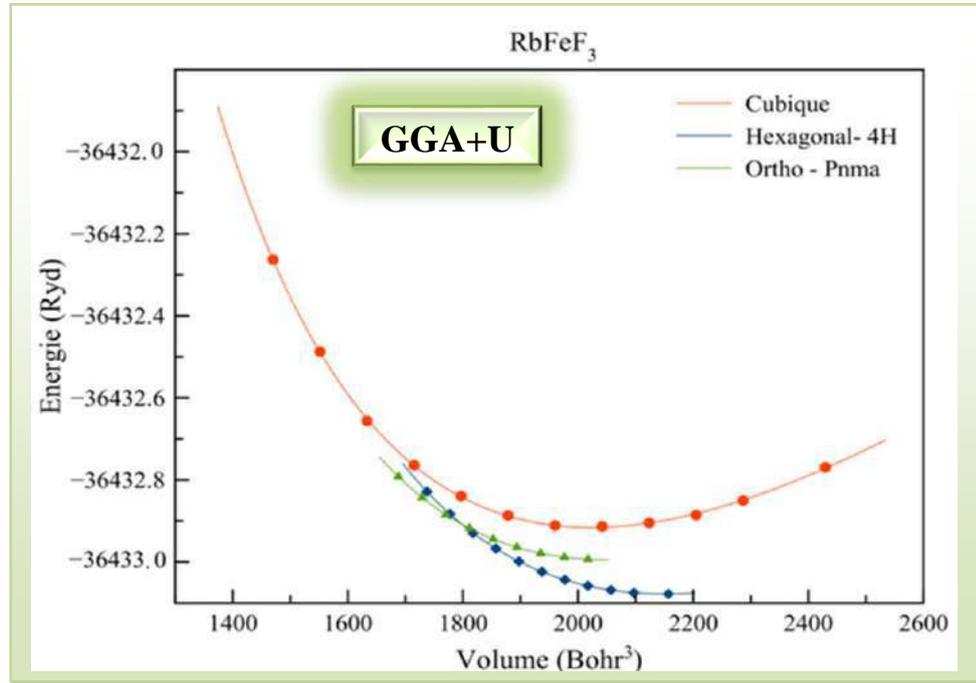


Figure II.30: Optimisation du volume en fonction de l'énergie du **Fluoro-perovskite KFeF₃** pour la phase Cubique (**Pm-3m**), la phase Hexagonale-4H (**P63/mmc**) et la phase Orthorhombique (**Pnma**).

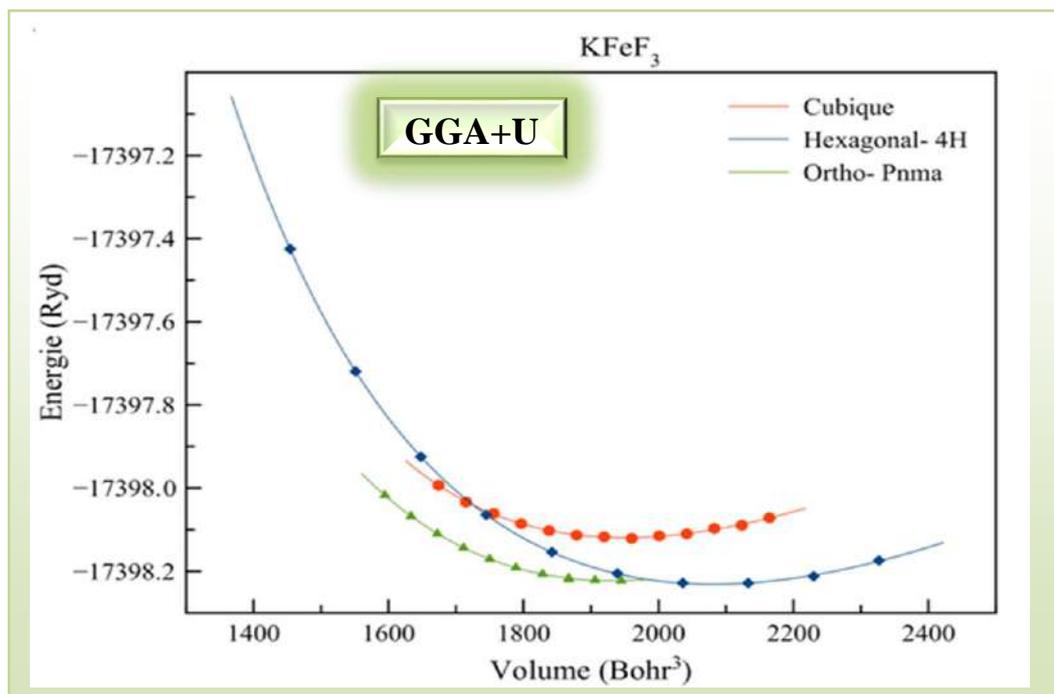


Figure II.31 : Optimisation du volume en fonction de l'énergie du **Fluoro-perovskite KCoF₃** pour la phase Cubique (**Pm-3m**), la phase Hexagonale-4H (**P63/mmc**) et la phase Orthorhombique (**Pnma**).

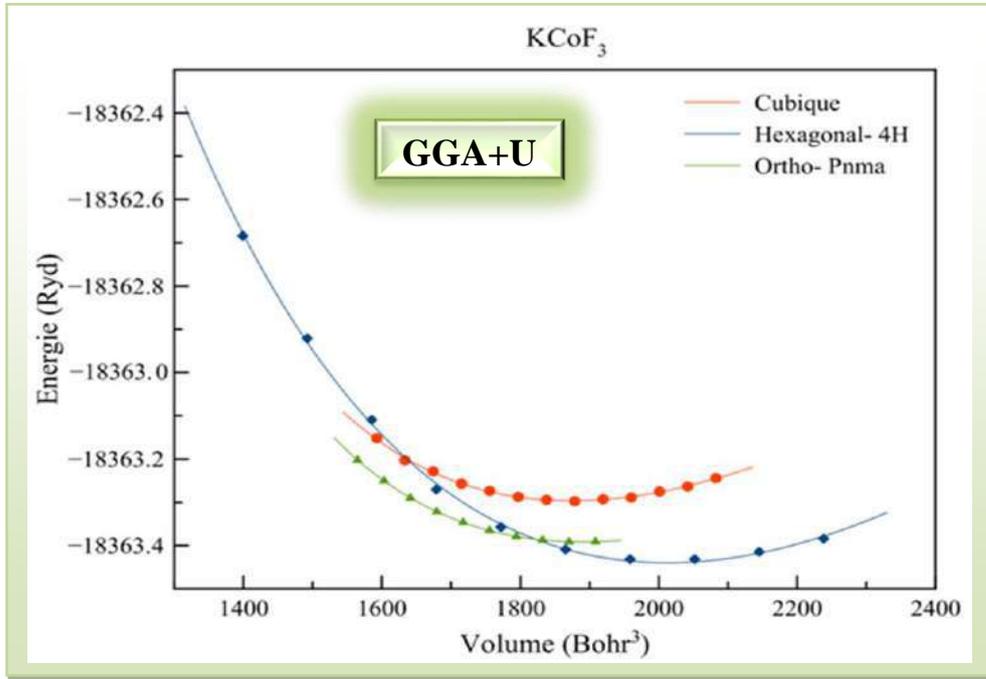


Figure II.32: Optimisation du volume en fonction de l'énergie du **Fluoro-perovskite KNiF₃** pour la phase Cubique (**Pm-3m**), la phase Hexagonale-4H (**P63/mmc**) et la phase Orthorhombique (**Pnma**).

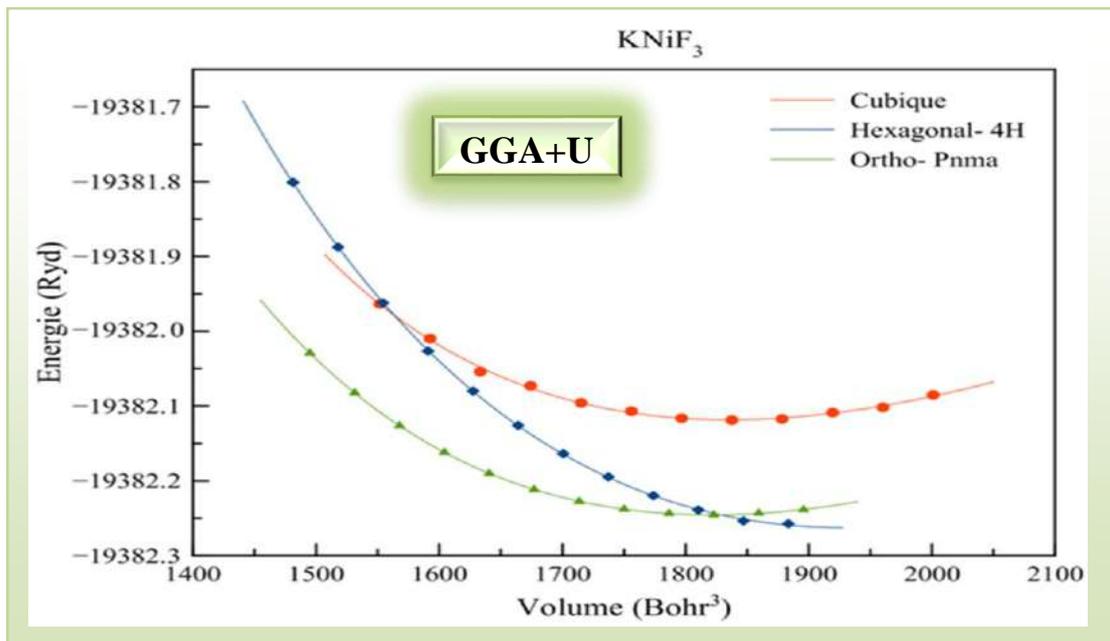
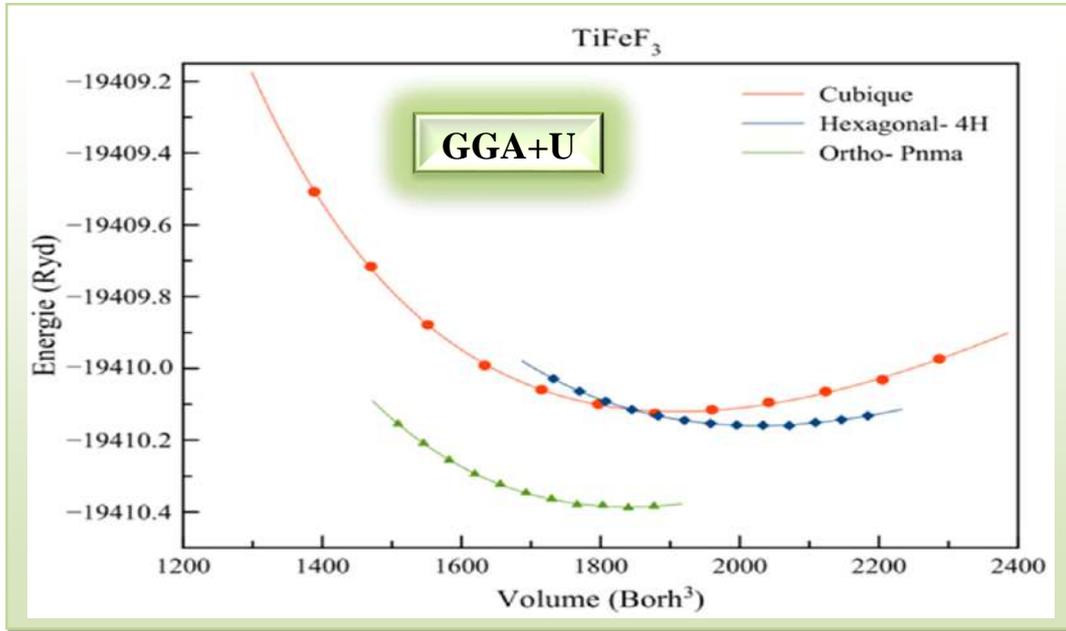


Figure II.33: Optimisation du volume en fonction de l'énergie du **Fluoro-perovskite TiFeF₃** pour la phase Cubique (**Pm-3m**), la phase Hexagonale-4H (**P63/mmc**) et la phase Orthorhombique (**Pnma**).



D'après les résultats obtenus à partir de l'optimisation du volume en fonction de l'énergie qui ont été calculé pour les deux configurations (Non-Ferromagnétique (NF), et Ferromagnétique (FM)) en utilisant quatre approximations respectivement : LDA, GGA, LDA+U, et GGA+U, on peut dire que tous les matériaux Fluorures (Fluoro-perovskites) CsFeF₃, NaFeF₃, RbFeF₃, KFeF₃, KCoF₃, KNiF₃, TiFeF₃, et TlFeF₃, étudiés dans cette thèse prouvent un comportement Ferromagnétique (FM). Ces résultats étaient les mêmes pour les quatre structures cristallines (Cubique (**Pm-3m**) (Figure II.6, II.7, II.8, II.9, II.10, II.11, II.12, et II.13), Hexagonale-4H (**P63/mmc**) (Figure II.14, II.15, II.16, II.17, II.18, II.19, et II.20), Orthorhombique (**Pnma**) (Figure II.21, II.22, II.23, II.24, II.25, II.26, et II.27), et Orthorhombique (**Pbnm**) investis dans cette thèse.

Tandis que les (Figure II.28, II.29, II.30, II.31, II.32, II.33, et II.34), illustrent l'optimisation du volume en fonction de l'énergie totale des matériaux Fluorures respectivement CsFeF₃, NaFeF₃, RbFeF₃, KFeF₃, KCoF₃, KNiF₃, et TiFeF₃, en utilisant trois structures cristallines différentes (Cubique (**Pm-3m**), Hexagonale-4H (**P63/mmc**) et Orthorhombique (**Pnma**)). Les résultats de cette optimisation sont en bon accord avec plusieurs travaux théoriques et expérimentaux de d'autres chercheurs scientifiques.

Les résultats illustrés ci montrent que le Fluorure CsFeF₃ est plus stable dans la structure Hexagonale-4H, Le Fluorure NaFeF₃ adopte la structure Orthorhombique **Pnma**. Le Fluorure RbFeF₃ est plus stable dans la structure Hexagonale-4H. Tandis que pour les Fluorures KFeF₃, KCoF₃, et KNiF₃, il est remarquable qu'il existe un intervalle d'intersection entre les

deux structures cristallines (Cubique et Hexagonale-4H), ensuite on voit très bien qu'ils adoptent la structure Hexagonale-4H. Pour le **Fluorure TiFeF₃**, c'est une prédiction à son comportement qu'il adopte la structure Orthorhombique **Pnma**.

C'est depuis (1966) que le groupe de chercheurs scientifiques **M. Kestigian and al. [70]** ont démontré en utilisant **la diffraction des rayons X** que le **CsFeF₃** illustre la distorsion hexagonal. On note que la structure Hexagonale a été aussi confirmée par les travaux de **S. J. Pickart** et **H. A. Alperin** en (1971) [71] comme nous avons cité ci-dessus en définissant le **Fluorure CsFeF₃**. Le résultat que nous avons obtenu s'accorde parfaitement aux travaux faits auparavant.

Pour le **Fluorure NaFeF₃** il est vraiment remarquable qu'il adopte la structure orthorhombique **Pnma**, c'est la structure où il est plus stable. Là aussi le résultat que nous avons obtenu est en bon accord avec les autres travaux. Le chercheur scientifique **Richard J. D. Tilley** en (2016) [78], a mentionné dans son livre « **Perovskites** » que le Fluorure **NaFeF₃** adopte la structure orthorhombique **Pnma** avec les paramètres suivant (**a= 0.48904nm, b= 0.52022nm, et c= 0.71403nm**). Mais il a aussi noté qu'en étudiant différents **matériaux pérovskites** de la forme **GdFeO₃**, ces matériaux **Fluoro-pérovskite** sont pseudo-cubique avec (**a= 0.38967nm**) à une transition qui se fait à **1634°K**, ensuite ils peuvent être orthorhombique (**Pbnm**) avec les paramètres suivant (**a= 0.566119nm, b= 0.788006nm, et c= 0.540359nm**).

Le **Fluorure RbFeF₃** est considéré comme un matériau inhabituel, puisqu'il a un caractère un peu différent des autres **Fluorures**. Plusieurs chercheurs scientifiques **N. N. Greenwood, T. C. Gibbs** (1971) [73-74], **E. M. Gyorgy, et al. [75]** ont considéré qu'il est cubique avec un groupe d'espace (**Pm-3m**). Les chercheurs ont démontré qu'il était **Antiferromagnétique (AFM)** mais au-dessous de **87 K**, il existe une autre transition qui conduit vers un état **Ferrimagnétique** avec deux sites ferreux [11] inégaux et un spectre complexe à partir des deux modèles hyperfins à six lignes super-imposés.

Après plusieurs années, c'est juste en (2003) que le groupe de **E. M. Gyorgy, et al. [75]** a montré que lors du refroidissement à **87 ° K**, le **Fluorure RbFeF₃** subit une transition de premier ordre d'une phase **Antiferromagnétique tétragonale** à une phase **Ferromagnétique orthorhombique** où **c / a** est supérieur à **1,003**. Ce que nous avons trouvé s'accorde aussi parfaitement bien avec ces résultats, puis qu'on remarque deux phases. La première phase La structure Orthorhombique **Pnma** est en dessous de la structure Hexagonale-4H, ce qui signifie dans cet intervalle ce fluorure est plus stable dans la structure orthorhombique, ensuite dans la deuxième phase il est clair que c'est tout à fait le contraire.

On retrouve que la structure Hexagonale-4H est en dessous de la structure Orthorhombique **Pnma**, qui explique que dans cet intervalle notre **Fluorure** devient plus stable dans la structure Hexagonale-4H. Il est vraiment clair que le **Fluorure RbFeF₃** subit des transitions de phase selon la gamme de température donnée, et cela influe directement sur son comportement électronique et magnétique.

Concernant les trois **Fluorures** KFeF_3 , KCoF_3 , et KNiF_3 , la plupart des anciens travaux fait par les chercheurs suggèrent la structure cubique (Pm-3m) pour ces trois **Fluorures** comme nous avons déjà cité auparavant. **N. N. Greenwood [73]** a montré que le KNiF_3 est cubique, cette structure a été considérée similaire pour le KFeF_3 , KCoF_3 , et KNiF_3 depuis très longtemps. Les travaux faits par **R.V. Pisarevet et al. (1972) [79]**, **D. W. Clack et al. (1972) [80]**, **P. Ganguly et al. (1973) [81]** confirment aussi cette structure.

Tandis que **R. R. Alfano et al. (1976) [82]** a montré que ce **Fluorure** adopte la structure **pérovskite** cubique à toute température, et il est **Antiferromagnétique AFM** en dessous de la température **260°K**. D'un autre coté les travaux du groupe chercheurs **Atsushi Okazaki et al. (1961) [85]** montrent que les structures cristallines **des antiferromagnétiques** KMnF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 et KCuF_3 ont été déterminées au-dessus de la température de Néel (T_N) par la **diffraction des rayons X**. À la température ambiante (supérieure à T_N), les structures de ces composés sont **des pérovskites** cubiques dites **idéales** à l'exception de celle du KCuF_3 qui se cristallise sous la forme d'une modification tétragonale ($a > c$) du type **pérovskite**. À **78 ° K** (en dessous de T_N), les symétries de réseau de KMnF_3 , KFeF_3 et KCoF_3 sont respectivement monocliniques et rhomboédriques.

En contrepartie l'étude faite par le chercheur **Paul HAGENMULLER [92]** et publiée dans son livre « **Recherches Récentes Sur Les Composés A Large Domaine D'existence Contenant Un Même Élément A Deux Degrés D'oxydation Différents** » prouve que ce genre de matériau peut avoir une distorsion Hexagonale.

En parallèle une autre étude expérimentale de d'autres chercheurs en disant que l'étude des systèmes FeF_3 , FeF_2 MF ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, TI}$) a **700°C** a permis à **de Pape, Tressaud et Portier [92-95]** de préparer des composés MFeF_3 homologues des bronzes de tungstène, mais présentant une plus grande richesse de structures, sans doute à cause de la plus faible énergie réticulaire des composés **Fluorés**. Les trois phases hexagonale, quadratique et cubique perovskite se retrouvent pour la série KFeF_3 (en montrant la Figure qui illustre La phase hexagonale. L'optimisation que nous avons illustrée pour ces trois fluorures montre bien qu'ils adoptent la structure Hexagonale 4H, ce qui est en bon accord avec les travaux représentés ci-dessous

L'étude des propriétés structurales des matériaux **Fluorures** considérés pour cette thèse nous a permis d'avoir beaucoup de résultats qui sont de grand intérêt qualitatif et quantitatif. Les tableaux (**II.1, II.2, II.3, II.4, II.5, II.6, II.7, et II.8,**) rassemblent tous les paramètres d'équilibre telles que la constante du réseau $a(\text{Å})$, le volume $V(\text{Å}^3)$, le module de compressibilité **B** et sa dérivé **B'**, calculés en utilisant la **L(S)DA**, la **L(S)DA+U**, la **WC-GGA**, la **PBE-GGA** et la **PBE-sol-GGA** pour la structure **pérovskite** cubique idéale respectivement **des Fluoro- pérovskites** (CsFeF_3 , NaFeF_3 , RbFeF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 , TiFeF_3 et TlFeF_3) Les résultats représentés dans ces tableaux sont comparés avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales obtenues.

Les tableaux (**II.9, II.10, II.11, II.12, II.13, II.14, et II.15**) rassemblent tous les paramètres d'équilibre telles que la constante du réseau $a(\text{Å})$, le volume $V(\text{Å}^3)$, le module de compressibilité **B** et sa dérivé **B'**, calculés en utilisant la **L(S)DA**, la **L(S)DA+U**, la **WC-GGA**, la **PBE-GGA** et la **PBE-sol-GGA** pour la structure **pérovskite** cubique idéale

respectivement des **Fluoro- pérovskites** (CsFeF_3 , NaFeF_3 , RbFeF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 , et TiFeF_3). Les résultats représentés ici dans ces tableaux sont aussi comparés avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales obtenues.

Les tableaux (II.16, II.17, II.18, II.19, II.20, II.21, et II.22) rassemblent tous les paramètres d'équilibre telles que la constante du réseau $a(\text{Å})$, le volume $V(\text{Å}^3)$, le module de compressibilité B et sa dérivé B' , calculés en utilisant la **L(S)DA**, la **L(S)DA+U**, la **WC-GGA**, la **PBE-GGA** et la **PBE-sol-GGA** pour la structure **pérovskite** cubique idéale respectivement des **Fluoro- pérovskites** (CsFeF_3 , NaFeF_3 , RbFeF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 , et TiFeF_3). Là aussi nos résultats sont comparés avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales obtenues.

A partir de tous ces tableaux que nous avons illustrés dans cette thèse. On remarque que les paramètres de maille de tous les matériaux **Fluorures** calculés en utilisant les deux configurations (**NF** et **FM**) respectivement par les approximations **L(S)DA**, **L(S)DA+U**, **WC-GGA**, **PBE-sol-GGA**, **PBE-GGA** ensuite **GGA+U** ont des valeurs croissantes à cet ordre-là. Il est clair que l'approximation **GGA+U** donne les meilleures valeurs. Cela a été trouvé pour les quatre structures cristallines considérées dans ce travail (Cubique (**Pm-3m**), Hexagonal-4H (**P63/mmc**), Orthorhombique (**Pnma**) et Orthorhombique (**Pbnm**))

II.3. Les propriétés électroniques et magnétiques

II.3.1.1 Les propriétés magnétiques :

II.3.1.1 Le calcul du moment magnétique :

➤ La structure cubique (Pm-3m):

Tableau II.24 : Les valeurs calculées à l'aide de (**LSDA**, **LSDA+U**, **WC-GGA**, **PBE -GGA**, **PBEsol -GGA** et **GGA+U**) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_F , $\mu_{\text{interstitie}}$ et μ_{Cell} pour la structure **Cubique (Pm-3m)** du **Fluorure CsFeF₃**.

<i>Matériau</i>	<i>Approches</i>	<i>Structure Cubique (Pm-3m)</i>				
		μ_A	μ_B	μ_F	$\mu_{\text{interstitiel}}$	μ_{Cell}
CsFeF_3	<i>LSDA</i>	-0.0005	3.335	0.083	0.415	3.832
	<i>LSDA+U</i>	-0.0029	3.539	0.054	0.291	3.882
	<i>WC-GGA</i>	-0.0015	3.341	0.078	0.406	3.822
	<i>PBE -GGA</i>	-0.0003	3.352	0.074	0.425	3.850
	<i>PBEsol -GGA</i>	-0.0048	3.342	0.071	0.331	3.739
	<i>GGA+U</i>	-0.0023	3.547	0.046	0.314	3.905

Tableau II.25 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_F , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Cubique (Pm-3m) du Fluorure NaFeF₃.

Matériau	Approches	Structure Cubique (Pm-3m)				
		μ_A	μ_B	μ_F	μ interstitiel	μ_{Cell}
NaFeF ₃	LSDA	-0.0012	3.334	0.090	0.387	3.810
	LSDA+U	-0.0006	3.553	0.088	0.247	3.888
	WC-GGA	-0.0013	3.344	0.075	0.400	3.818
	PBE –GGA	-0.0004	3.355	0.071	0.431	3.857
	PBEsol –GGA	-0.0010	3.345	0.081	0.400	3.825
	GGA+U	0.0021	3.592	0.048	0.352	3.994

Tableau II.26 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_F , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Cubique (Pm-3m) du Fluorure RbFeF₃.

Matériau	Approches	Structure Cubique (Pm-3m)				
		μ_A	μ_B	μ_F	μ interstitiel	μ_{Cell}
RbFeF ₃	LSDA	-0.0016	3.332	0.091	0.375	3.794
	LSDA+U	-0.0010	3.532	0.055	0.307	3.893
	WC-GGA	-0.0013	3.333	0.101	0.362	3.795
	PBE –GGA	-0.0005	3.353	0.072	0.430	3.855
	PBEsol –GGA	-0.0034	3.344	0.069	0.363	3.773
	GGA+U	-0.0010	3.542	0.043	0.332	3.916

Tableau II.27 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_F , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Cubique (Pm-3m) du Fluorure KFeF₃.

Matériau	Approches	Structure Cubique (Pm-3m)				
		μ_K	μ_M	μ_F	μ interstitiel	μ_{Cell}
KFeF ₃	LSDA	-0.0014	3.333	0.088	0.392	3.812
	LSDA+U	-0.0024	3.522	0.068	0.272	3.860
	WC-GGA	-0.0008	3.342	0.079	0.418	3.838
	PBE –GGA	-0.0007	3.353	0.074	0.423	3.850
	PBEsol –GGA	-0.0006	3.347	0.075	0.427	3.848
	GGA+U	-0.0007	3.546	0.043	0.337	3.925

Tableau II.28 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_F , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Cubique (Pm-3m) du Fluorure KCoF₃.

Matériau	Approches	Structure Cubique (Pm-3m)				
		μ_K	μ_M	μ_F	μ interstitiel	μ_{Cell}
KCoF ₃	LSDA	-0.0016	2.345	0.093	0.139	2.575
	LSDA+U	-0.0014	2.663	0.079	0.102	2.843
	WC-GGA	-0.0006	2.533	0.087	0.206	2.825
	PBE –GGA	-0.0005	2.539	0.082	0.214	2.835
	PBEsol –GGA	-0.0005	2.533	0.083	0.216	2.832
	GGA+U	-0.0003	2.670	0.053	0.170	2.893

Tableau II.29 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_F , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Cubique (Pm-3m) du Fluorure KNiF₃.

Matériau	Approches	Structure Cubique (Pm-3m)				
		μ_K	μ_M	μ_F	μ interstitiel	μ_{Cell}
KNiF ₃	LSDA	-0.0012	1.411	0.076	0.050	1.536
	LSDA+U	-0.0005	1.773	0.054	0.064	1.891
	WC-GGA	-0.0010	1.670	0.087	0.067	1.823
	PBE –GGA	-0.0010	1.677	0.088	0.060	1.824
	PBEsol –GGA	0.0011	1.671	0.088	0.063	1.823
	GGA+U	-0.0007	1.777	0.056	0.053	1.885

Tableau II.30 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_F , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Cubique (Pm-3m) du Fluorure TiFeF₃.

Matériau	Approches	Structure Cubique (Pm-3m)				
		μ_A	μ_B	μ_F	μ interstitiel	μ_{Cell}
TiFeF ₃	LSDA	1.995	2.468	0.105	0.725	5.293
	LSDA+U	1.820	3.575	0.060	0.652	6.080
	WC-GGA	2.029	3.192	0.116	0.976	6.313
	PBE –GGA	2.041	3.224	0.090	1.028	6.383
	PBEsol –GGA	2.026	3.239	0.077	1.040	6.382
	GGA+U	2.042	3.217	0.100	1.017	6.376

Tableau II.31 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_F , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Cubique (Pm-3m) du Fluorure TlFeF₃.

Structure Cubique (Pm-3m)						
Matériau	Approches	μ_K	μ_M	μ_F	μ interstitiel	μ_{Cell}
TlFeF ₃	LSDA	-0.001	3.330	0.095	0.384	3.808
	LSDA+U	-0.011	3.577	0.055	0.266	3.887
	WC-GGA	-0.011	3.588	0.052	0.231	3.860
	PBE –GGA	-0.011	3.587	0.053	0.232	3.862
	PBEsol –GGA	-0.011	3.588	0.052	0.231	3.861
	GGA+U	-0.001	3.347	0.083	0.405	4.001

a) **La structure Hexagonale-4H (P63/mmc):**

Tableau II.32 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_{A1} , μ_{A2} , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Hexagonale- 4H (P63/mmc) du Fluorure CsFeF₃

Structure Hexagonale- 4H (P63/mmc)								
Matériau	Approches	μ_{A1}	μ_{A2}	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	μ interstitiel	μ_{Cell}
CsFeF ₃	LSDA	0.0010	-0.001	3.409	0.095	0.101	1.182	4.788
	LSDA+U	0.0010	-0.002	3.414	0.091	0.097	0.871	4.474
	WC-GGA	0.0001	-0.001	3.427	0.081	0.087	1.125	4.719
	PBE -GGA	-0.0010	-0.003	3.434	0.078	0.084	1.215	4.807
	PBEsol –GGA	0.0001	-0.001	3.430	0.081	0.087	1.112	4.700
	GGA+U	-0.001	-0.002	3.437	0.077	0.084	0.962	4.557

Tableau II.33 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_{A1} , μ_{A2} , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Hexagonale- 4H (P63/mmc) du Fluorure NaFeF₃

Structure Hexagonale- 4H (P63/mmc)								
Matériau	Approches	μ_{A1}	μ_{A2}	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	μ interstitiel	μ_{Cell}
NaFeF ₃	LSDA	0.0021	-0.0004	3.395	0.108	0.107	1.119	4.749
	LSDA+U	0.0011	-0.0005	3.404	0.098	0.100	1.185	4.787
	WC-GGA	0.0003	-0.0010	3.411	0.098	0.098	0.994	4.600
	PBE -GGA	0.0006	-0.0001	3.440	0.082	0.086	1.225	4.834
	PBEsol –GGA	0.0004	-0.0010	3.412	0.098	0.098	0.990	4.597
	GGA+U	0.0005	-0.0001	3.447	0.082	0.086	1.226	4.842

Tableau II.34 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE -GGA, PBEsol -GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_{A1} , μ_{A2} , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Hexagonale- 4H (P63/mmc) du Fluorure RbFeF₃

Structure Hexagonale- 4H (P63/mmc)								
Matériau	Approches	μ_{A1}	μ_{A2}	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	μ interstitiel	μ_{Cell}
RbFeF ₃	LSDA	0.0006	-0.0002	3.417	0.086	0.093	1.248	4.844
	LSDA+U	0.0010	-0.0001	3.410	0.094	0.099	1.196	4.800
	WC-GGA	0.0001	-0.0001	3.429	0.082	0.088	1.256	4.855
	PBE -GGA	-0.0010	-0.0020	3.436	0.077	0.082	0.900	4.492
	PBEsol -GGA	0.0001	-0.0001	3.427	0.088	0.092	1.204	4.811
	GGA+U	-0.0020	-0.0020	3.438	0.089	0.095	0.978	4.560

Tableau II.35 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE -GGA, PBEsol -GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_{A1} , μ_{A2} , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Hexagonale- 4H (P63/mmc) du Fluorure KFeF₃

Structure Hexagonale- 4H								
Matériau	Approches	μ_{A1}	μ_{A2}	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	μ interstitiel	μ_{Cell}
KFeF ₃	LSDA	0.0011	-0.0004	3.399	0.106	0.108	1.111	4.733
	LSDA+U	0.0007	-0.0002	3.408	0.096	0.100	1.183	4.787
	WC-GGA	-0.0001	-0.0011	3.412	0.097	0.098	0.995	4.601
	PBE -GGA	-0.0011	-0.0020	3.438	0.076	0.081	0.919	4.511
	PBEsol -GGA	-0.0001	-0.0021	3.413	0.097	0.099	0.984	4.591
	GGA+U	-0.0010	-0.0021	3.436	0.079	0.084	0.960	4.556

Tableau II.36 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE -GGA, PBEsol -GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_{A1} , μ_{A2} , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Hexagonale- 4H (P63/mmc) du Fluorure KCoF₃

Structure Hexagonale- 4H								
Matériau	Approches	μ_{A1}	μ_{A2}	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	μ interstitiel	μ_{Cell}
KCoF ₃	LSDA	0.0020	0.0001	1.581	0.028	0.076	0.329	2.016
	LSDA+U	0.0011	-0.0002	2.552	0.099	0.117	0.492	3.260
	WC-GGA	-0.0002	-0.0013	2.564	0.092	0.109	0.380	3.144
	PBE -GGA	0.0004	-0.0002	2.585	0.079	0.098	0.587	3.349
	PBEsol -GGA	-0.0001	-0.0011	2.566	0.093	0.110	0.361	3.129
	GGA+U	0.0004	-0.0001	2.582	0.082	0.101	0.569	3.334

Tableau II.37 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_{A1} , μ_{A2} , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Hexagonale- 4H (P63/mmc) du Fluorure KNiF₃

Structure Hexagonale- 4H								
Matériau	Approches	μ_{A1}	μ_{A2}	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	μ interstitiel	μ_{Cell}
KNiF ₃	LSDA	0.0022	-0.0006	1.634	0.085	0.131	0.002	1.853
	LSDA+U	0.0011	-0.0005	1.634	0.080	0.130	0.198	2.043
	WC-GGA	0.0011	-0.0015	1.655	0.074	0.117	0.080	1.926
	PBE -GGA	-0.0040	-0.0058	1.658	0.068	0.109	-0.474	1.361
	PBEsol –GGA	0.0001	-0.0016	1.654	0.075	0.119	0.064	1.911
	GGA+U	0.0006	-0.0002	1.668	0.069	0.112	0.234	2.084

Tableau II.38 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_{A1} , μ_{A2} , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Hexagonale- 4H (P63/mmc) du Fluorure TiFeF₃

Structure Hexagonale- 4H								
Matériau	Approches	μ_{A1}	μ_{A2}	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	μ interstitiel	μ_{Cell}
TiFeF ₃	LSDA	1.893	1.902	3.264	0.115	0.101	3.993	11.268
	LSDA+U	1.729	1.740	3.196	0.104	0.087	3.924	11.584
	WC-GGA	1.938	1.939	3.288	0.111	0.094	4.020	11.390
	PBE -GGA	1.956	1.953	3.319	0.108	0.094	3.878	11.308
	PBEsol –GGA	1.912	1.930	3.296	0.111	0.095	4.067	11.411
	GGA+U	1.750	1.754	3.271	0.085	0.074	4.870	11.804

➤ **La structure Orthorhombique (Pnma):**

Tableau II.39 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pnma) du Fluorure CsFeF₃

Structure Orthorhombique (Pnma)								
Matériau	Approche	μ_A	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	μ interstitiel	μ_{Cell}	
CsFeF ₃	LSDA	-0.0001	3.411	0.066	0.094	1.282	4.853	
	LSDA+U	-0.0008	3.559	0.043	0.037	1.235	4.873	
	WC-GGA	0.0006	3.431	0.068	0.078	1.353	4.931	
	PBE -GGA	0.0008	3.444	0.062	0.074	1.365	4.946	
	PBEsol – GGA	-0.0021	3.422	0.080	0.088	1.116	4.704	
	PBE-GGA+U	-0.0010	3.576	0.033	0.024	1.202	4.834	

Tableau II.40 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE -GGA, PBEsol -GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pnma) du Fluorure NaFeF₃

Structure Orthorhombique (Pnma)							
Matériau	Approche	μ_A	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	μ interstitiel	μ_{Cell}
NaFeF ₃	LSDA	-0.0010	3.408	0.104	0.095	1.132	4.738
	LSDA+U	-0.0001	3.544	0.057	0.056	1.148	4.805
	WC-GGA	-0.0021	3.421	0.083	0.089	1.093	4.684
	PBE -GGA	-0.0011	3.438	0.074	0.082	1.222	4.815
	PBEsol - GGA	-0.0001	3.408	0.110	0.111	1.033	4.662
	PBE-GGA+U	-0.0001	3.570	0.043	0.032	1.285	4.930

Tableau II.41: Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE -GGA, PBEsol -GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pnma) du Fluorure RbFeF₃

Structure Orthorhombique (Pnma)							
Matériau	Approche	μ_A	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	μ interstitiel	μ_{Cell}
RbFeF ₃	LSDA	-0.0041	3.410	0.095	0.089	1.034	4.624
	LSDA+U	-0.0011	3.549	0.048	0.048	1.130	4.774
	WC-GGA	-0.0002	3.431	0.073	0.077	1.358	4.939
	PBE -GGA	0.0001	3.442	0.068	0.077	1.338	4.925
	PBEsol - GGA	-0.0030	3.423	0.085	0.086	1.096	4.687
	PBE-GGA+U	0.0002	3.578	0.022	0.028	1.372	5.000

Tableau II.42 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE -GGA, PBEsol -GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pnma) du Fluorure KFeF₃

Structure Orthorhombique (Pnma)							
Matériau	Approche	μ_A	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	μ interstitiel	μ_{Cell}
KFeF ₃	LSDA	-0.0020	3.411	0.098	0.092	1.139	4.738
	LSDA+U	-0.0011	3.543	0.057	0.053	1.112	4.764
	WC-GGA	-0.0001	3.425	0.087	0.085	1.265	4.862
	PBE -GGA	-0.0010	3.435	0.068	0.085	1.207	4.794
	PBEsol - GGA	-0.0030	3.420	0.098	0.088	1.049	4.652
	PBE-GGA+U	-0.0002	3.559	0.050	0.047	1.191	4.847

Tableau II.43 : Les valeurs calculées à l'aide de (*LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE -GGA, PBEsol -GGA et GGA+U*) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en $\mu_A, \mu_B, \mu_{F1}, \mu_{F2}, \mu_{\text{interstitiel}}$ et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pnma) du Fluorure KCoF_3

Structure Orthorhombique (Pnma)							
Matériau	Approche	μ_A	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	$\mu_{\text{interstitiel}}$	μ_{Cell}
KCoF ₃	<i>LSDA</i>	-0.0006	2.568	0.102	0.096	0.545	3.310
	<i>LSDA+U</i>	-0.0008	2.698	0.049	0.051	0.560	3.357
	<i>WC-GGA</i>	-0.0003	2.585	0.080	0.079	0.705	3.448
	<i>PBE -GGA</i>	-0.0004	2.596	0.073	0.081	0.671	3.420
	<i>PBEsol - GGA</i>	-0.0006	2.579	0.104	0.096	0.503	3.281
	<i>PBE-GGA+U</i>	-0.0001	2.707	0.051	0.052	0.550	3.360

Tableau II.44 : Les valeurs calculées à l'aide de (*LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE -GGA, PBEsol -GGA et GGA+U*) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en $\mu_A, \mu_B, \mu_{F1}, \mu_{F2}, \mu_{\text{interstitiel}}$ et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pnma) du Fluorure KNiF_3

Structure Orthorhombique (Pnma)							
Matériau	Approche	μ_A	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	$\mu_{\text{interstitiel}}$	μ_{Cell}
KNiF ₃	<i>LSDA</i>	-0.0001	1.642	0.094	0.101	0.188	2.025
	<i>LSDA+U</i>	-0.0006	1.802	0.046	0.047	0.181	2.076
	<i>WC-GGA</i>	-0.0002	1.683	0.085	0.088	0.218	2.074
	<i>PBE -GGA</i>	-0.0002	1.691	0.080	0.083	0.239	2.093
	<i>PBEsol - GGA</i>	-0.0027	1.679	0.087	0.090	0.252	2.099
	<i>PBE-GGA+U</i>	-0.0001	1.805	0.048	0.049	0.187	2.090

Tableau II.45 : Les valeurs calculées à l'aide de (*LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE -GGA, PBEsol -GGA et GGA+U*) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en $\mu_A, \mu_B, \mu_{F1}, \mu_{F2}, \mu_{\text{interstitiel}}$ et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pnma) du Fluorure TiFeF_3

Structure Orthorhombique (Pnma)							
Matériau	Approche	μ_A	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	$\mu_{\text{interstitiel}}$	μ_{Cell}
TiFeF ₃	<i>LSDA</i>	1.800	3.135	0.029	0.023	1.991	7.278
	<i>LSDA+U</i>	1.822	3.374	0.072	0.095	2.024	7.387
	<i>WC-GGA</i>	1.976	3.195	0.080	0.084	3.341	8.676
	<i>PBE -GGA</i>	1.995	3.213	0.078	0.077	3.266	8.629
	<i>PBEsol - GGA</i>	1.989	3.215	0.077	0.075	3.261	8.617
	<i>PBE-GGA+U</i>	1.835	3.579	0.047	0.049	2.708	8.218

➤ **La structure Orthorhombique (Pbnm):**

Tableau II.46 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pbnm) du Fluorure CsFeF₃

Structure Orthorhombique (Pbnm)							
Matériau	Approche	μ_A	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	μ interstitiel	μ_{Cell}
CsFeF ₃	PBE -GGA	-0.0021	2.753	0.015	0.012	1.207	3.985
	PBE-GGA+U	-0.0076	3.173	0.038	0.043	0.857	4.103

Tableau II.47 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et GGA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pbnm) du Fluorure NaFeF₃

Structure Orthorhombique (Pbnm)							
Matériau	Approche	μ_A	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	μ interstitiel	μ_{Cell}
NaFeF ₃	PBE -GGA	-0.0040	3.187	0.093	0.092	0.515	3.883
	PBE-GGA+U	-0.0090	3.575	0.179	0.180	0.340	4.265

Tableau II.48 : Les valeurs calculées à l'aide de (LSDA, LSDA+U, WC-GGA, PBE –GGA, PBEsol –GGA et G GA+U) respectivement du moment magnétique total, les moments magnétiques partiels en μ_A , μ_B , μ_{F1} , μ_{F2} , μ interstitiel et μ_{Cell} pour la structure Orthorhombique (Pbnm) du Fluorure RbFeF₃

Structure Orthorhombique (Pbnm)							
Matériau	Approche	μ_A	μ_B	μ_{F1}	μ_{F2}	μ interstitiel	μ_{Cell}
RbFeF ₃	PBE -GGA	-0.0031	2.740	-0.002	-0.004	1.116	3.847
	PBE-GGA+U	-0.0090	3.147	0.008	0.084	0.502	3.732

Les tableaux (II.24, II.25, II.26, II.27, II.28, II.29, II.30, et II.31) rassemblent tous les résultats des moments magnétiques des atome **A** (μ_A) le moment magnétique de l'atome **B** (μ_B), le moment magnétique de l'atome **F** (μ_F) ainsi que les moments interstitiel ($\mu_{\text{interstitiel}}$) et celui de la cellule ($\mu_{\text{cellulaire}}$) pour tous les matériaux **Fluorures de la forme ABF₃** étudiés en utilisant les différentes approximations utilisées auparavant pour optimiser le volume et qui sont : la **L(S)DA, L(S)DA+U, WC-GGA, PBE-sol-GGA-13, PBE-GGA** et la **GGA+U** pour la structure cubique idéale (**Pm-3m**) pour la configuration **Ferromagnétique (FM)**.

Les tableaux (II.32, II.33, II.34, II.35, II.36, II.37, et II.38) rassemblent tous les résultats des moments magnétiques des atome **A₁** (μ_{A1}), le moment magnétique de l'atome **A₂** (μ_{A2}) le moment magnétique de l'atome **B** (μ_B), le moment magnétique de l'atome **F₁** (μ_{F1}) le moment magnétique de l'atome **F₂** (μ_{F2}) ainsi que les moments interstitiel ($\mu_{\text{interstitiel}}$) et celui de la cellule ($\mu_{\text{cellulaire}}$) pour tous les matériaux **Fluorures de la forme ABF₃** étudiés en utilisant les différentes approximations utilisées auparavant pour optimiser le volume et qui sont : la **L(S)DA, L(S)DA+U, WC-GGA, PBE-sol-GGA-13, PBE-GGA** et la **GGA+U** pour la structure Hexagonale-4H idéale (**P63/mmc**) pour la configuration **Ferromagnétique (FM)**.

Les tableaux (II.39, II.40, II.41, II.42, II.43, II.44, et II.45) rassemblent tous les résultats des moments magnétiques des atome **A** (μ_A) le moment magnétique de l'atome **B** (μ_B), le moment magnétique de l'atome **F₁** (μ_{F1}) le moment magnétique de l'atome **F₂** (μ_{F2}) ainsi que les moments interstitiel ($\mu_{\text{interstitiel}}$) et celui de la cellule ($\mu_{\text{cellulaire}}$) pour tous les matériaux **Fluorures de la forme ABF₃** étudiés en utilisant les différentes approximations utilisées auparavant pour optimiser le volume et qui sont : la **L(S)DA, L(S)DA+U, WC-GGA, PBE-sol-GGA-13, PBE-GGA** et la **GGA+U** pour la structure Orthorhombique idéale (**Pnma**) pour la configuration **Ferromagnétique (FM)**.

Les tableaux (II.46, II.47, et II.48) rassemblent tous les résultats des moments magnétiques des atome **A** (μ_A) le moment magnétique de l'atome **B** (μ_B), le moment magnétique de l'atome **F₁** (μ_{F1}) le moment magnétique de l'atome **F₂** (μ_{F2}) ainsi que les moments interstitiel ($\mu_{\text{interstitiel}}$) et celui de la cellule ($\mu_{\text{cellulaire}}$) pour tous les matériaux **Fluorures de la forme ABF₃** étudiés en utilisant les différentes approximations utilisées auparavant pour optimiser le volume et qui sont : la **L(S)DA, L(S)DA+U, WC-GGA, PBE-sol-GGA-13, PBE-GGA** et la **GGA+U** pour la structure Orthorhombique (**Pbnm**) pour la configuration **Ferromagnétique (FM)**.

Tout d'abord, on peut dire que l'approximation **GGA+U** donne les valeurs les plus élevés pour le moment magnétique de tous les matériaux **Fluorures** étudiés ainsi que pour leurs constituants. La même remarque a été faite en étudiant les propriétés magnétiques de chaque matériau considéré dans cette thèse. Nous avons obtenus là aussi le même ordre croissant des valeurs du moment magnétique : **L(S)DA, L(S)DA+U, WC-GGA, PBE-sol-GGA-13, PBE-GGA** et la **GGA+U**.

Ce qui est vraiment remarquable, c'est la différence des valeurs du moment magnétique des atomes **A, B, et F** qui constituants les **Fluoro-pérovskites** considéré ici. On remarque parfaitement bien que pour la structure cubique (**Pm-3m**) la contribution de l'élément **B** est beaucoup plus importante que les autres éléments chimiques. On retrouve à partir de ces tableaux que la contribution des éléments **A (Cs, Na, Rb, K, Ti et Tl)** est à peu près nulle, tandis que celle de l'atome **B (Fe, Co, Ni)** est très importante, mais les valeurs de l'atome **F**

sont infiniment petites. A l'exception du **Fluorure TiFeF₃**, on remarque que l'atome **A** qui est le **Titanium** souligne des valeurs du moment magnétique très importantes, la chose qui influe directement sur son moment cellulaire, qui devient vraiment important. D'après les tableaux qui illustrent les valeurs du moment magnétique de la structure cubique (**Pm-3m**), on peut classer les **Fluorures** étudiés selon l'ordre suivant : **KNiF₃**, **KCoF₃**, **CsFeF₃**, **RbFeF₃**, **KFeF₃**, **NaFeF₃**, **TiFeF₃**, et enfin le **TiFeF₃**.

Pour la deuxième structure Hexagonale-4H (**P63/mmc**) on remarque aussi la différence entre la contribution des éléments qui constituent le **Fluorure**. On retrouve que la contribution de l'élément **B** est beaucoup plus importante que les autres éléments chimiques. On retrouve à partir de ces tableaux que la contribution des éléments **A₁** et **A₂** (**Cs**, **Na**, **Rb**, **K**, et **Ti**) est à peu près nulle, tandis que celle de l'atome **B** (**Fe**, **Co**, **Ni**) sont importantes, mais celles des atomes **F₁** et **F₂** sont infiniment petites. D'après les tableaux qui illustrent les valeurs du moment magnétique de la structure cubique (**Pm-3m**), on peut classer les **Fluorures** étudiés selon l'ordre suivant : **KNiF₃**, **KCoF₃**, **KFeF₃**, **RbFeF₃**, **CsFeF₃**, **NaFeF₃**, et enfin le **TiFeF₃**. L'exception est toujours pour le **Fluorure TiFeF₃**, on remarque là aussi que la contribution des deux atomes **A₁** et **A₂** qui représentent le **Titanium** souligne des valeurs du moment magnétique importantes et similaires en quelque sorte, ce qui influe directement sur le moment cellulaire du **Fluorure**, qui devient important.

Pour la deuxième structure Orthorhombique (**Pnma**), on remarque aussi la différence entre la contribution des éléments qui constituent le **Fluorure**. On retrouve que la contribution de l'élément **B** est beaucoup plus importante que les autres éléments chimiques. On retrouve à partir de ces tableaux que la contribution des éléments **A₁** (**Cs**, **Na**, **Rb**, **K**, et **Ti**) est à peu près nulle, l'atome **B** (**Fe**, **Co**, **Ni**) souligne de grandes valeurs, tandis que celles des atomes **F₁** et **F₂** sont infiniment petites. L'exception est faite là aussi pour le **Fluorure TiFeF₃**, on que la contribution de l'atome **A** qui représente le **Titanium** souligne des valeurs du moment magnétique importantes, ce qui influe directement sur le moment cellulaire du **Fluorure**, qui devient important. D'après les tableaux qui illustrent les valeurs du moment magnétique de la structure cubique (**Pm-3m**), on peut classer les **Fluorures** étudiés selon l'ordre suivant : **KNiF₃**, **KCoF₃**, **CsFeF₃**, **KFeF₃**, **NaFeF₃**, **RbFeF₃**, et enfin le **TiFeF₃**.

Pour la structure Orthorhombique (**Pnma**), nous avons illustré seulement les tableaux pour les trois **Fluorures CsFeF₃**, **NaFeF₃**, et **RbFeF₃**. On remarque pour cette structure que la contribution de l'élément **B** est toujours beaucoup plus importante que les autres éléments chimiques. On retrouve aussi que la contribution des éléments **A** (**Cs**, **Na**, et **Rb**) est à peu près nulle, tandis que celle de l'atome **B** (**Fe**, **Co**, **Ni**) est vraiment importante, mais les valeurs des atomes **F₁** et **F₂** sont infiniment petites. D'après les tableaux, on peut classer les fluorures étudiés selon l'ordre suivant : **RbFeF₃**, **CsFeF₃**, et enfin le **NaFeF₃**.

D'après tous les tableaux illustrés dans cette thèse, on remarque bien que la contribution de l'élément **B** (**Fe**, **Ni**, **Co**) est la plus importante, ces valeurs soulignent des valeurs qui varient selon la structure cristalline étudiée, et selon le fluorure lui-même. Mais ce qui est vraiment remarquable, que seulement le **Fluorure TiFeF₃** a souligné une contribution importante de l'atome **B** qui est le **Titanium**. C'est la présence de cet élément chimique qui renforce le fluorure, dans un autre travail de **HAMDAD Noura et al. [147]** En (2010), a montré que le **TiB₂** qui représente la classe des matériaux Diborure de la forme **AiB₂** est beaucoup plus cohésif que le **NbB₂**. La nature chimique de cet élément lui permet d'être spécifique, ce qui ajoute d'avantage l'intérêt du matériau **Fluorure TiFeF₃** qui n'a jamais été investis auparavant, et nous avons eu l'opportunité à travers cette thèse d'illustrer ses propriétés physiques qui sont de grande importance.

II.3.2. Les propriétés Electroniques :

II.3.2.1. Les structures de bande :

Figure II.34 : Structure de bande du **Fluorure CsFeF₃** dans la phase cubique (**Pm-3m**) en utilisant la **LDA** et **GGA** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**).

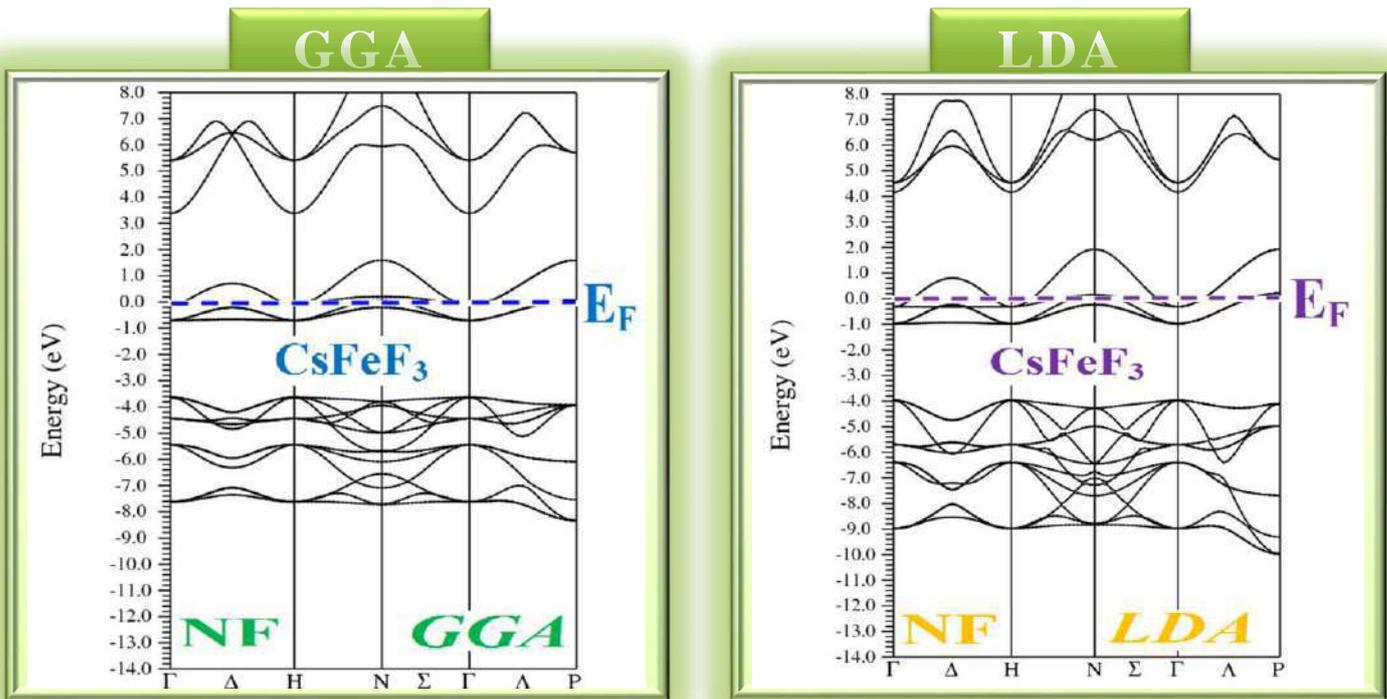


Figure II.35 : Structure de bande du **Fluorure NaFeF₃** dans la phase cubique (**Pm-3m**) en utilisant la **LDA** et **GGA** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**).

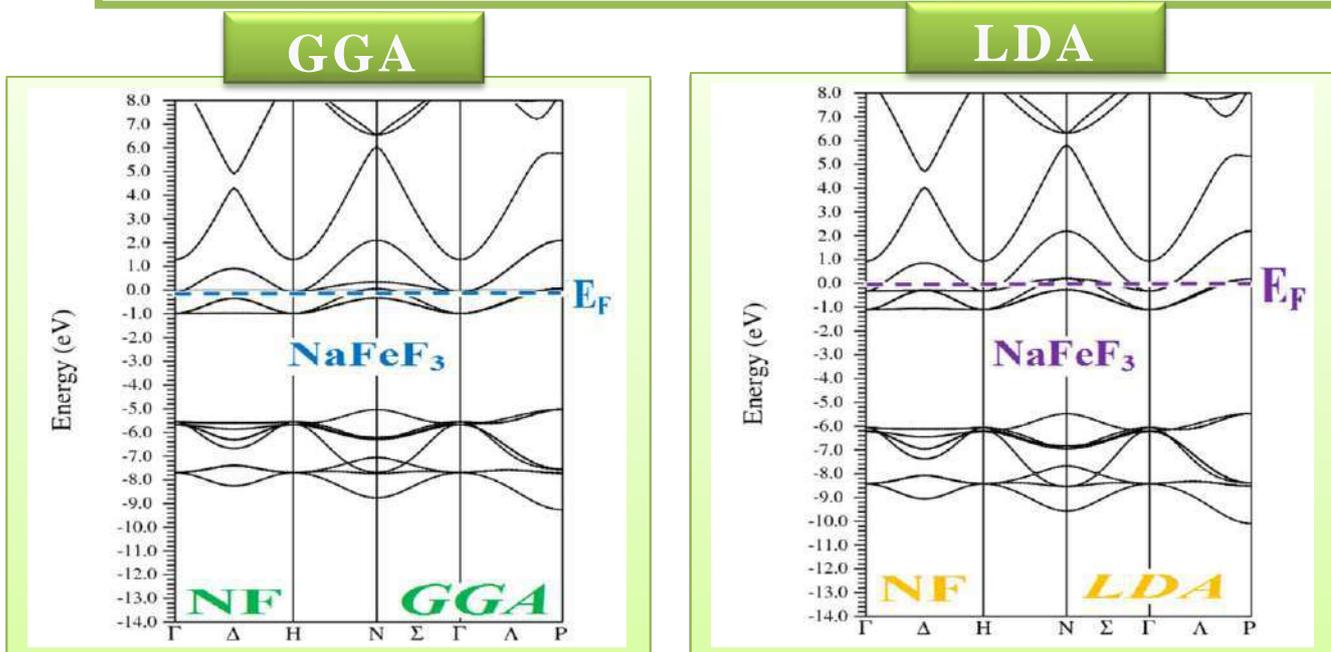


Figure II.36 : Structure de bande du **Fluorure RbFeF₃** dans la phase cubique (**Pm-3m**) en utilisant la **LDA** et **GGA** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

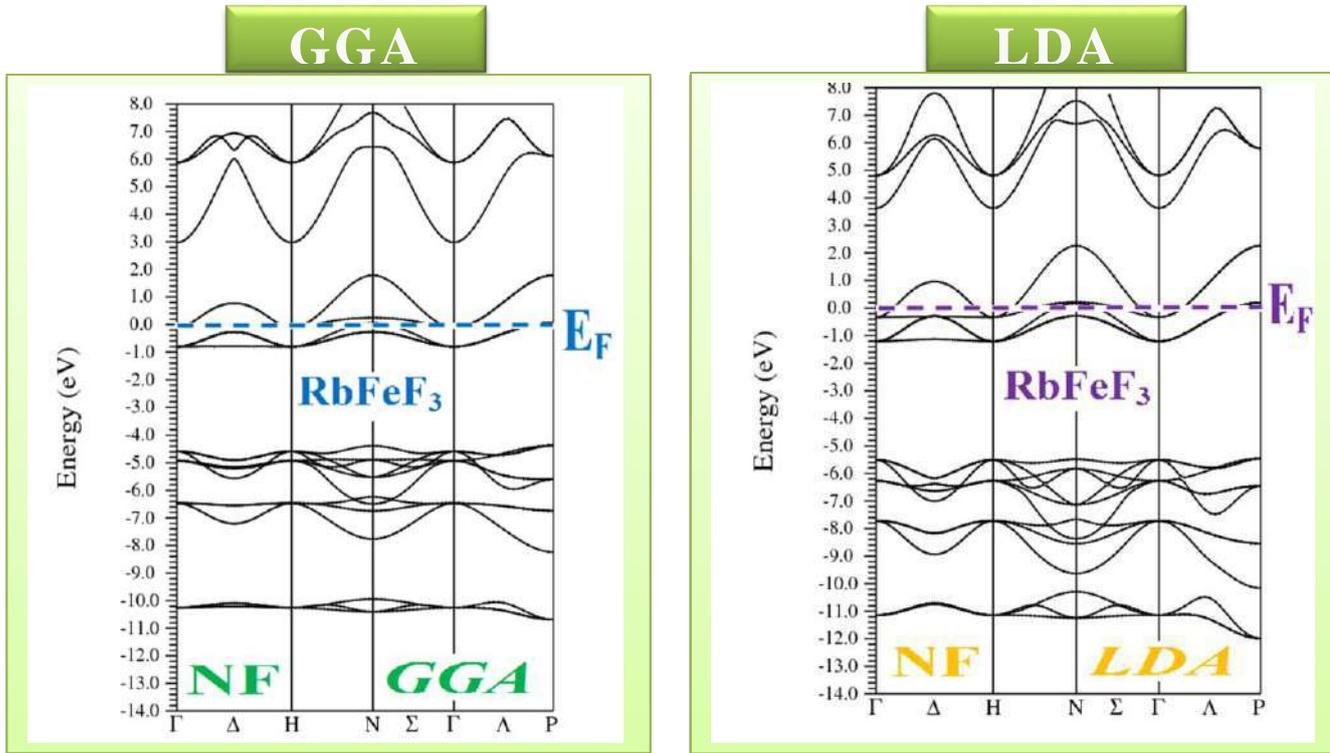


Figure II.37 : Structure de bande du **Fluorure KFeF₃** dans la phase cubique (**Pm-3m**) en utilisant la **LDA** et **GGA** approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

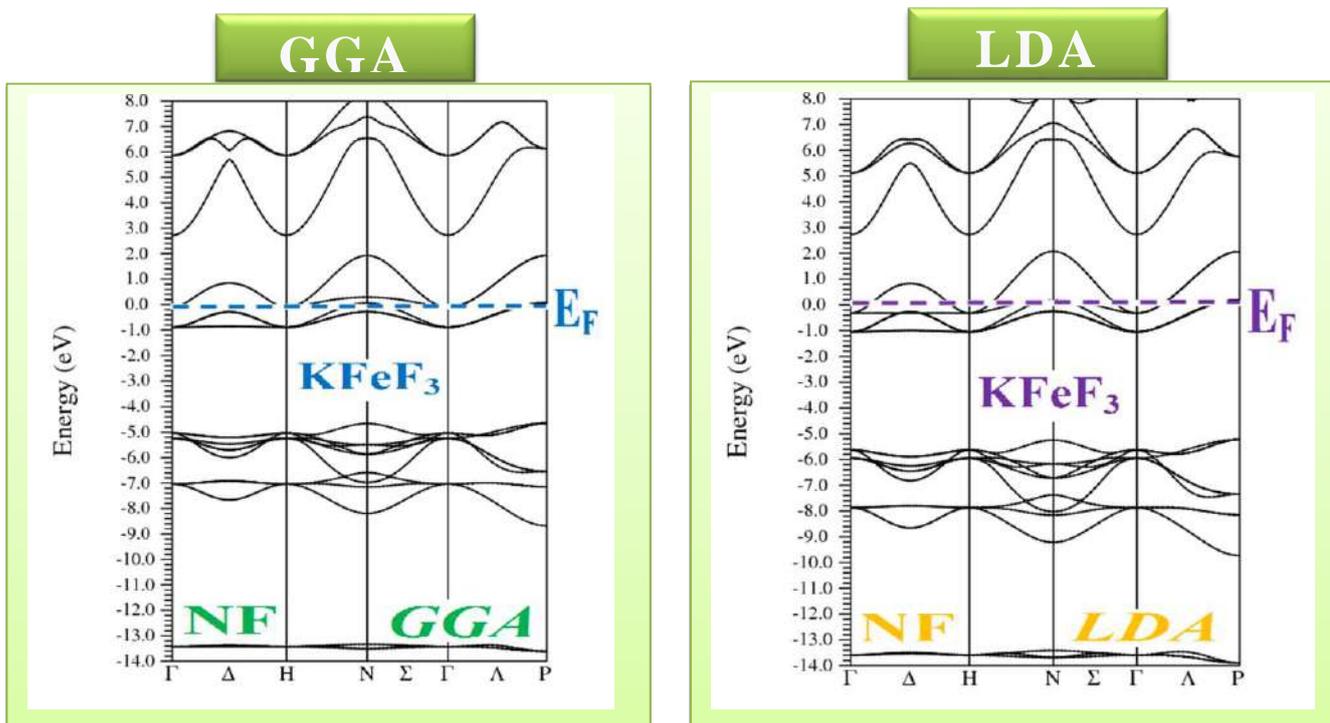


Figure II.38: Structure de bande du Fluorure KCoF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LDA et GGA approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

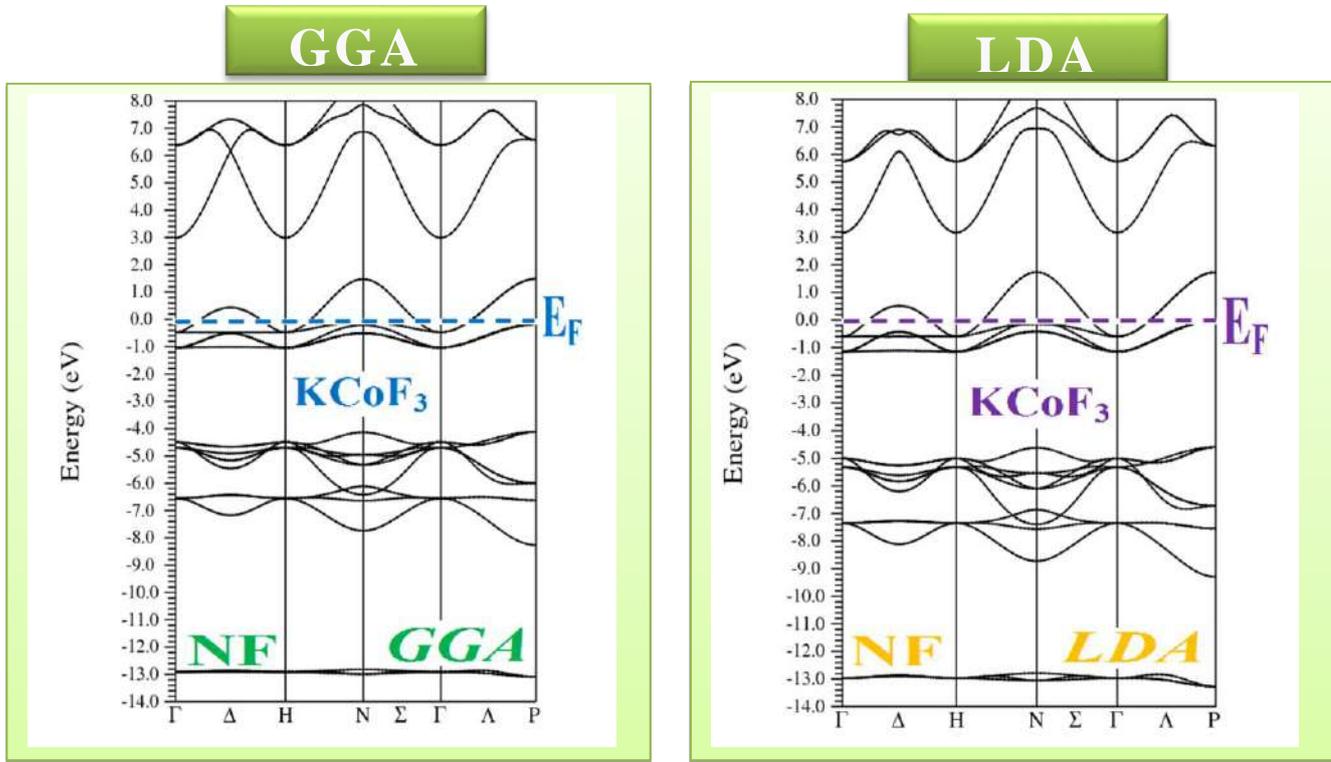


Figure II.39: Structure de bande du Fluorure KNiF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LDA et GGA approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

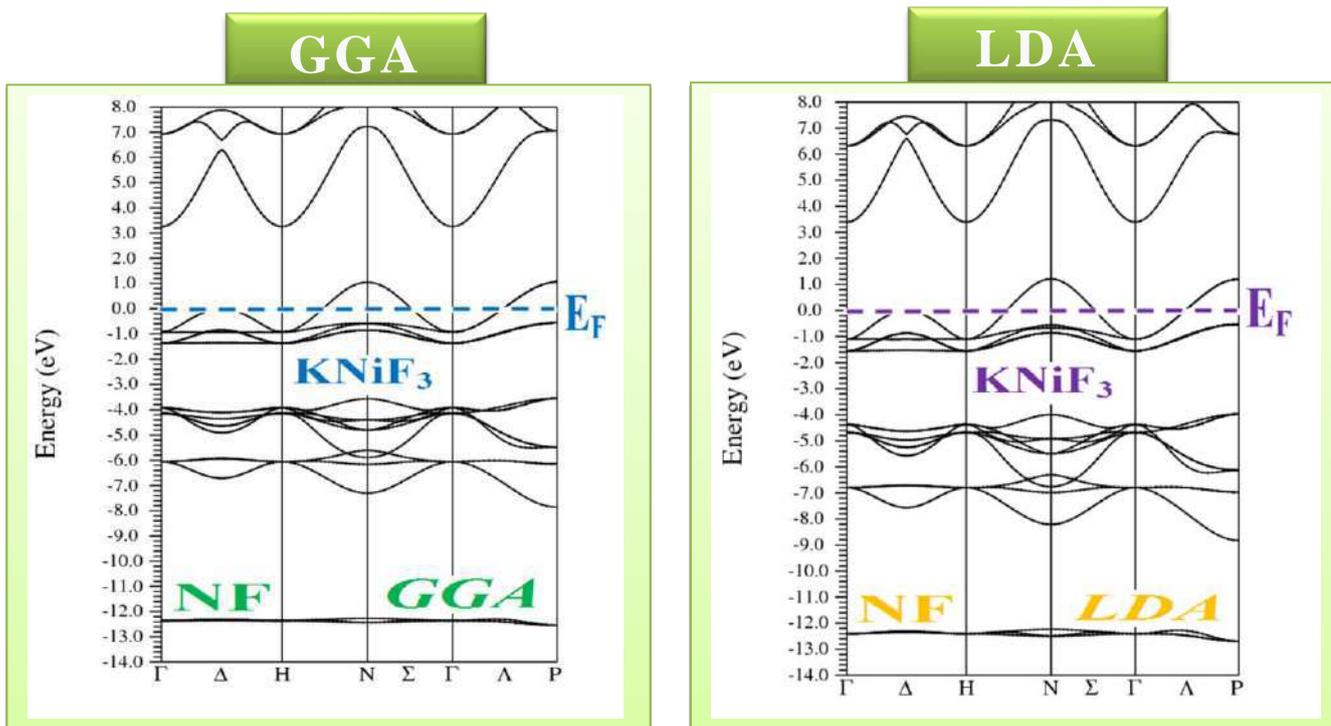


Figure II.40 : Structure de bande du Fluorure TiFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LDA et GGA approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

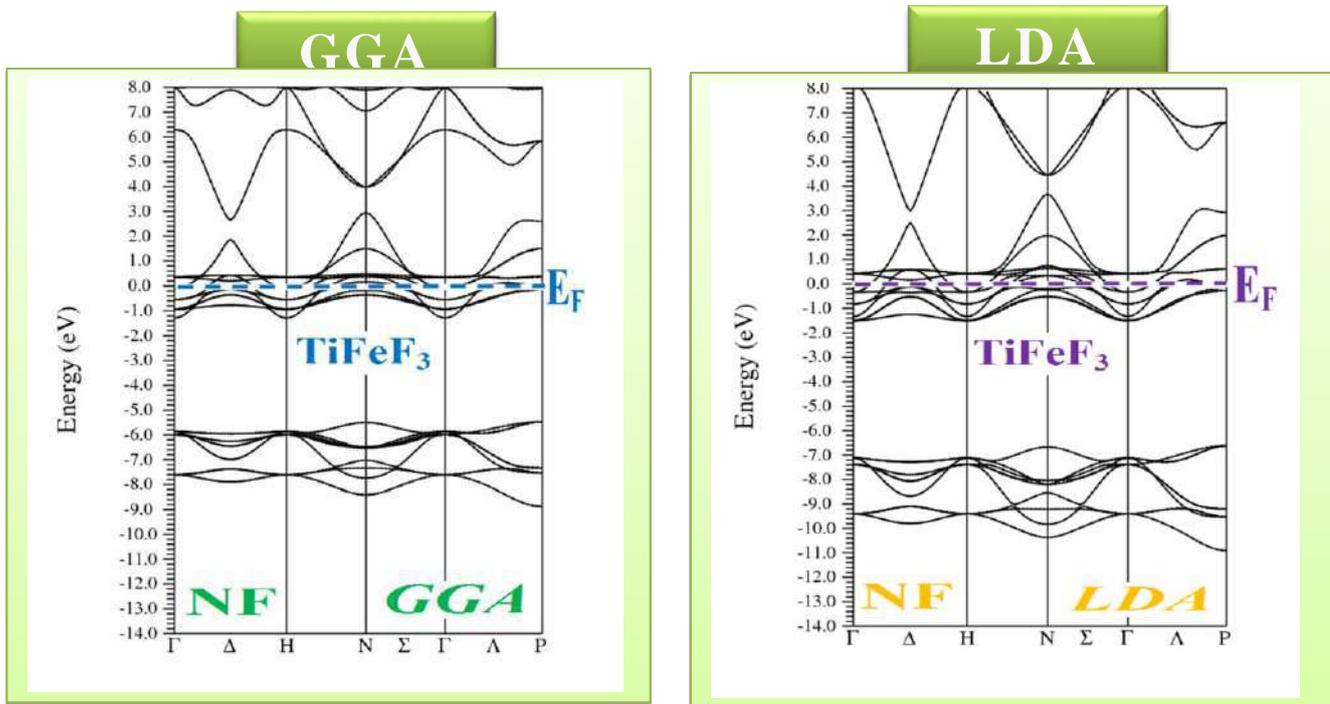


Figure II.41: Structure de bande du Fluorure TiFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LDA et GGA approches respectivement pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

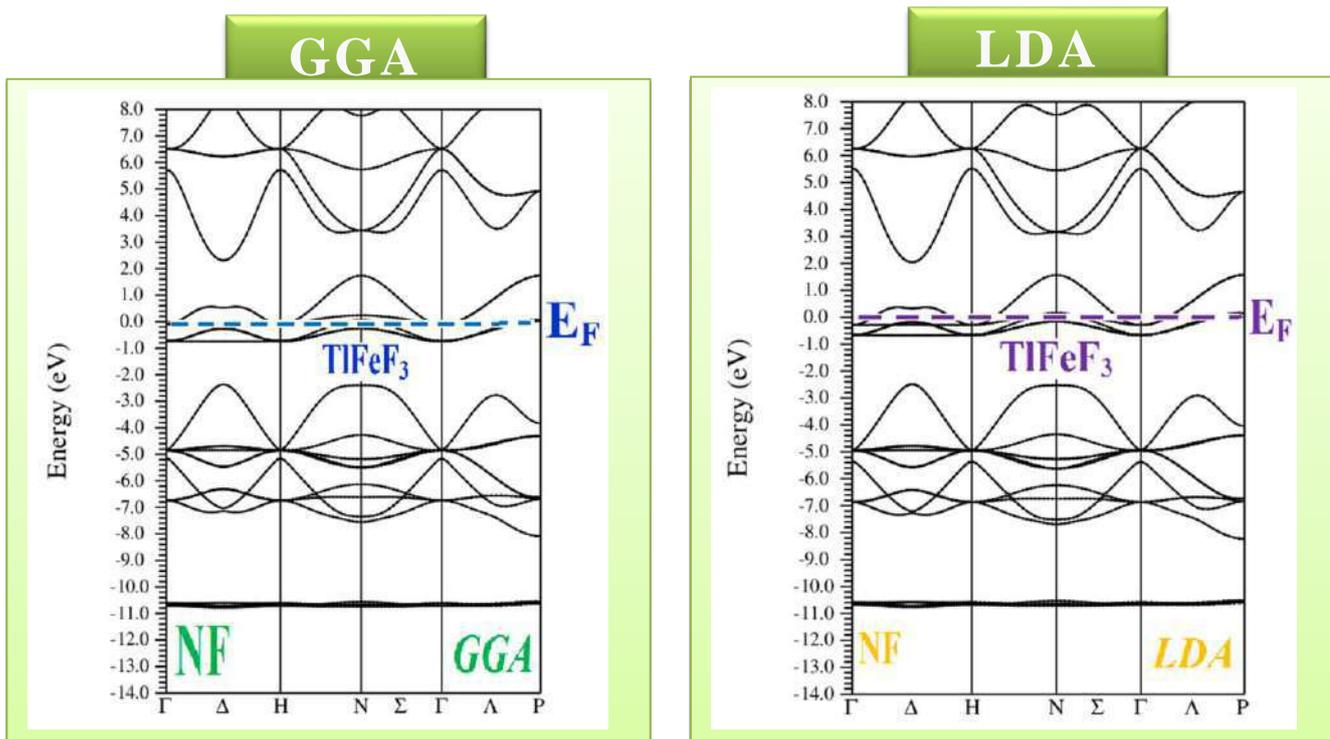
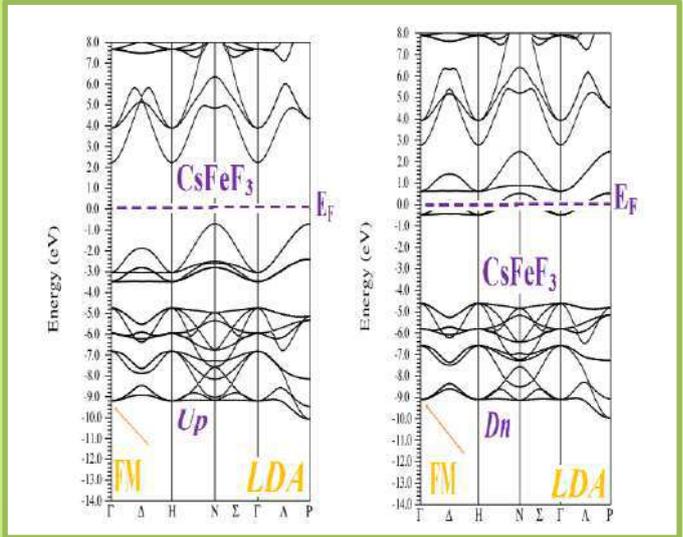
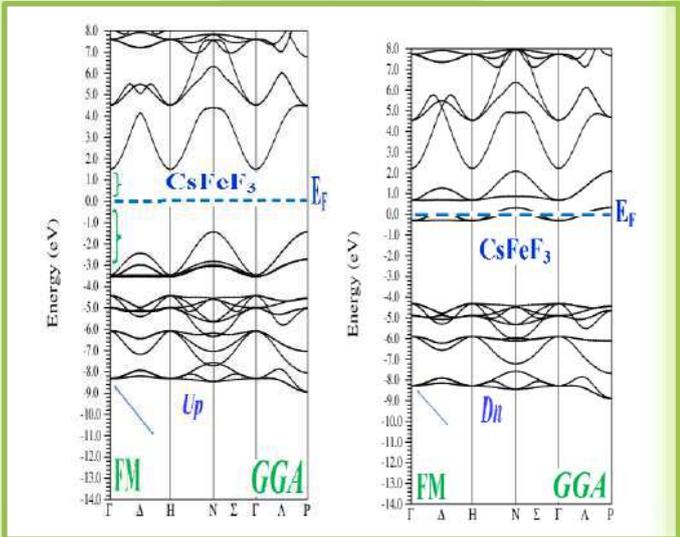


Figure II.42 : Structure de bande du **Fluorure CsFeF₃** dans la phase cubique (**Pm-3m**) en utilisant la **LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (**FM**) pour les deux états (**Spin Up**) et (**Spin Dn**).

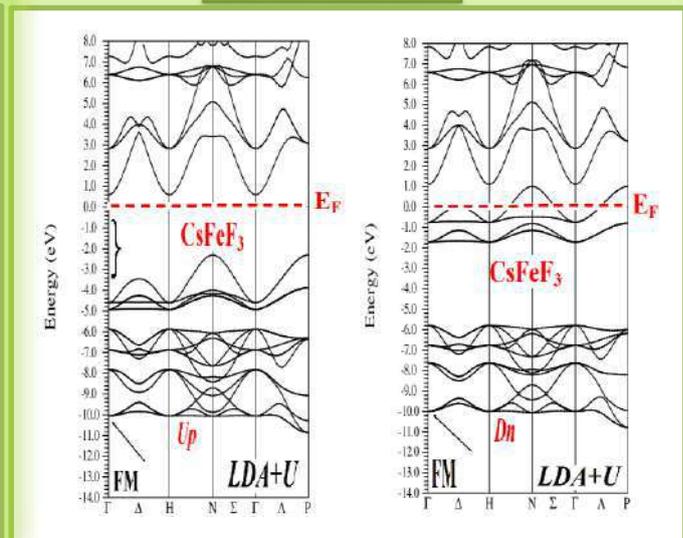
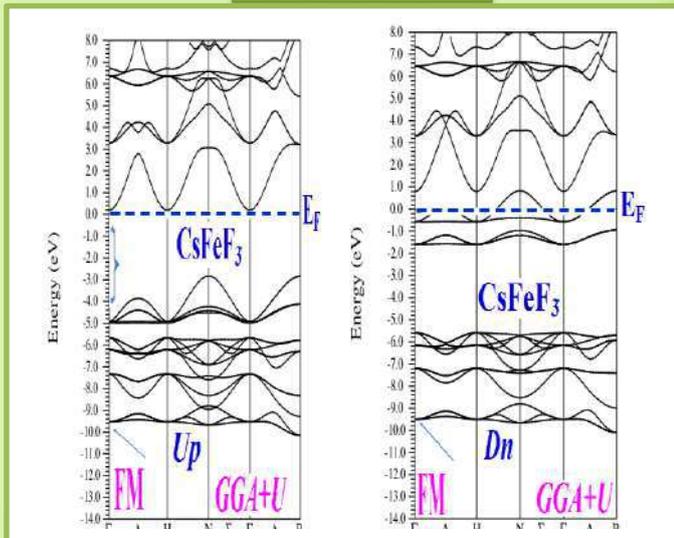
GGA

LSDA



GGA+U

LSDA+U



TB-GGA-mBJ

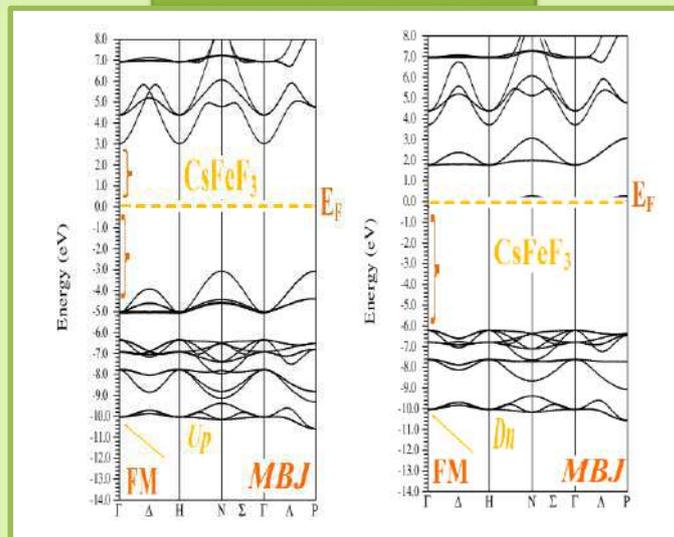
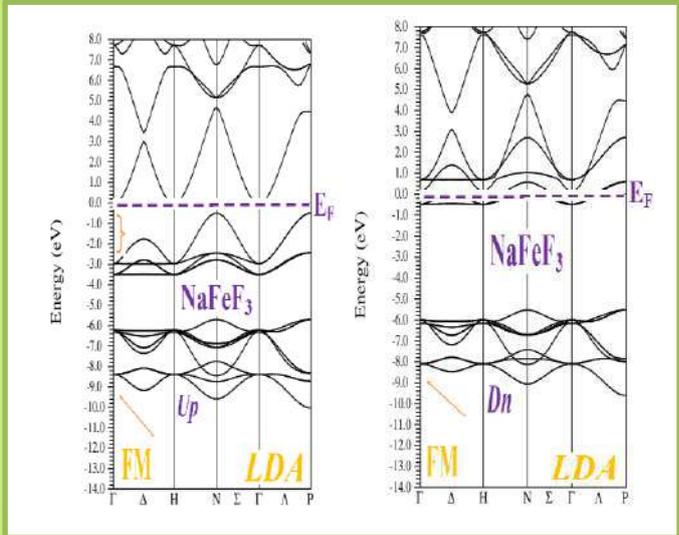
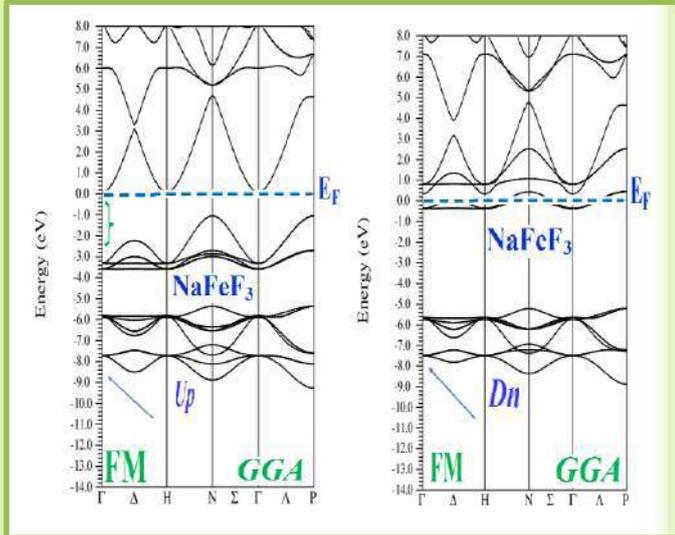


Figure II.43 : Structure de bande du **Fluorure NaFeF₃** dans la phase cubique (**Pm-3m**) en utilisant la **LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ** approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (**FM**) pour les deux états (**Spin Up**) et (**Spin Dn**).

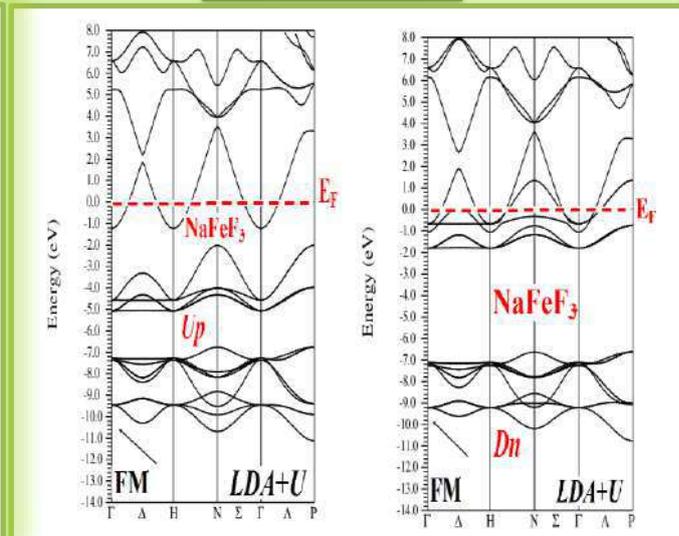
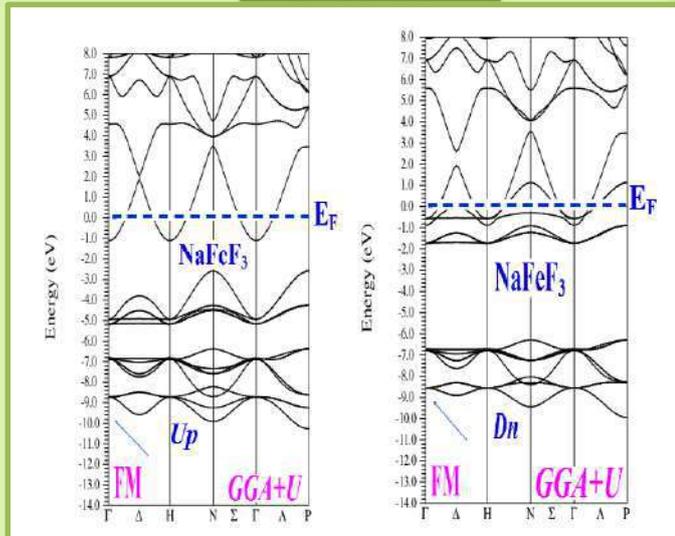
GGA

LSDA



GGA+U

LSDA+U



TB-GGA-mBJ

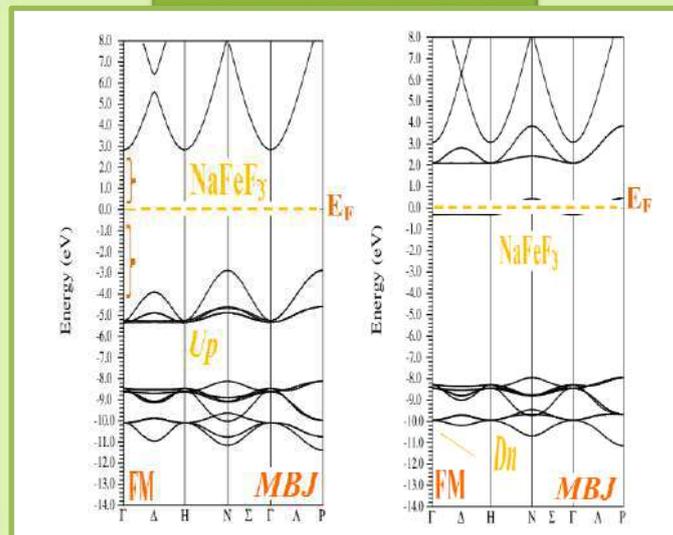


Figure II.44 : Structure de bande du **Fluorure RbFeF₃** dans la phase cubique (**Pm-3m**) en utilisant la **LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ** approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (**FM**) pour les deux états (**Spin Up**) et (**Spin Dn**).

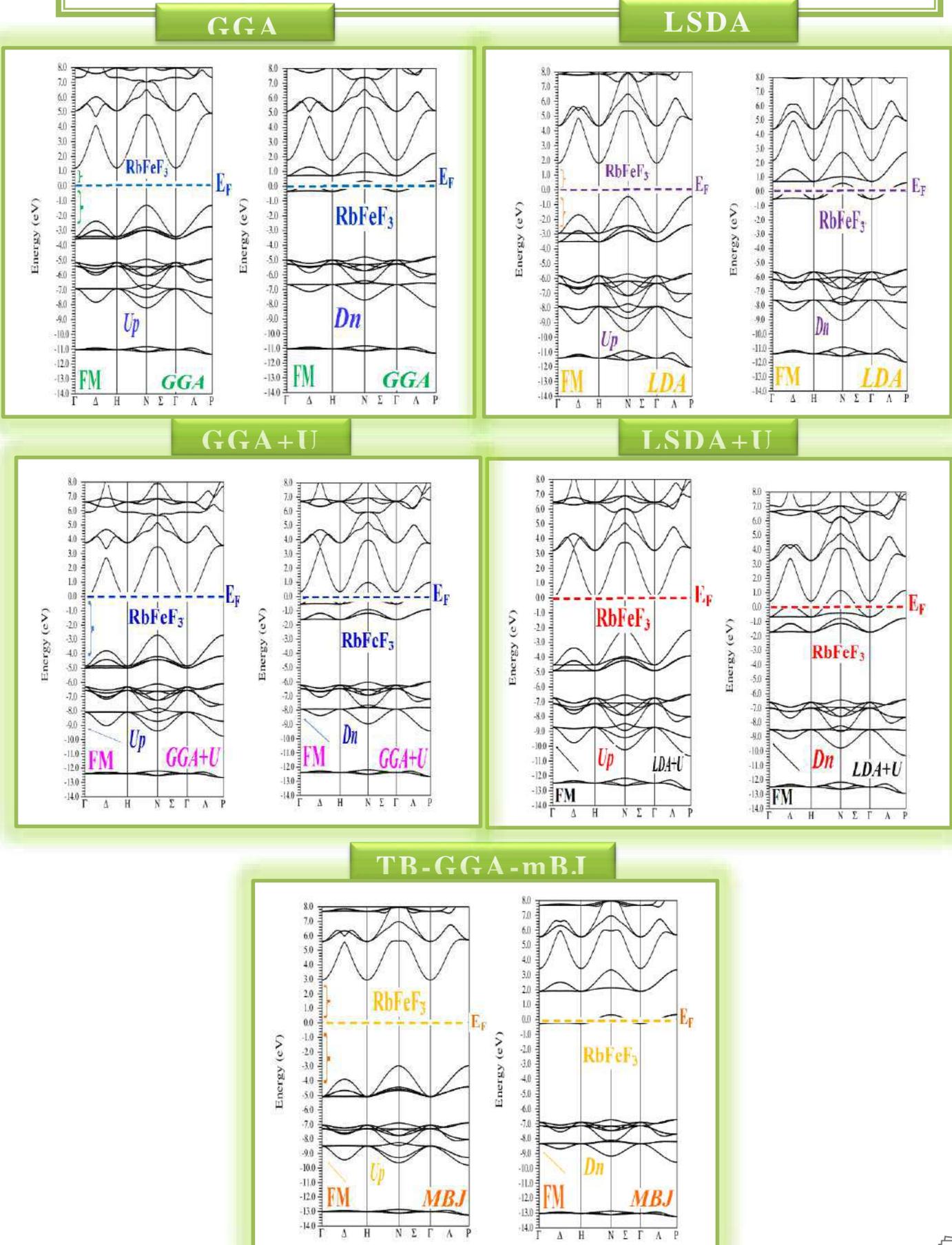
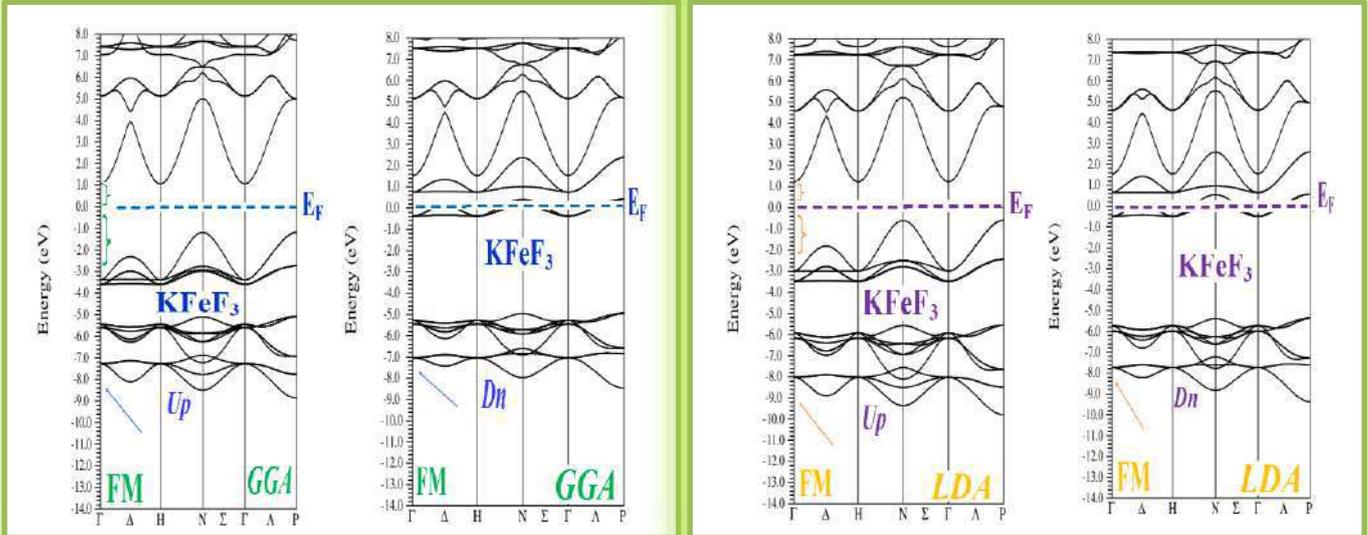


Figure II.45 : Structure de bande du **Fluorure KFeF₃** dans la phase cubique (**Pm-3m**) en utilisant la **LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (**FM**) pour les deux états (**Spin Up**) et (**Spin Dn**).

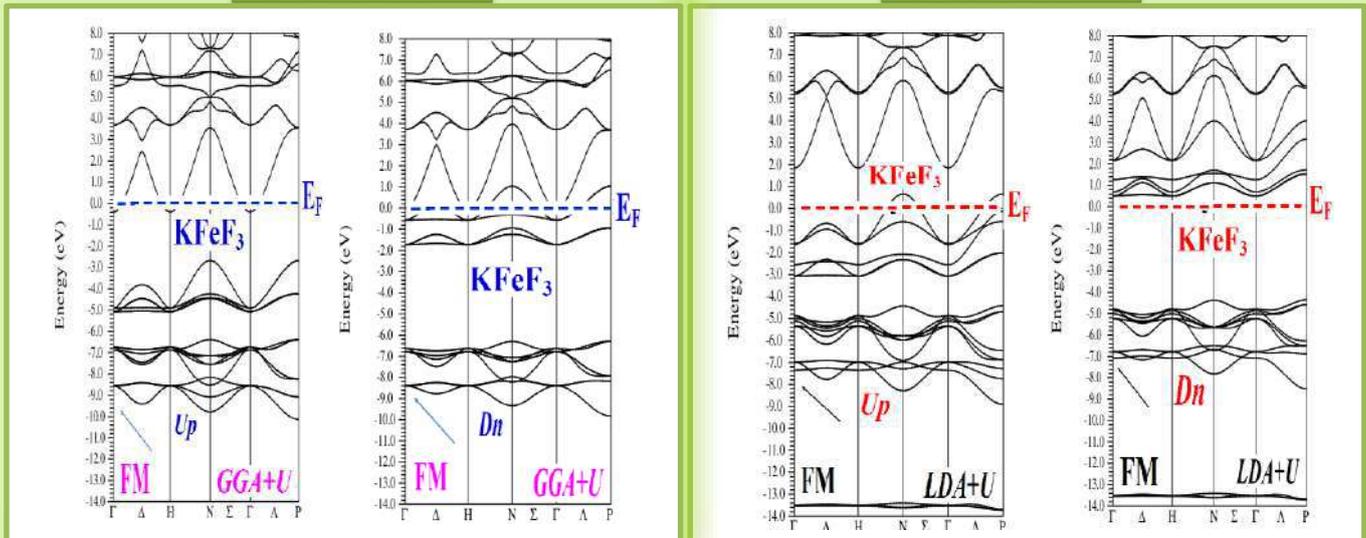
GGA

LSDA



GGA+U

LSDA+U



TB-GGA-mBJ

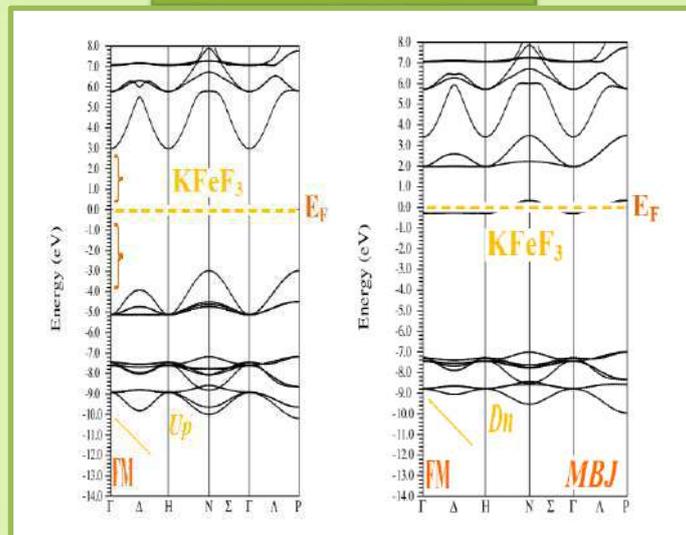
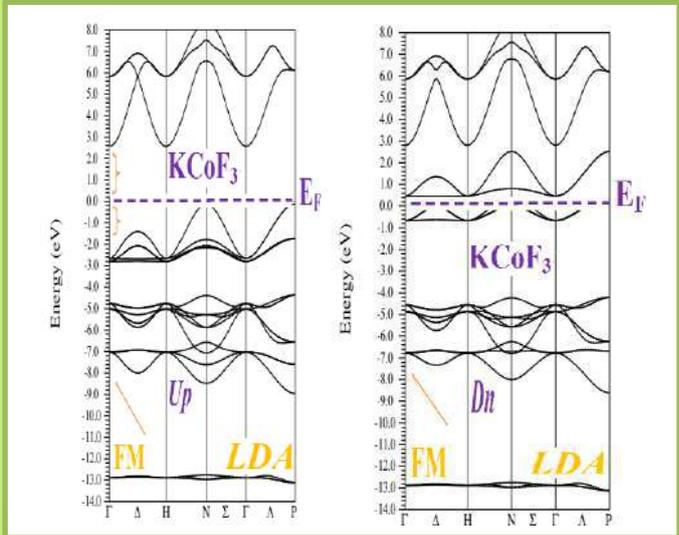
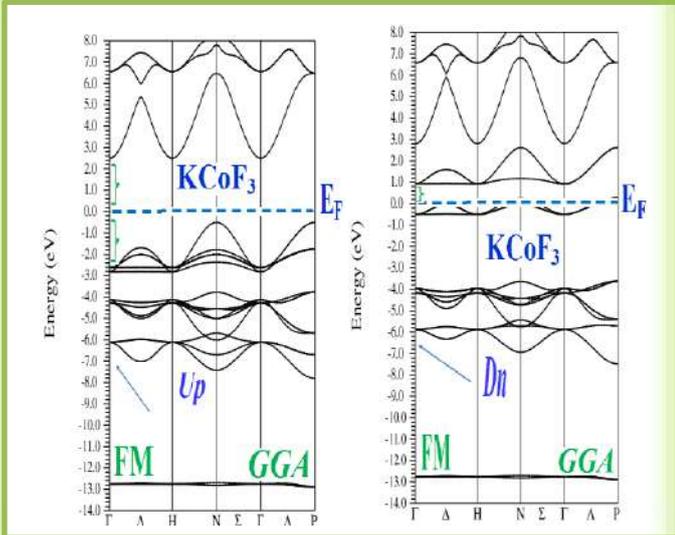


Figure II.46: Structure de bande du Fluorure KCoF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la **LSDA**, **GGA**, **LSDA+U**, **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (**FM**) pour les deux états (**Spin Up**) et (**Spin Dn**).

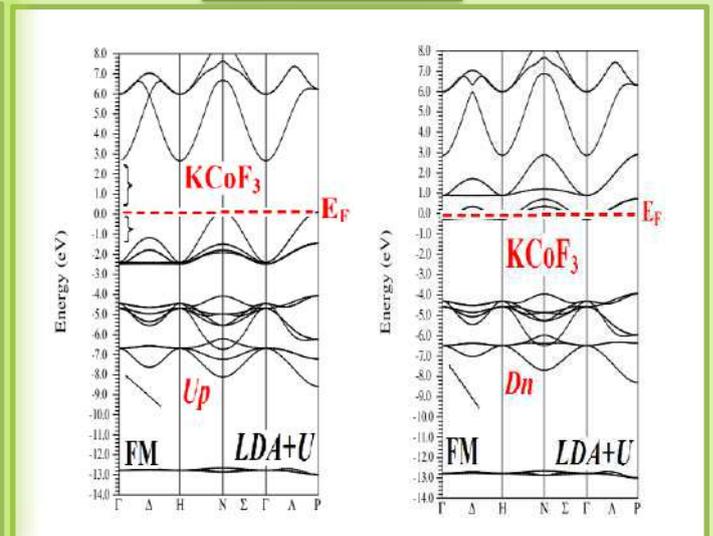
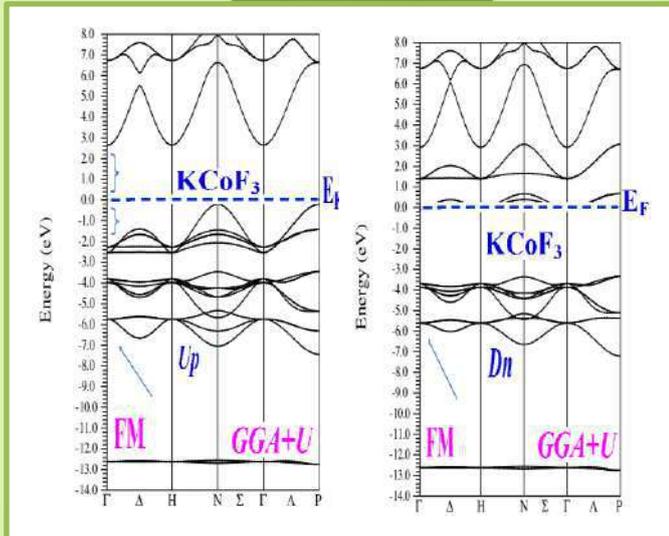
GGA

LSDA



GGA+U

LSDA+U



TB-GGA-mBJ

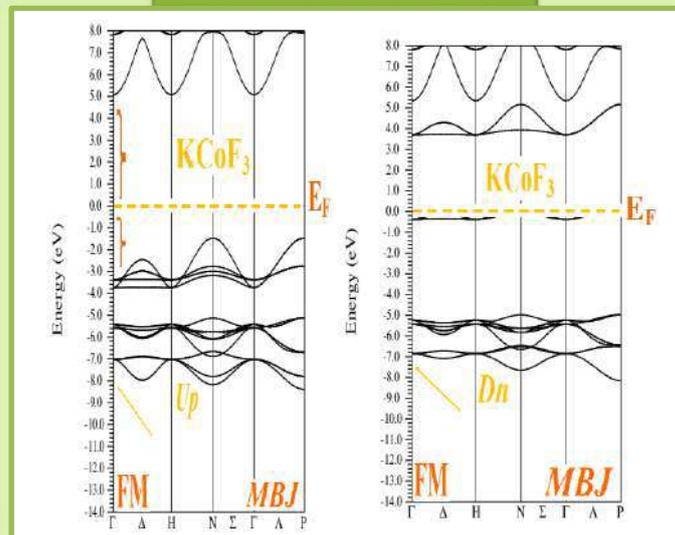
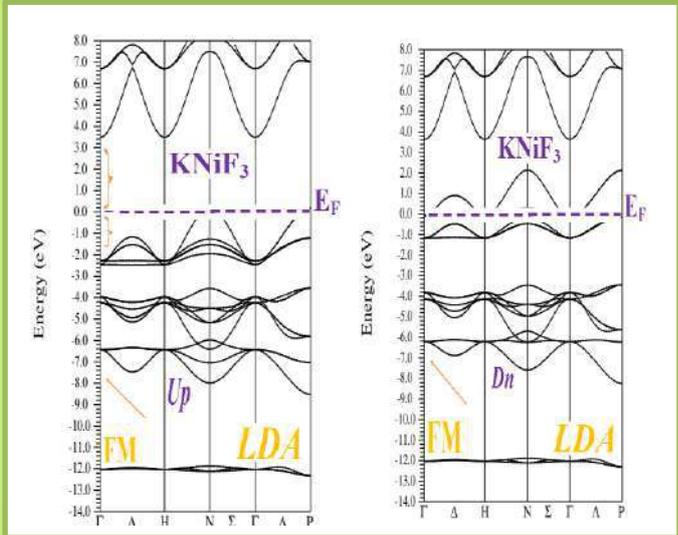
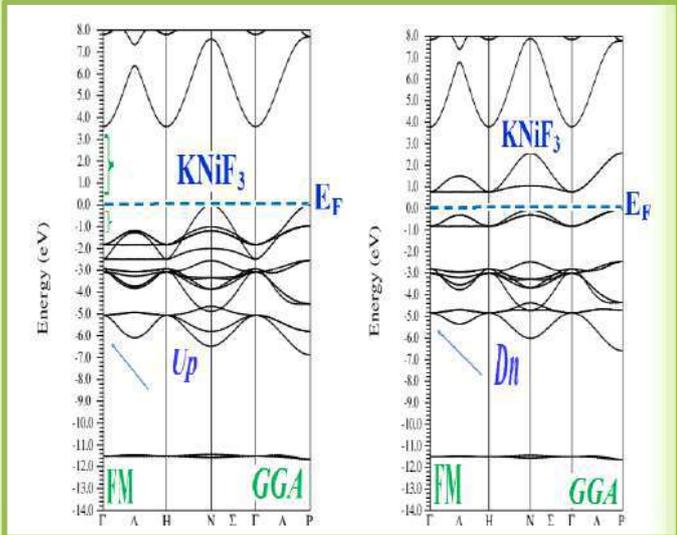


Figure II.47 : Structure de bande du **Fluorure KNiF₃** dans la phase cubique (**Pm-3m**) en utilisant la **LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (**FM**) pour les deux états (**Spin Up**) et (**Spin Dn**).

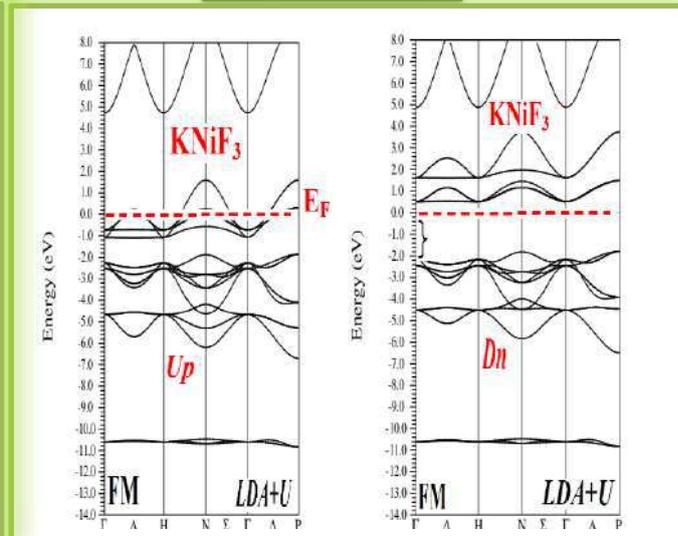
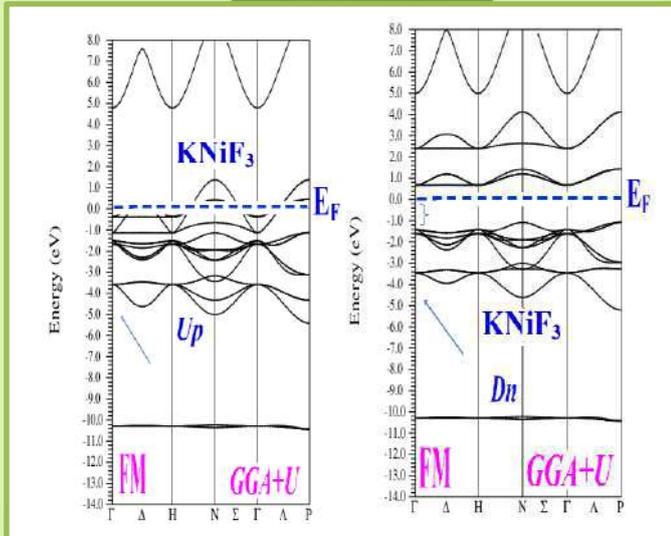
GGA

LSDA



GGA+U

LSDA+U



TB-GGA-mBJ

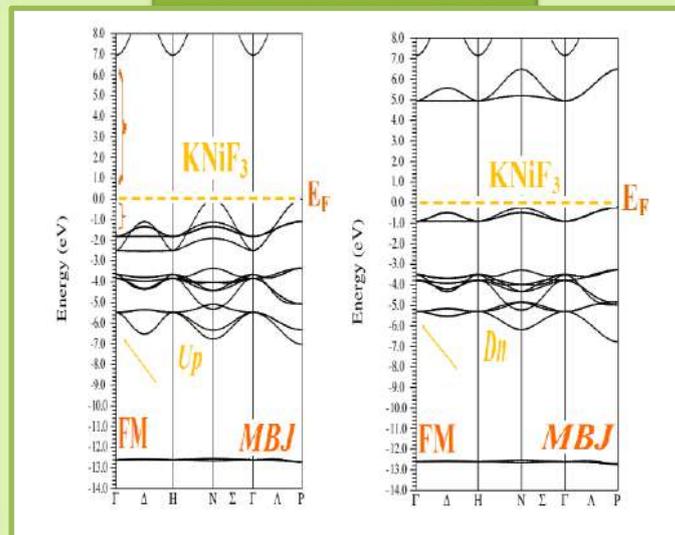
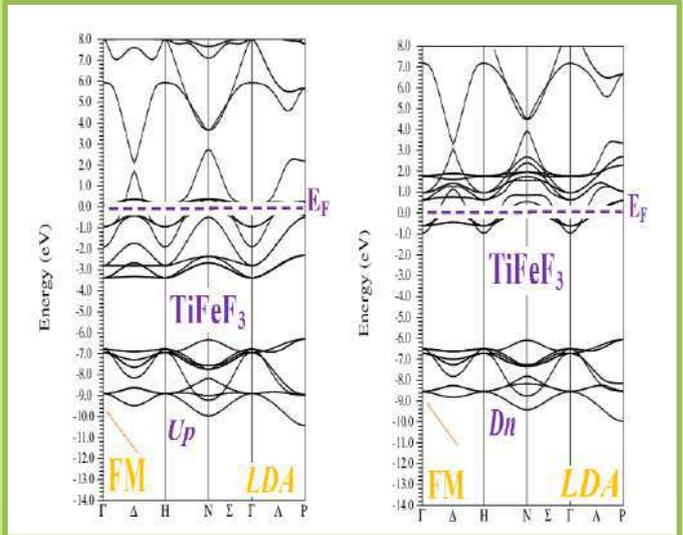
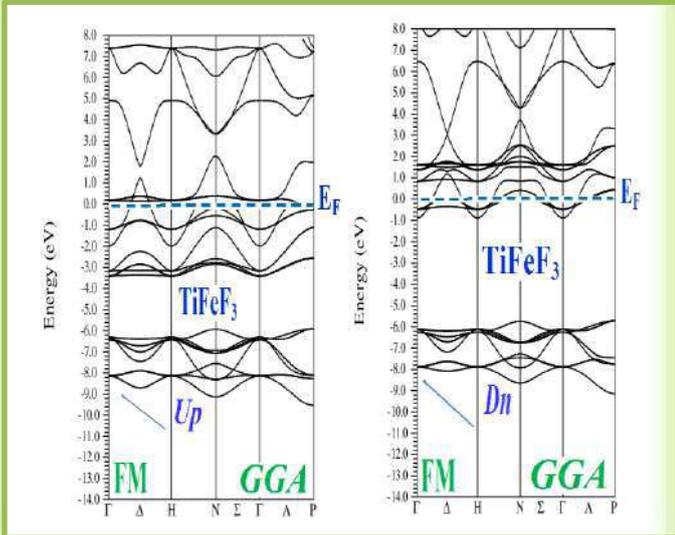


Figure II.48 : Structure de bande du Fluorure TiFeF_3 dans la phase cubique (Pm-3m) en utilisant la LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn).

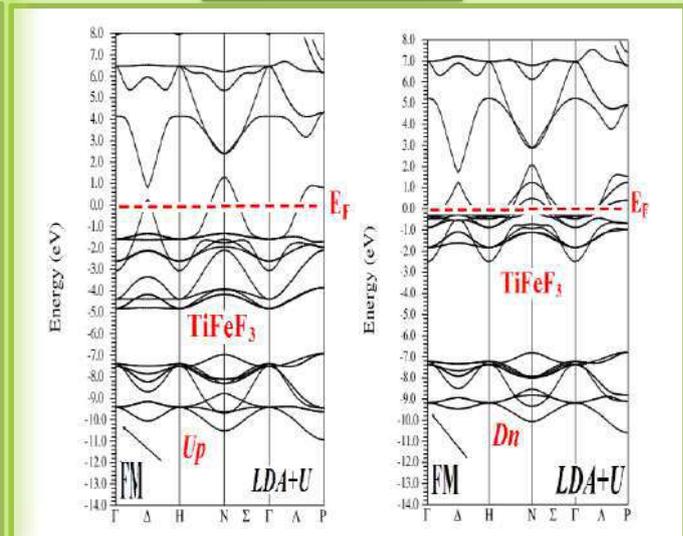
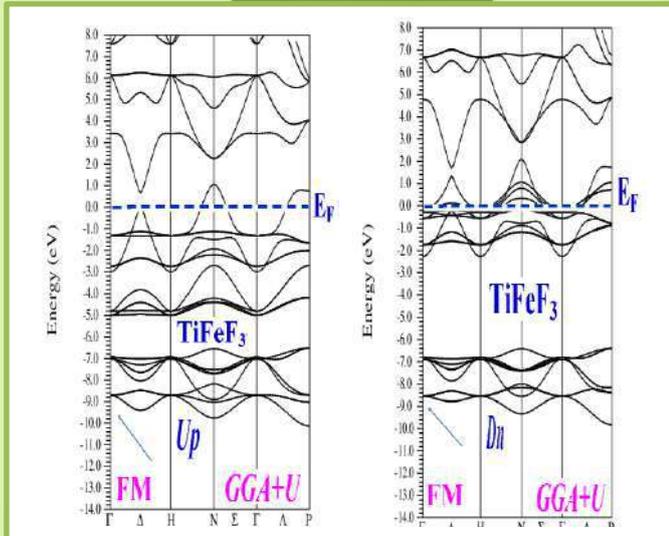
GGA

LSDA



GGA+U

LSDA+U



TB-GGA-mBJ

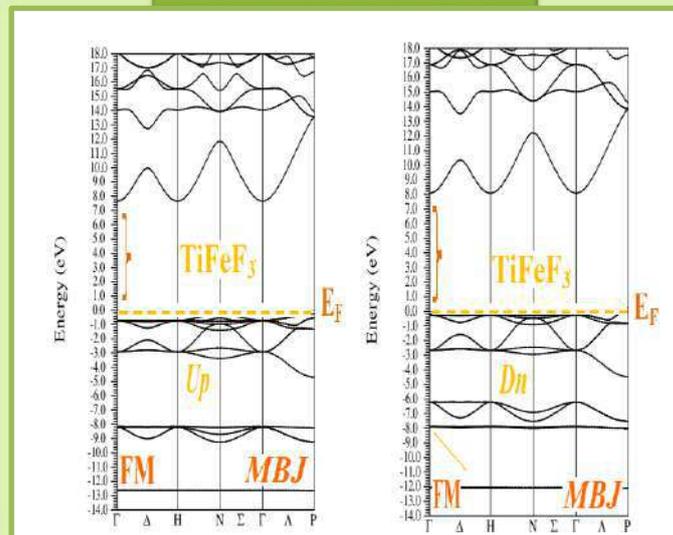


Figure II.59 : Structure de bande du **Fluorure TlFeF₃** dans la phase cubique (**Pm-3m**) en utilisant la **LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (**FM**) pour les deux états (**Spin Up**) et (**Spin Dn**).

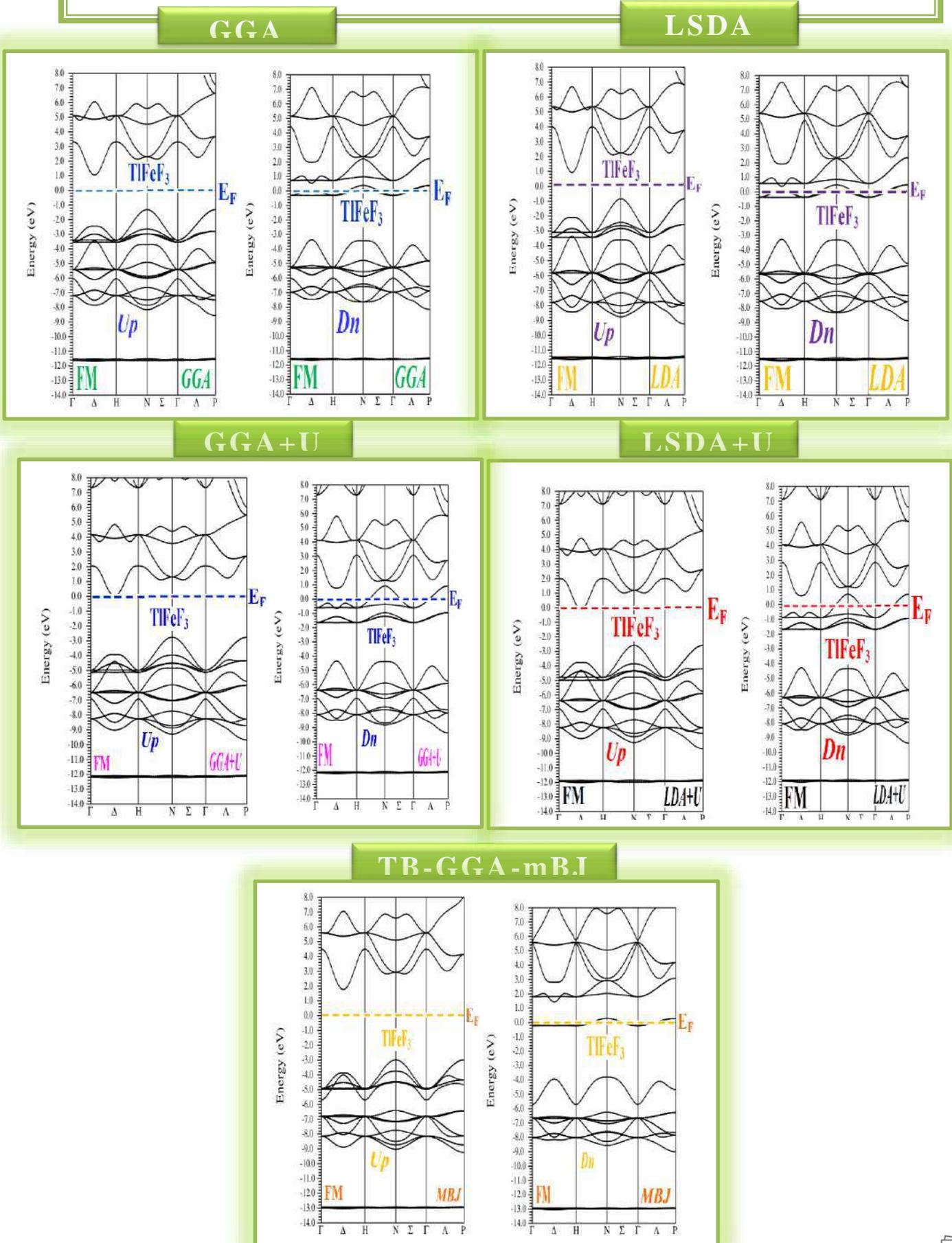
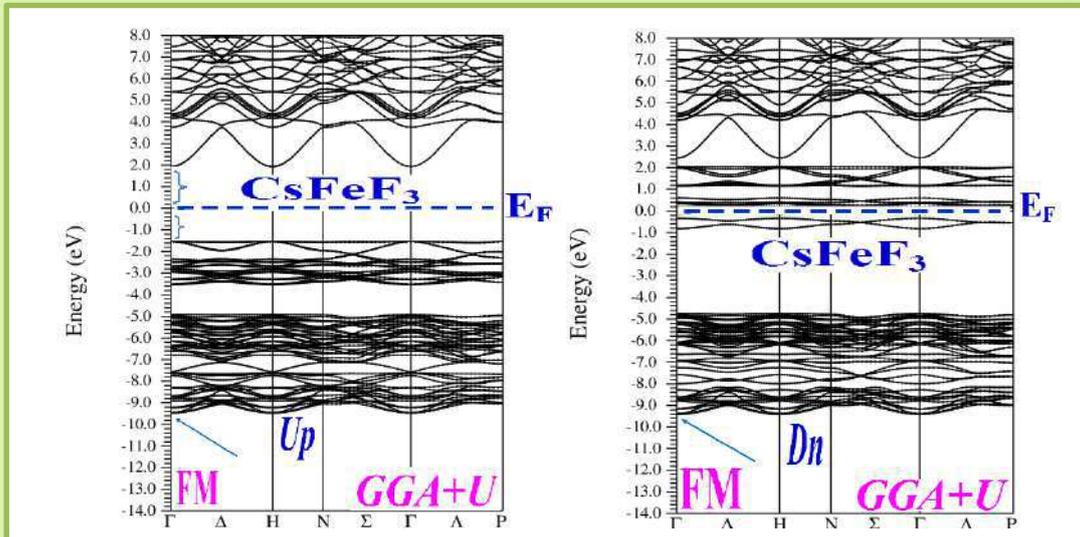


Figure II.50 : Structure de bande du Fluorure CsFeF_3 dans la phase hexagonale (4H) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn).

GGA+U



TB-GGA-mBJ

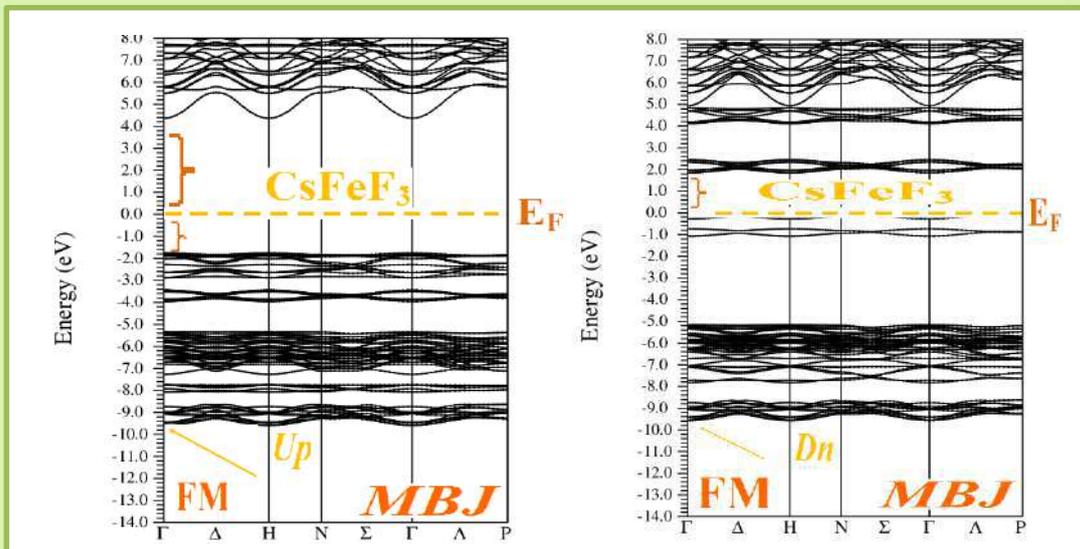
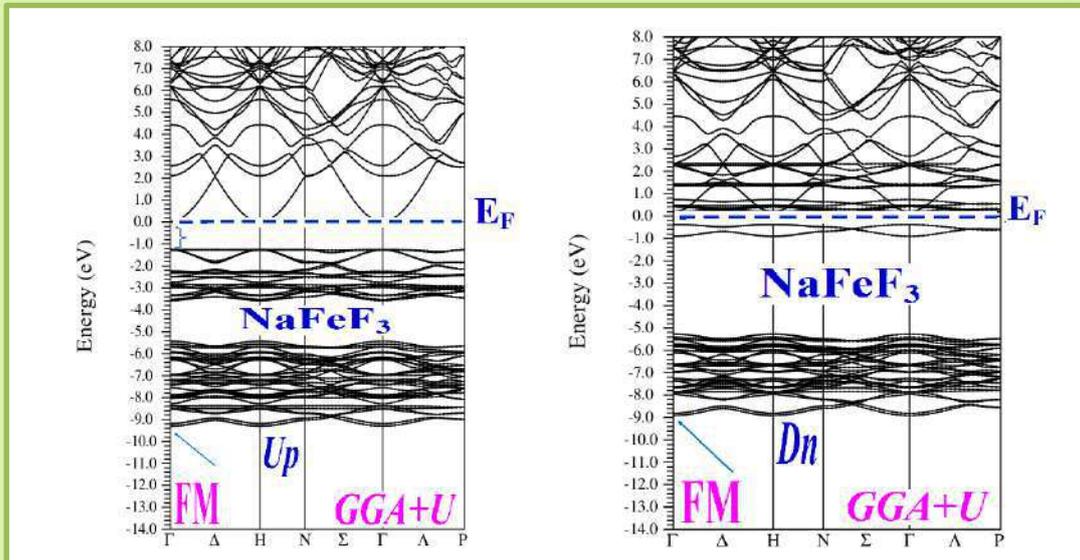


Figure II.51 : Structure de bande du **Fluorure NaFeF₃** dans la phase hexagonale (**4H**) en utilisant la **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (**FM**) pour les deux états (**Spin Up**) et (**Spin Dn**).

GGA+U



TB-GGA-mBJ

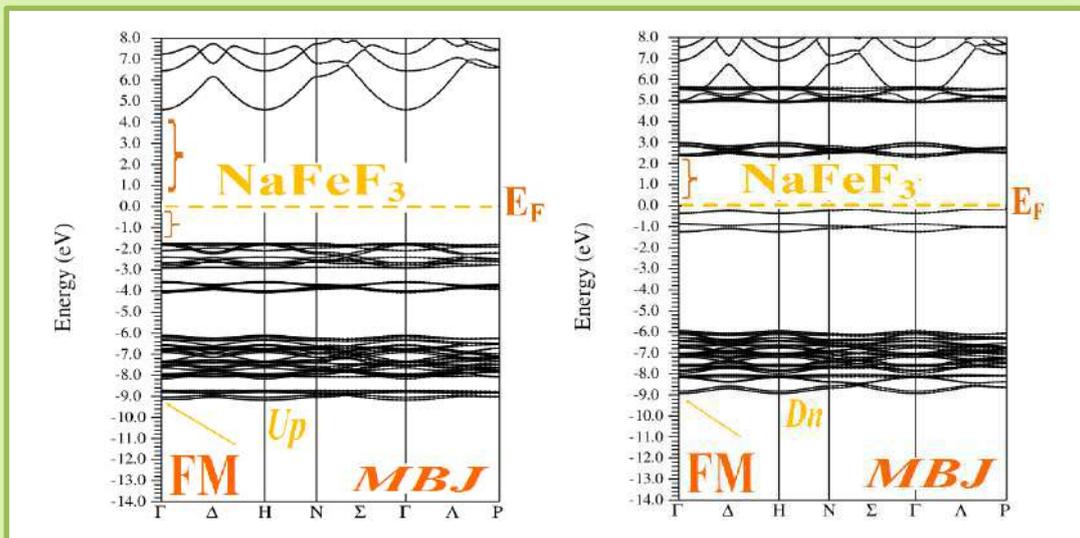
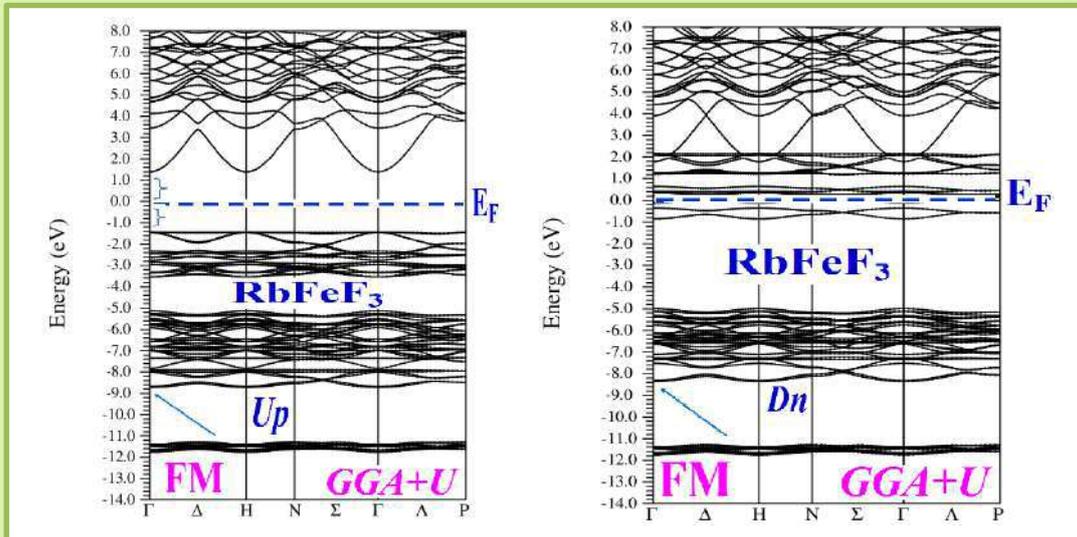


Figure II.52 : Structure de bande du Fluorure RbFeF_3 dans la phase hexagonale (4H) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn).

GGA+U



TB-GGA-mBJ

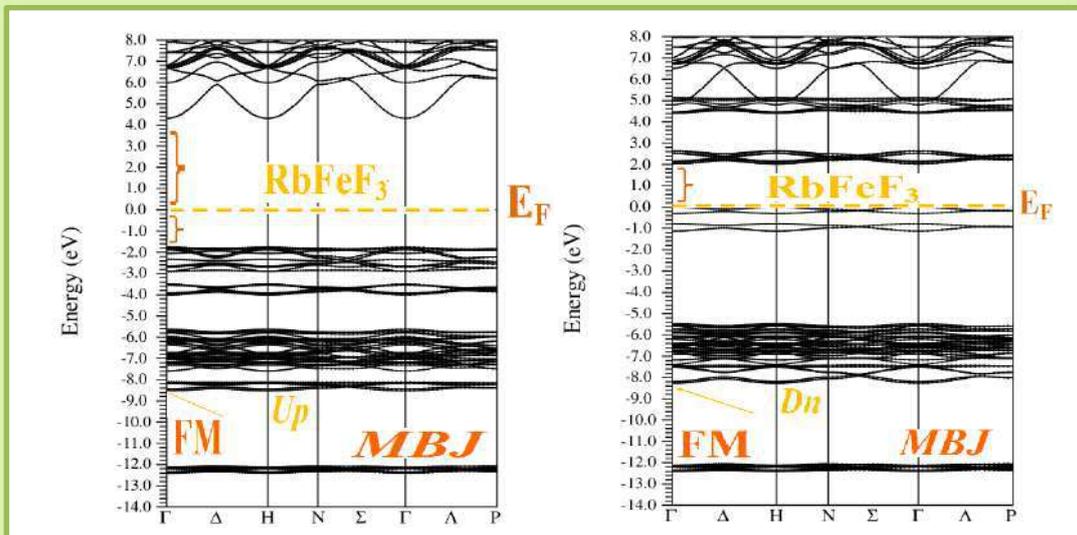
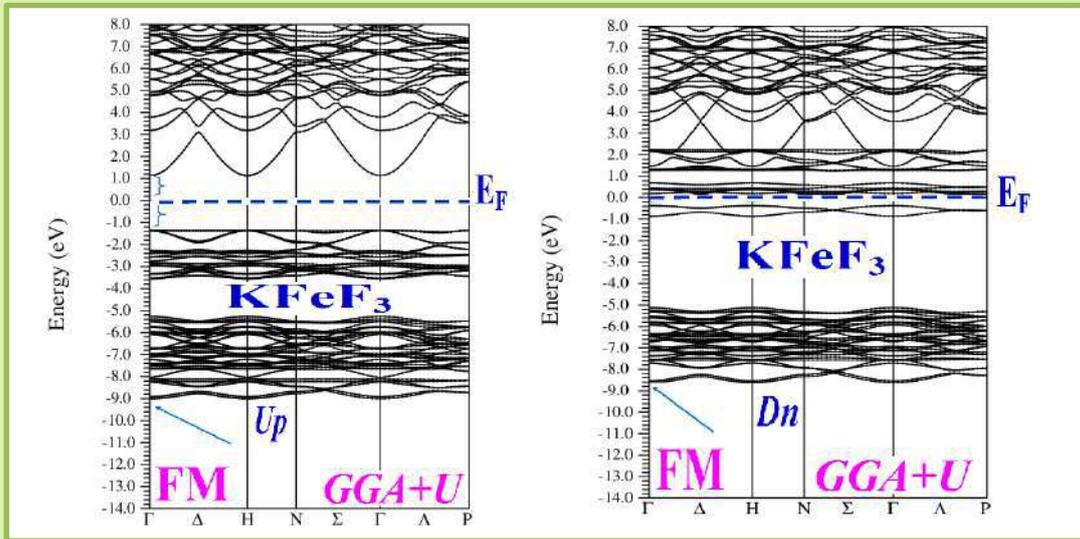


Figure II.53: Structure de bande du **Fluorure KFeF₃** dans la phase hexagonale (**4H**) en utilisant la **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (**FM**) pour les deux états (**Spin Up**) et (**Spin Dn**).

GGA+U



TB-GGA-mBJ

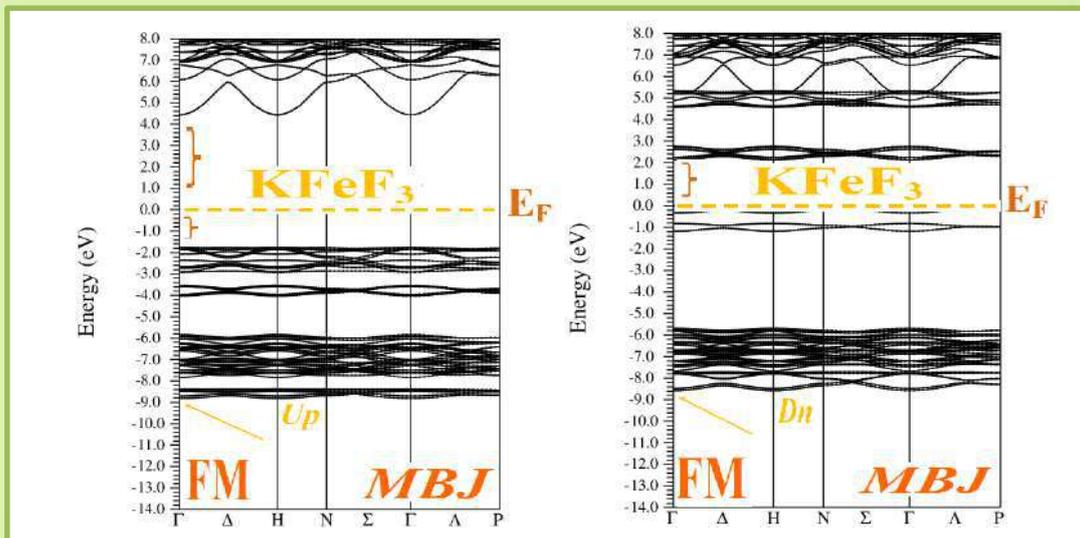
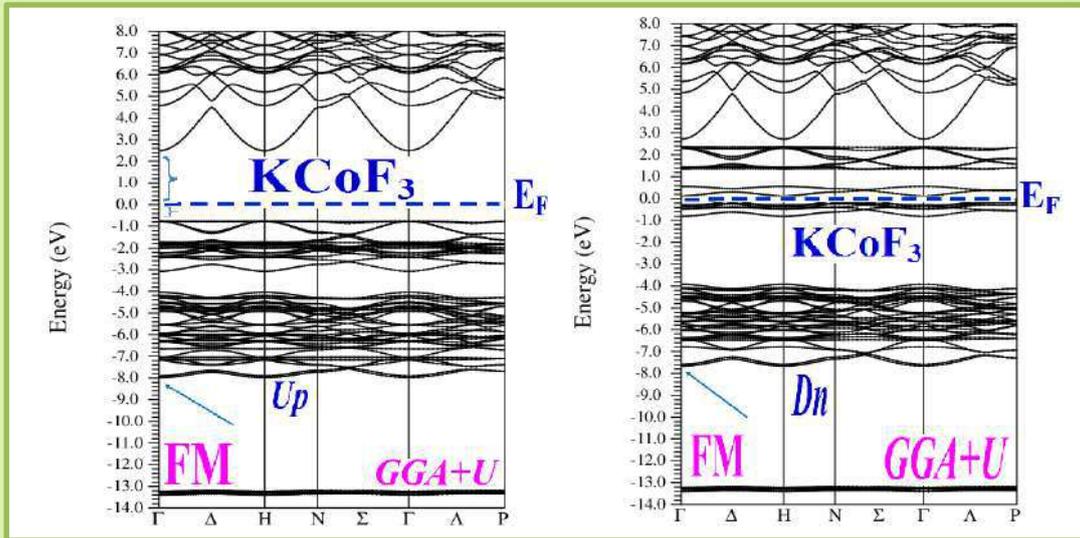


Figure II.54 : Structure de bande du Fluorure KCoF_3 dans la phase hexagonale (4H) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn).

GGA+U



TB-GGA-mBJ

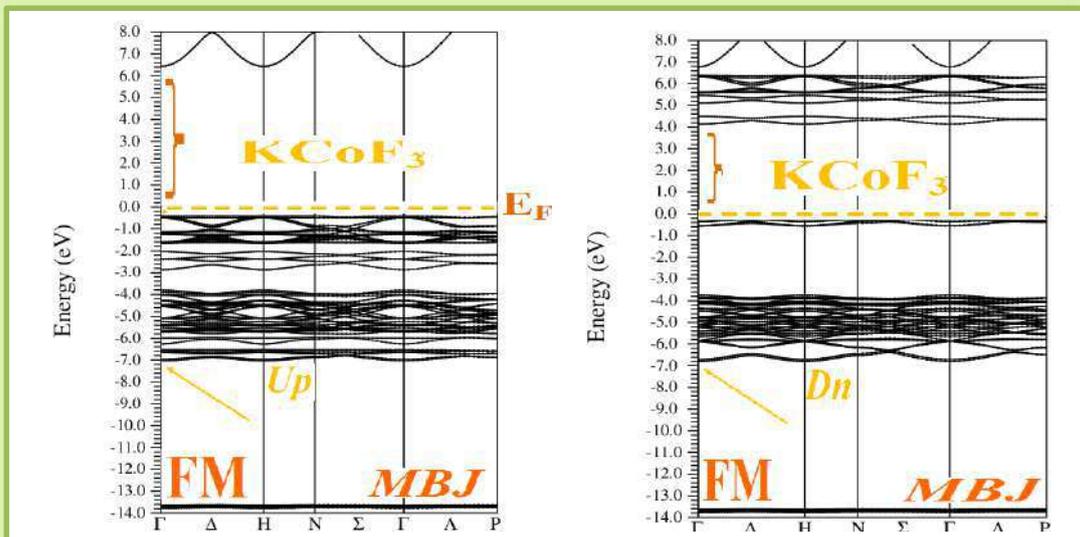
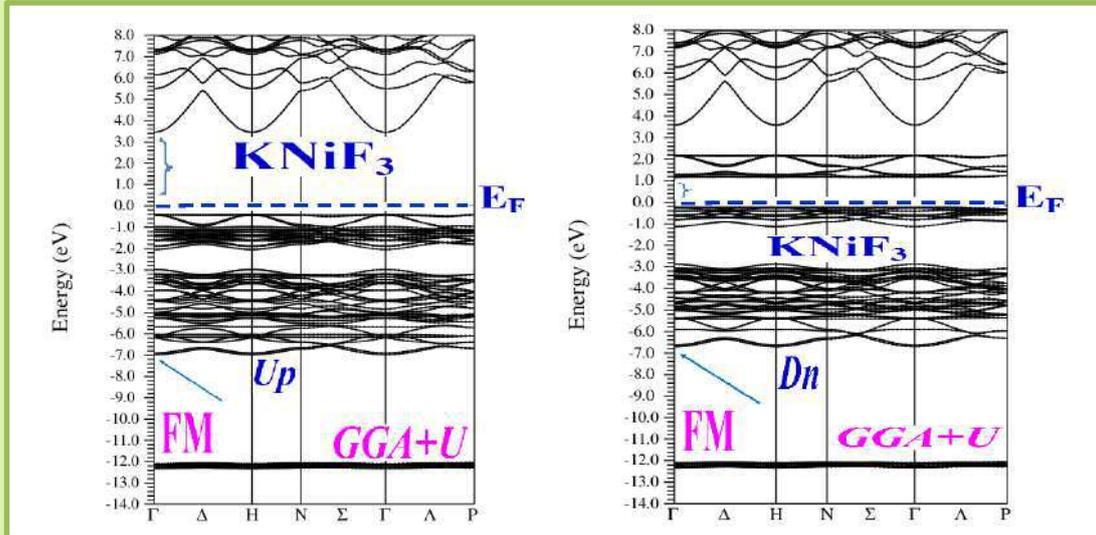


Figure II.55 : Structure de bande du Fluorure KNiF_3 dans la phase hexagonale (4H) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn).

GGA+U



TB-GGA-mBJ

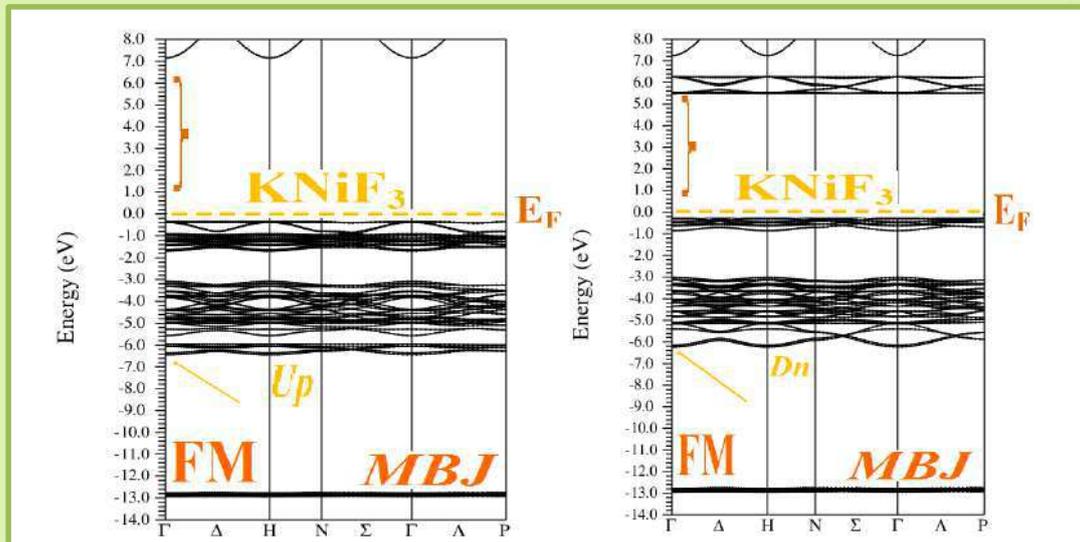
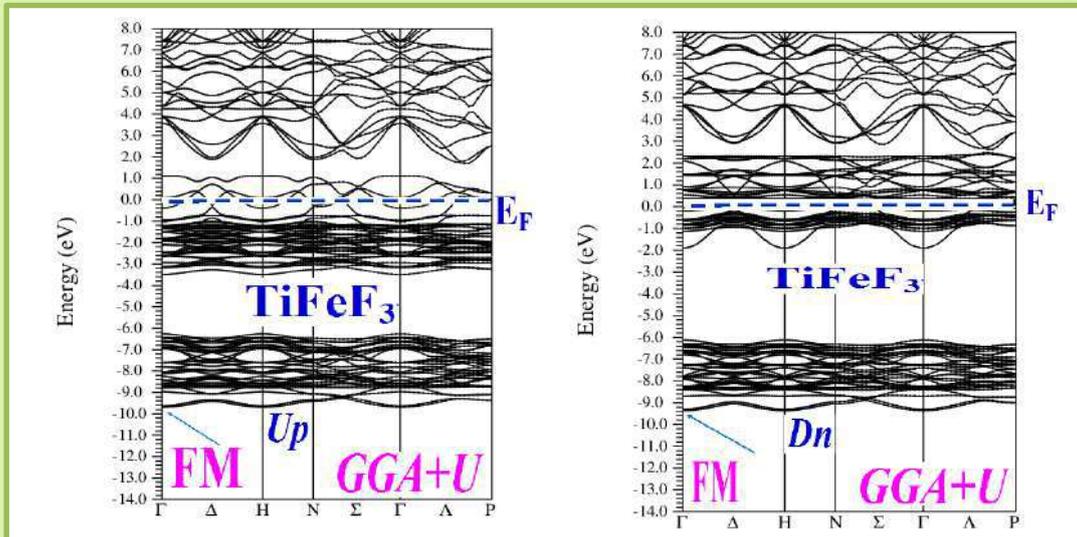


Figure II.56 : Structure de bande du **Fluorure TiFeF₃** dans la phase hexagonale (**4H**) en utilisant la **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (**FM**) pour les deux états (**Spin Up**) et (**Spin Dn**).

GGA+U



TB-GGA-mBJ

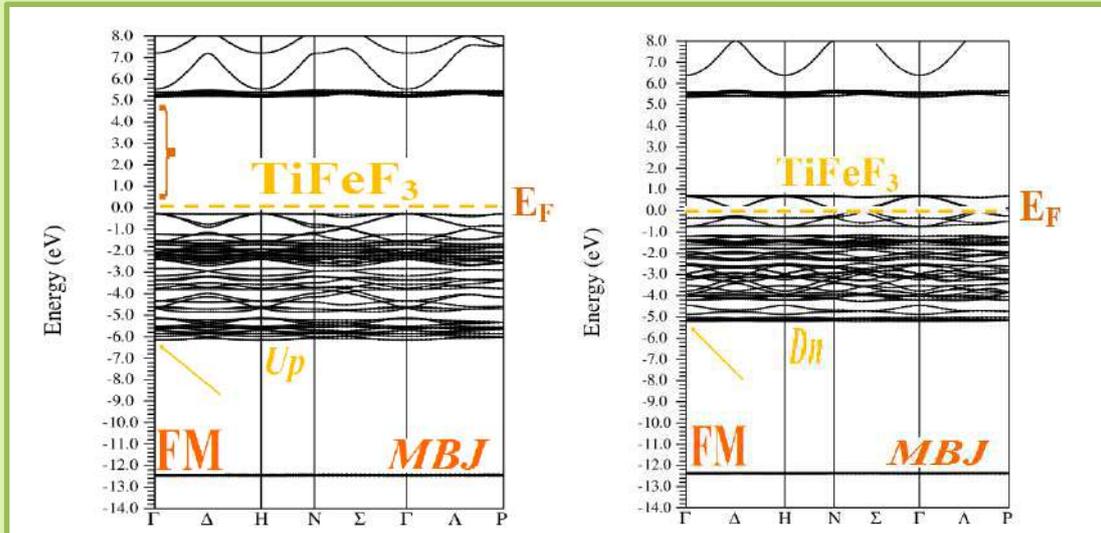
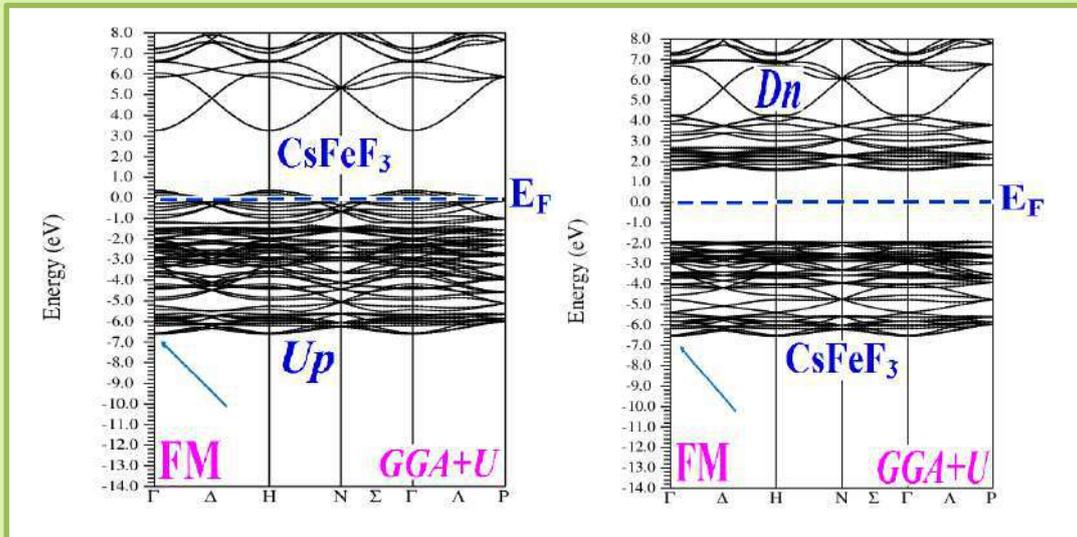


Figure II.57: Structure de bande du Fluorure CsFeF_3 dans la phase orthorhombique (Pnma) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn).

GGA+U



TB-GGA-mBJ

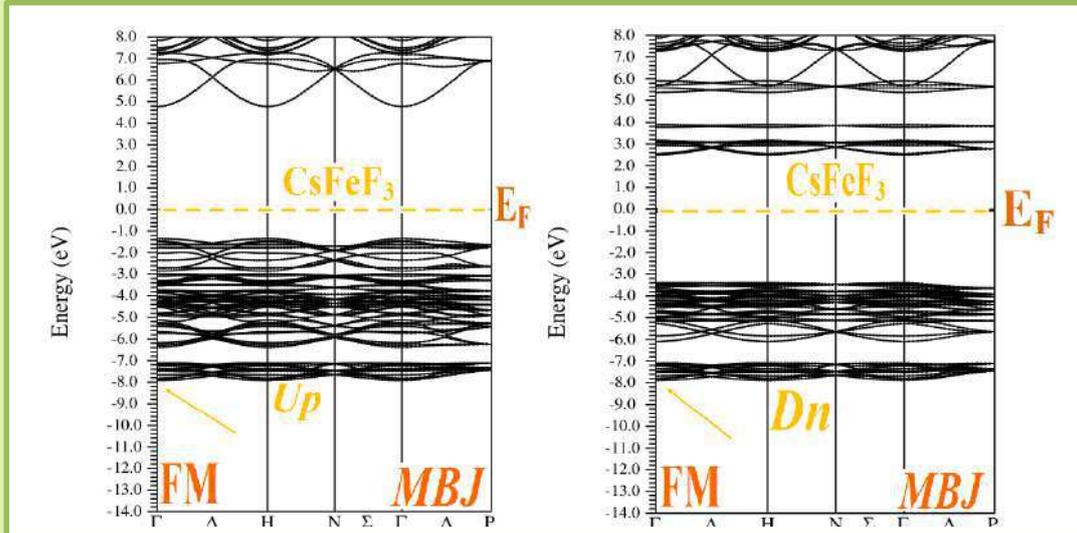
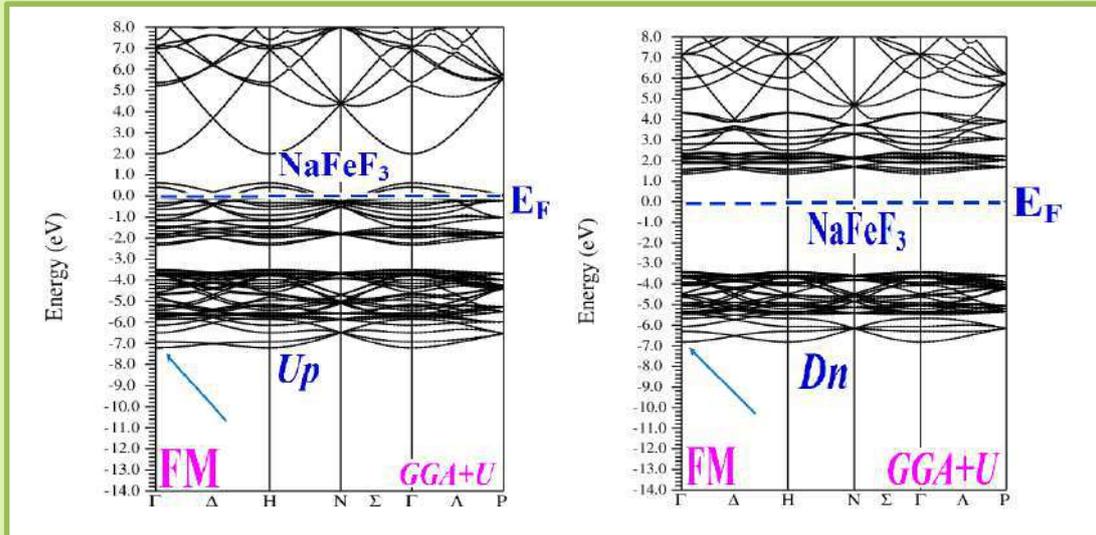


Figure II.58: Structure de bande du Fluorure NaFeF_3 dans la phase orthorhombique (Pnma) en utilisant la **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (**FM**) pour les deux états (**Spin Up**) et (**Spin Dn**).

GGA+U



TB-GGA-mBJ

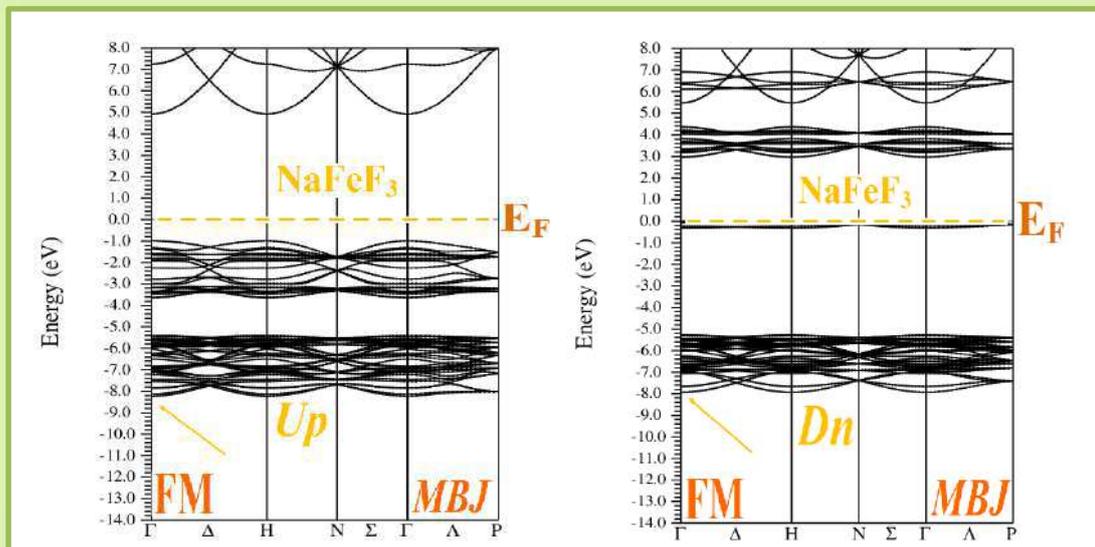
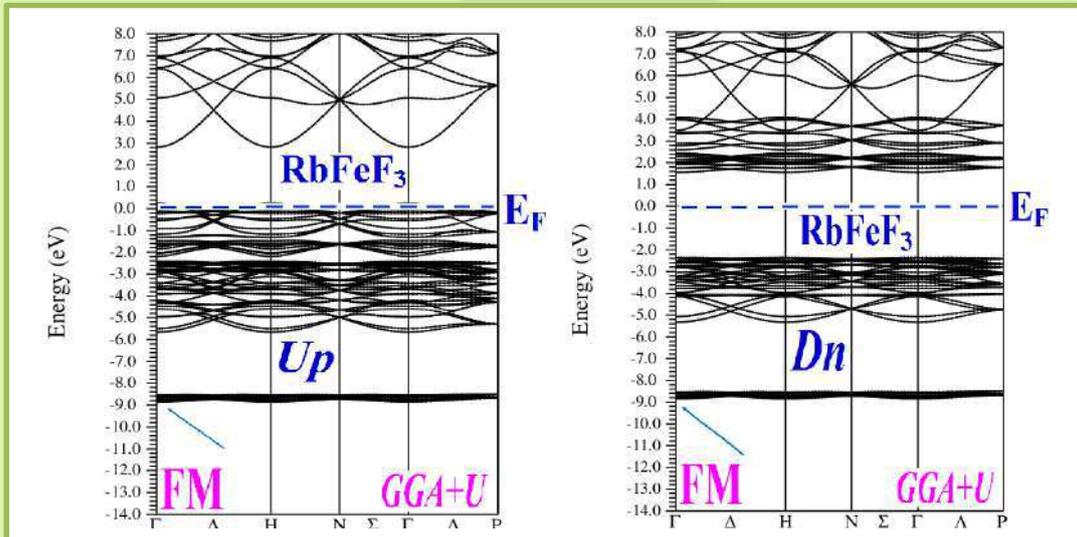


Figure II.59: Structure de bande du Fluorure RbFeF_3 dans la phase orthorhombique (Pnma) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn).

GGA+U



TB-GGA-mBJ

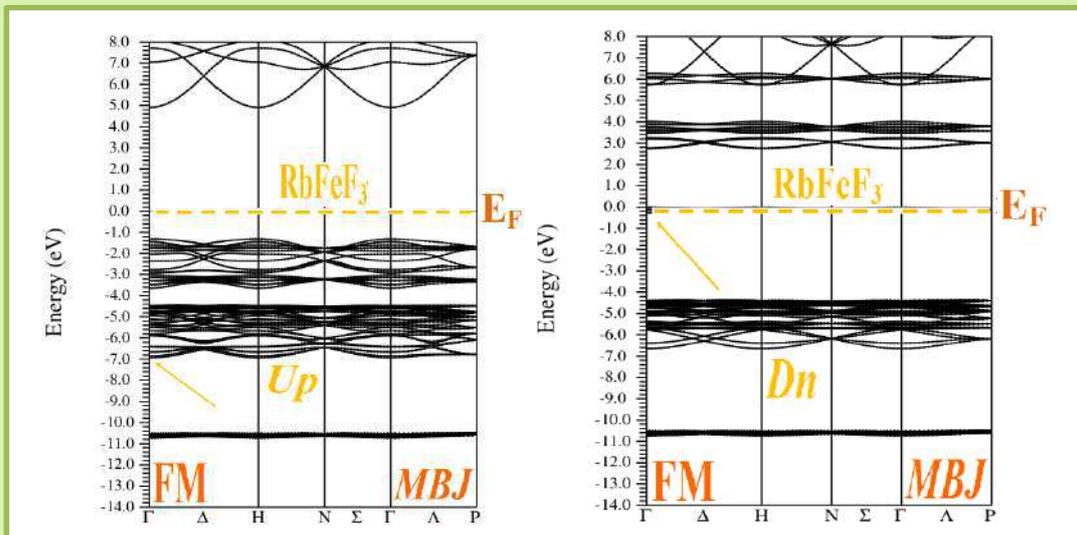
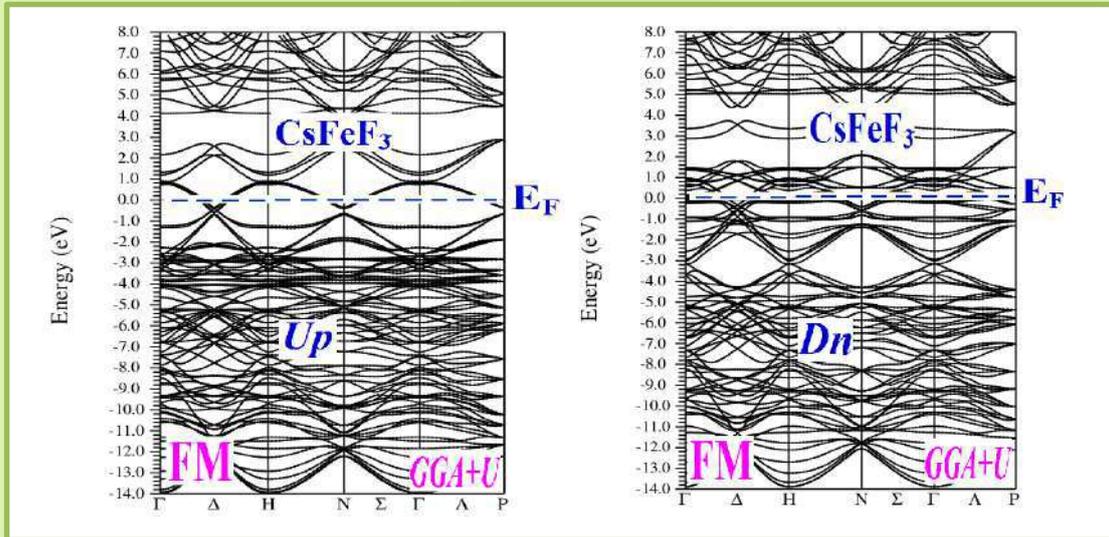


Figure II.60: Structure de bande du Fluorure CsFeF_3 dans la phase orthorhombique (Pbnm) en utilisant la **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (**FM**) pour les deux états (**Spin Up**) et (**Spin Dn**).

GGA+U



TB-GGA-mBJ

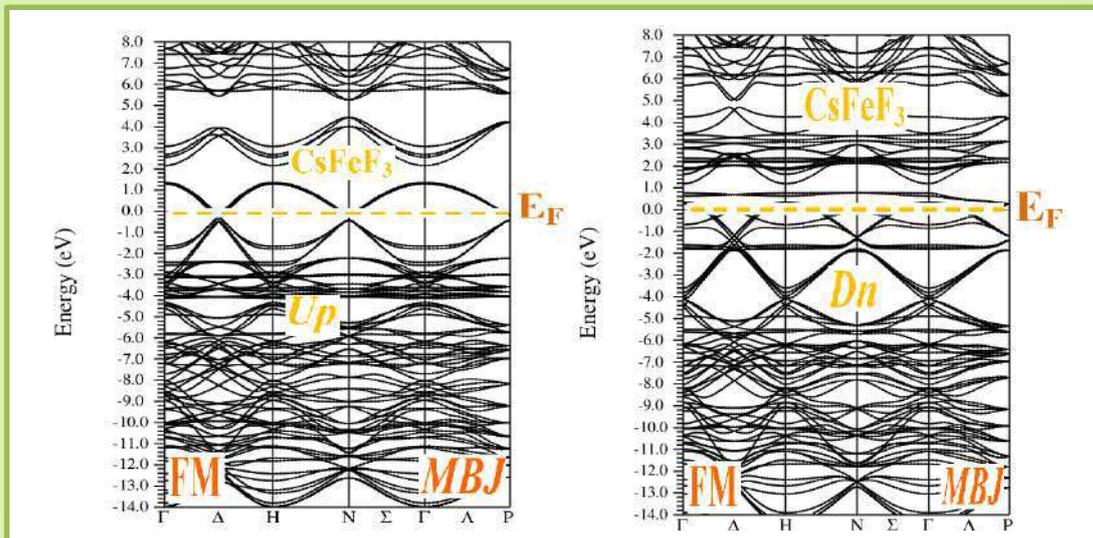
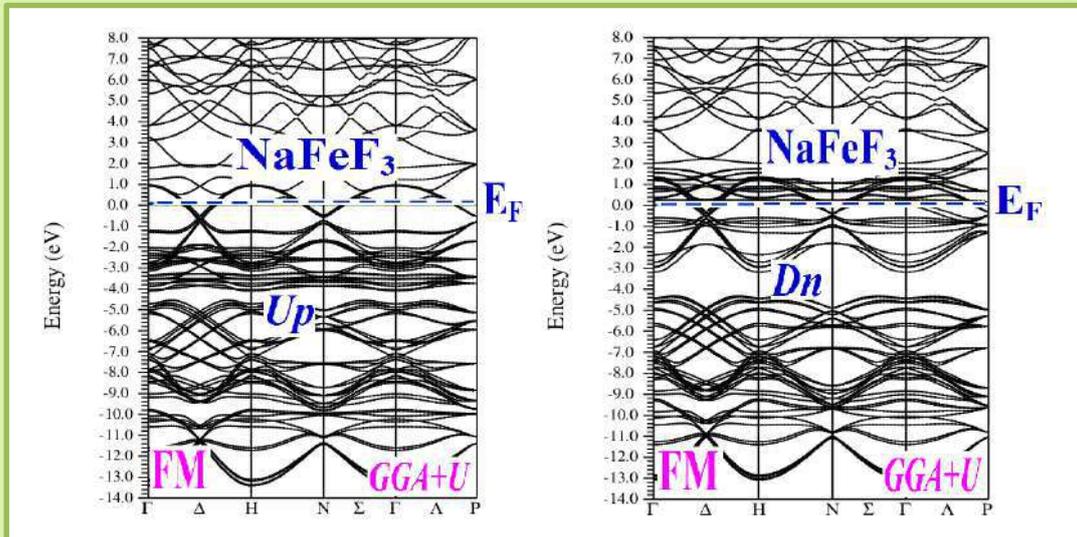


Figure II.61: Structure de bande du Fluorure NaFeF_3 dans la phase orthorhombique (Pbnm) en utilisant la **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (**FM**) pour les deux états (**Spin Up**) et (**Spin Dn**).

GGA+U



TB-GGA-mBJ

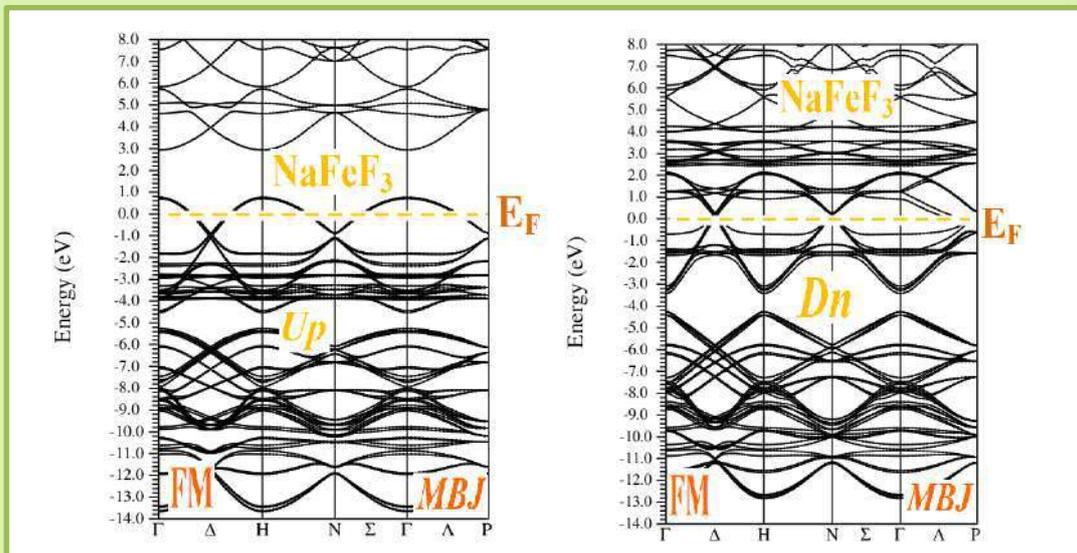
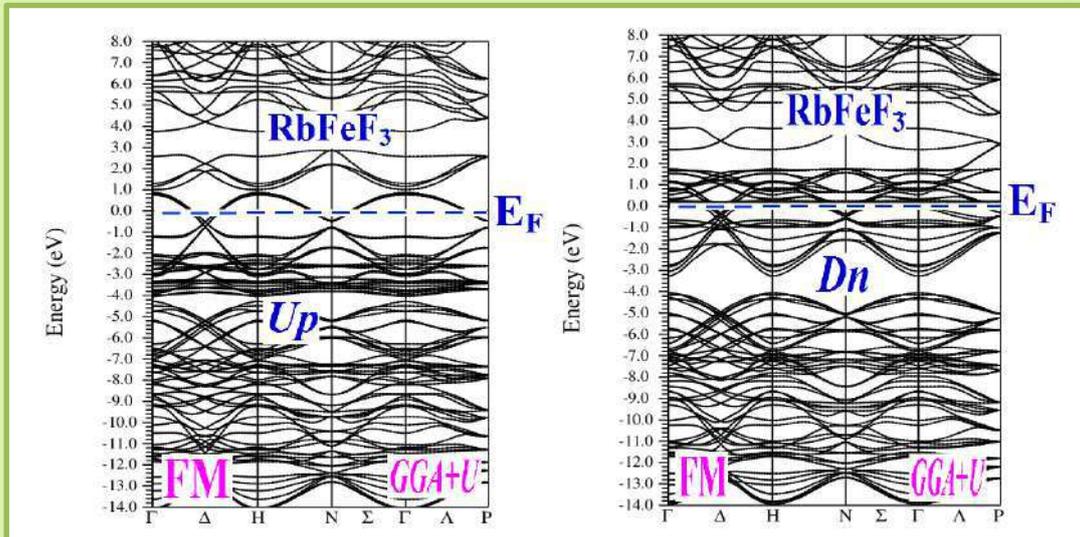
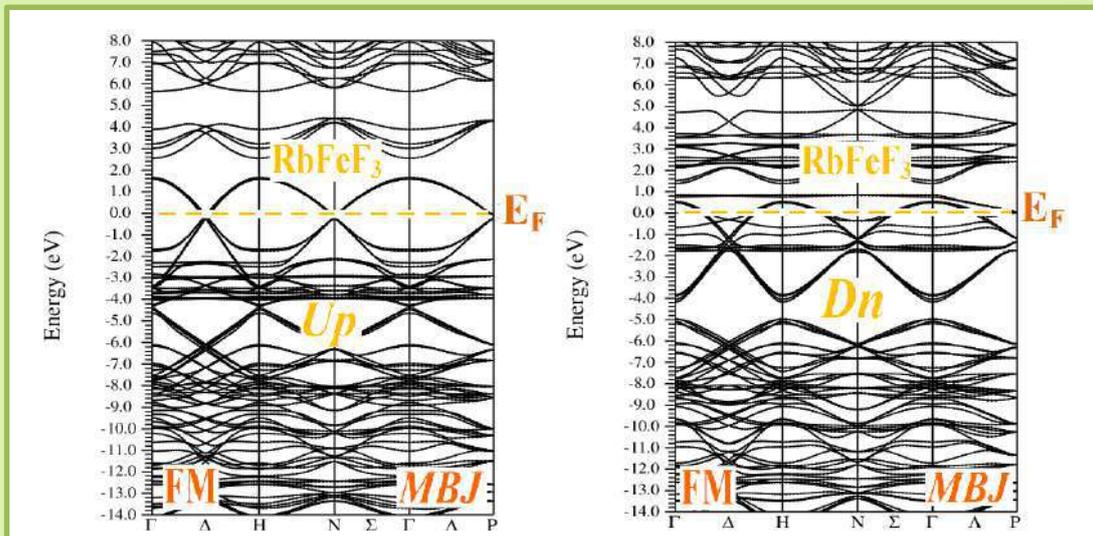


Figure II.62: Structure de bande du Fluorure RbFeF_3 dans la phase orthorhombique (Pbnm) en utilisant la GGA+U et TB-GGA-mBJ approches respectivement pour la configuration Ferromagnétique (FM) pour les deux états (Spin Up) et (Spin Dn).

GGA+U



TB-GGA-mBJ



Dans cette partie, nous avons aussi étudié différentes structures cristallines (Cubique (**Pm-3m**), Hexagonal-4H (**P63/mmc**), Orthorhombique (**Pnma**), et Orthorhombique (**Pbnm**)) en prenant en considération deux configurations magnétiques (**NF**, et **FM**) pour les matériaux **Fluorures** choisis dans cette thèse. Nous avons utilisé les deux approximations la **LDA**, et la **GGA** pour tracer les structures de bandes des configurations Non-ferromagnétique (**NF**). Tandis que pour tracer les structures de bandes des configurations Ferromagnétique (**FM**), nous avons utilisé cinq approximations différentes la **L(S)DA**, **L(S)DA+U**, la **GGA** la **GGA+U**, et **TB-GGA-mBJ** dans le but de prendre en considération les effets d'échange et de corrélation d'un côté, et de l'autre de montrer quelle est l'approximation la plus fiable qui peut nous permettre de bon résultats.

La différence entre les approximations choisies est claire. On remarque bien que la **GGA** illustre les niveaux énergétiques beaucoup meilleur que la **LDA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**). D'après les figures (**II.36**, **II.37**, **II.38**, **II.39**, **II.40**, **II.41**, **II.42**, et **II.43**) qui représentent respectivement les structures de bande des **Fluorures** (**CsFeF₃**, **NaFeF₃**, **RbFeF₃**, **KFeF₃**, **KCoF₃**, **KNiF₃**, **TiFeF₃**, et **TlFeF₃**) pour la structure Cubique (**Pm-3m**), on remarque le caractère isolant est un facteur commun entre les **Fluorures** **CsFeF₃**, **NaFeF₃**, **RbFeF₃**. Tandis que les autres **Fluorures** **KFeF₃**, **KCoF₃**, **KNiF₃**, **TiFeF₃**, et **TlFeF₃** ont tendance à être métalliques avec des petites différences du gap qui varie selon le **Fuorure** en question.

Les figures (**II.42**, **II.43**, **II.44**, **II.45**, **II.46**, **II.47**, **II.48**, et **II.49**) illustrent les structures de bandes pour la structure cristalline cubique (**Pm-3m**) pour la configuration Ferromagnétique (**FM**) des états **Spin Up** et **Spin Dn** respectivement pour les **Fluoro-pérovskites** (**CsFeF₃**, **NaFeF₃**, **RbFeF₃**, **KFeF₃**, **KCoF₃**, **KNiF₃**, **TiFeF₃**, et **TlFeF₃**) en introduisant cinq approximations différentes la **L(S)DA**, **L(S)DA+U**, la **GGA** la **GGA+U**, et **TB-GGA-mBJ**. D'après ces figures on remarque les valeurs du gap sont croissantes selon l'ordre suivant $\text{gap (L(S)DA)} < \text{gap (GGA)} < \text{gap (L(S)DA+U)} < \text{gap (GGA+U)} < \text{gap (TB-GGA-mBJ)}$ pour les deux états **Spin Up** et **Spin Dn**. Le caractère isolant a été souligné par tous les **Fuorures** étudiés, mais toujours on remarque l'approximation **GGA+U** illustre bien les niveaux énergétique, et évalue le gap d'une manière exacte, mais toujours on retrouve que l'approximation **TB-GGA-mBJ** élargit encore plus les niveaux énergétiques de telle sorte que le gap devient encore plus grand et le caractère des fois semi-conducteur devient purement isolant. On note aussi qu'une différence remarquable existe entre les niveaux énergétiques des états **Spin Up** et celles des états **Spin Dn**, le gap retrouvé dans les états **Spin Up** est beaucoup plus important que celui qui se trouve dans les états **Spin Dn**.

D'après les figures (**II.50**, **II.51**, **II.52**, **II.53**, **II.54**, **II.55**, et **II.56**) qui représentent respectivement les structures de bande des **Fuorures** (**CsFeF₃**, **NaFeF₃**, **RbFeF₃**, **KFeF₃**, **KCoF₃**, **KNiF₃**, et **TlFeF₃**) pour la structure Hexagonale-4H (**P63/mmc**), en utilisant les deux approximations **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** respectivement on remarque le caractère isolant est dominant, car tous les matériaux **Fuorures** étudiés pour cette structure ont illustré un caractère isolant avec des gaps importants dans les états **Spin Up** par rapport aux états **Spin Dn**. Nous remarquons que la **GGA+U** a bien évalué les gaps mais toujours la **TB-GGA-mBJ** révèle des gaps beaucoup plus importants, car elle élargit la bande interdite en faisant l'apparition d'un gap trop large.

D'après les figures (**II.57**, **II.58**, et **II.59**) qui représentent respectivement les structures de bande des **Fuorures** (**CsFeF₃**, **NaFeF₃**, et **RbFeF₃**) pour la structure Orthorhombique (**Pnma**), en utilisant les deux approximations **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** respectivement on remarque l'existence du caractère isolant beaucoup plus important dans les états **Spin Up** par

rapport aux états **Spin D_n** . Nous remarquons là aussi que la **GGA+U** a bien évalué les gaps mais toujours la **TB-GGA-mBJ** révèle des gaps encore plus grands, car elle élargit toujours la bande interdite encore plus en faisant apparaître un gap trop large.

D'après les figures (**II.60**, **II.61**, et **II.62**) qui représentent respectivement les structures de bande des **Fuorures** (**CsFeF₃**, **NaFeF₃**, et **RbFeF₃**) pour la structure Orthorhombique (**Pbnm**), en utilisant les deux approximations **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** respectivement on retrouve toujours le caractère métallique qui est dominant.

II.3.2.1. Les densités d'état:

➤ **La structure Cubique (Pm-3m) :**

Figure.II.63 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite CsFeF_3 non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-Mbj.

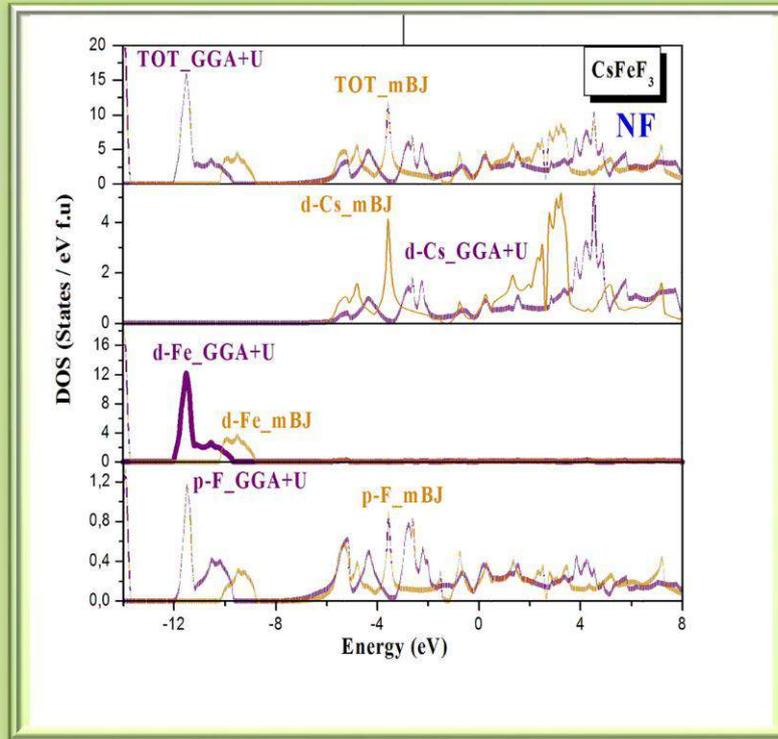


Figure. II.64 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite NaFeF_3 non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ.

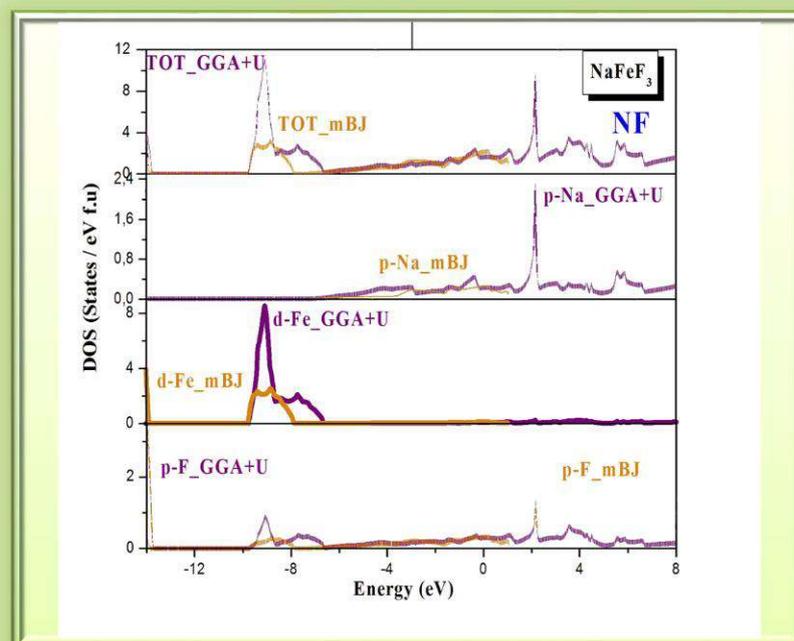


Figure. II.65 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite RbFeF_3 non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-Mbj.

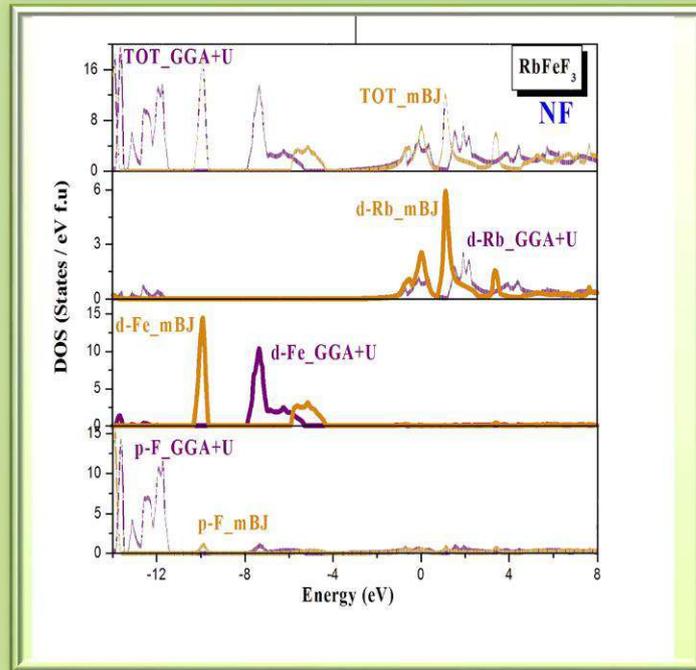


Figure. II.66: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KFeF_3 non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-Mbj.

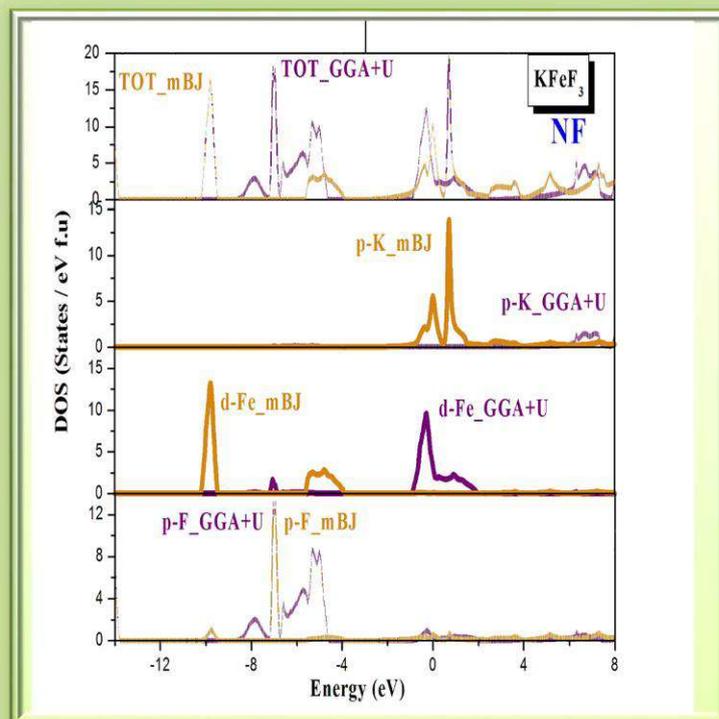


Figure. II.67 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KNiF_3 non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-Mbj.

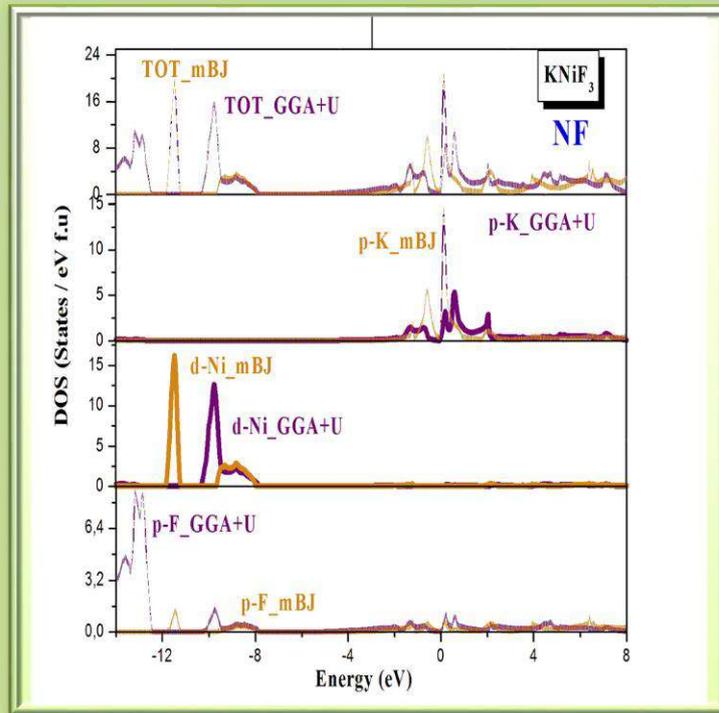


Figure. II.68: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KCoF_3 non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ.

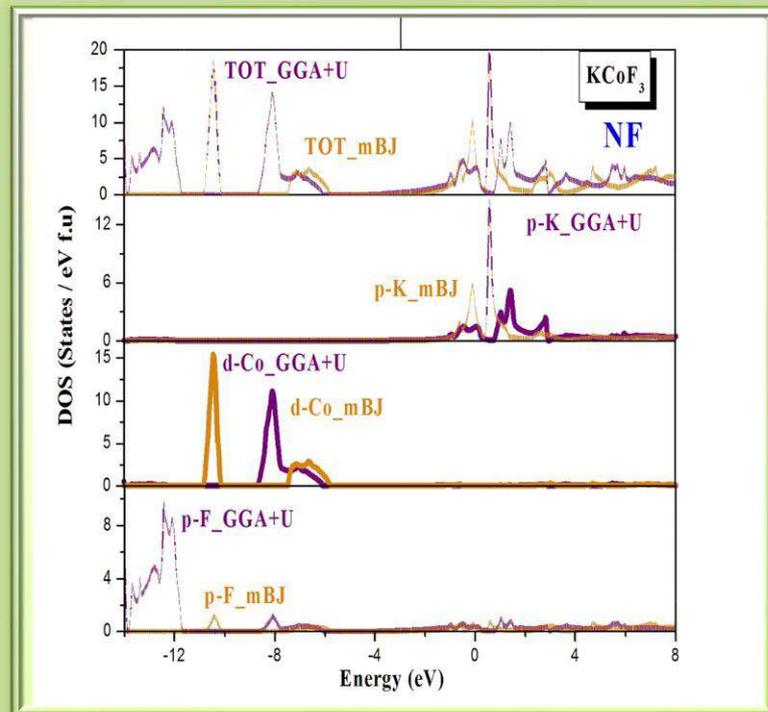


Figure. II.69 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite TiFeF_3 non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ.

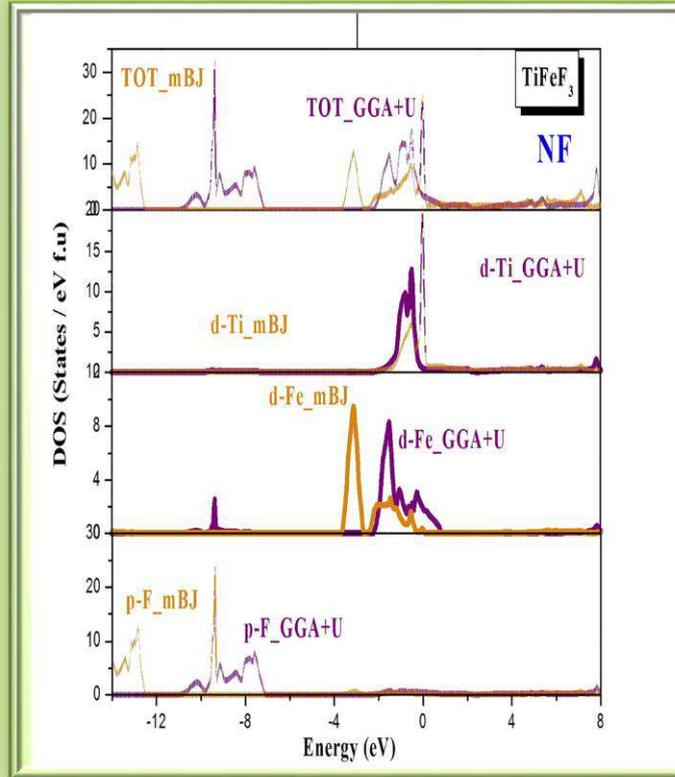


Figure. II.70 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite TlFeF_3 non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-Mbj.

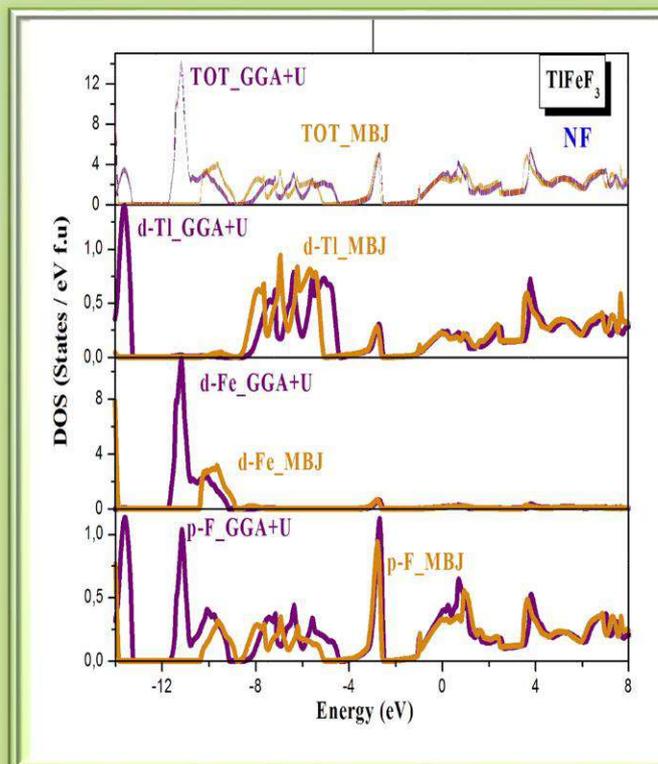


Figure. II.71: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite CsFeF₃ Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn

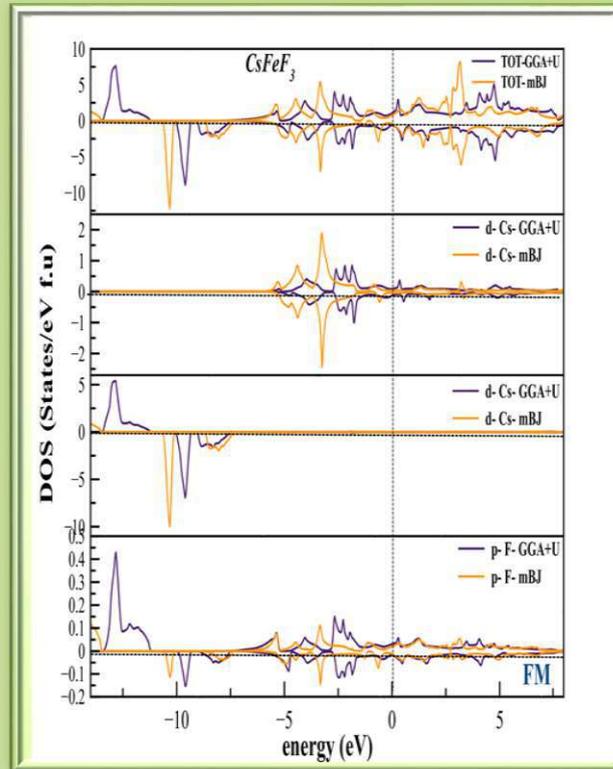


Figure. II.72: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite NaFeF₃ Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn

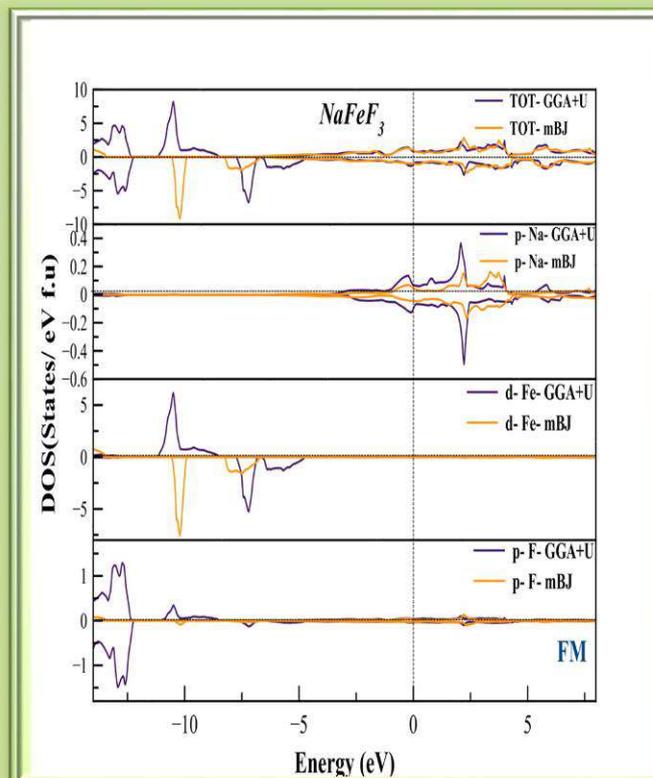


Figure. II.73: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite $RbFeF_3$ Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn

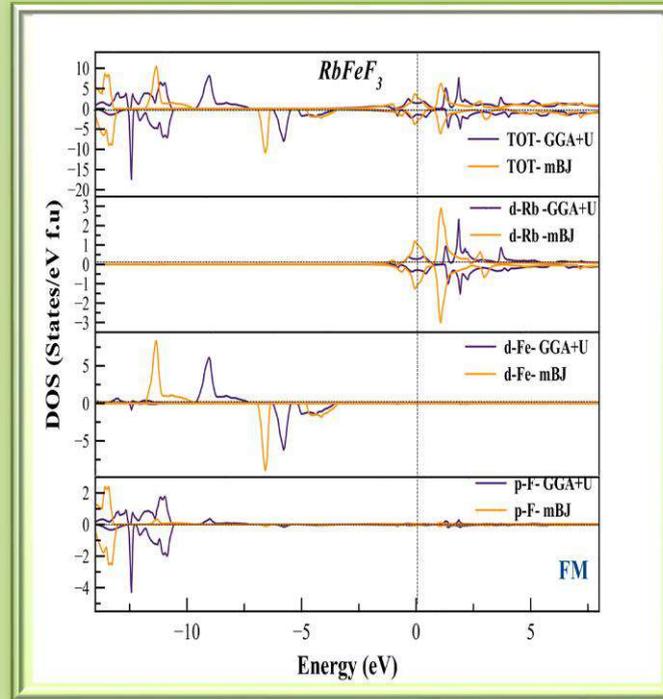


Figure. II.74: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite $KFeF_3$ Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn

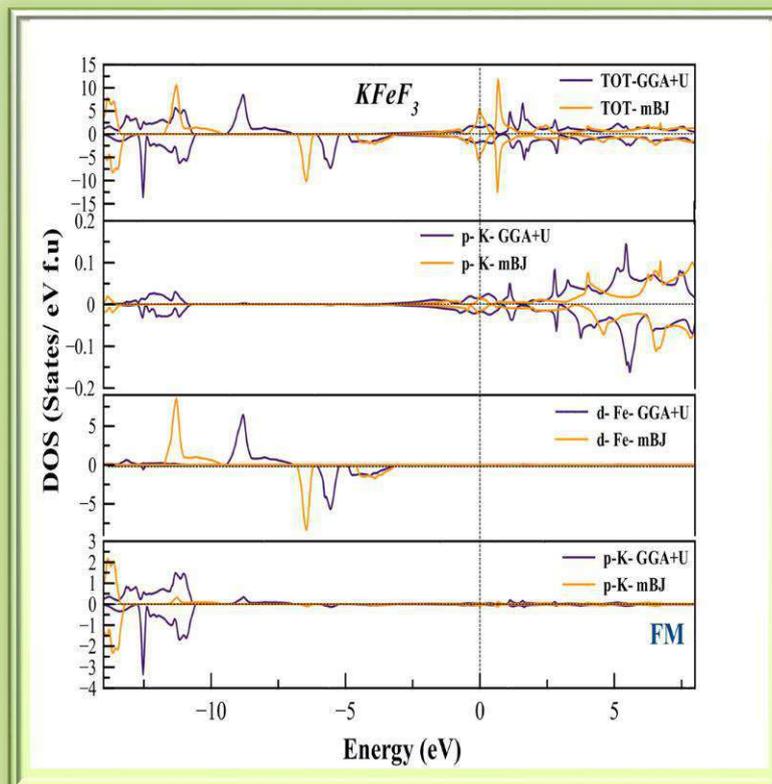


Figure. II.75: Densité d'état DOS du Fluoro-pérovskite KNiF_3 Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn

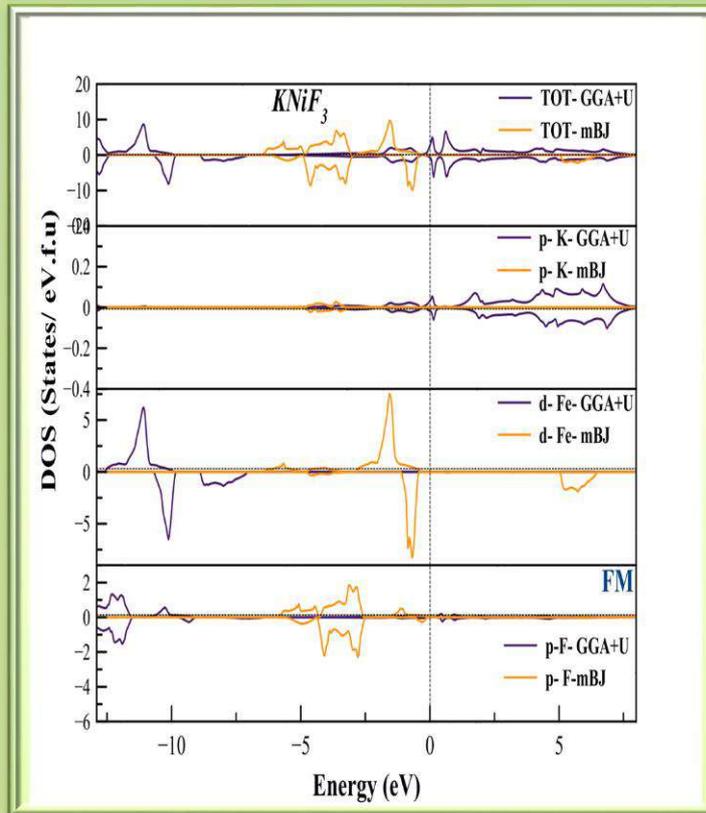


Figure. II.76: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KCoF_3 Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn

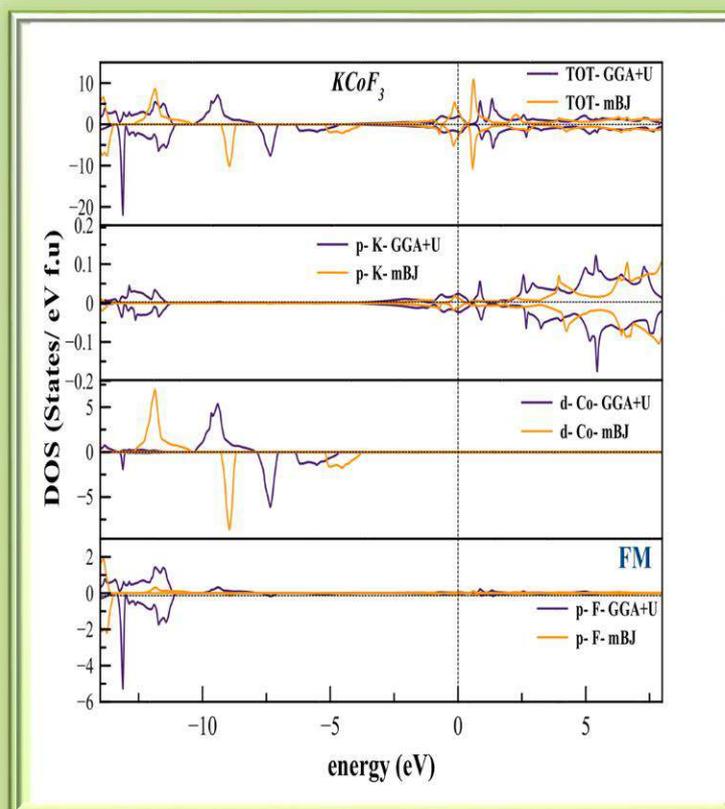


Figure. II.77: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite TiFeF_3 Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn

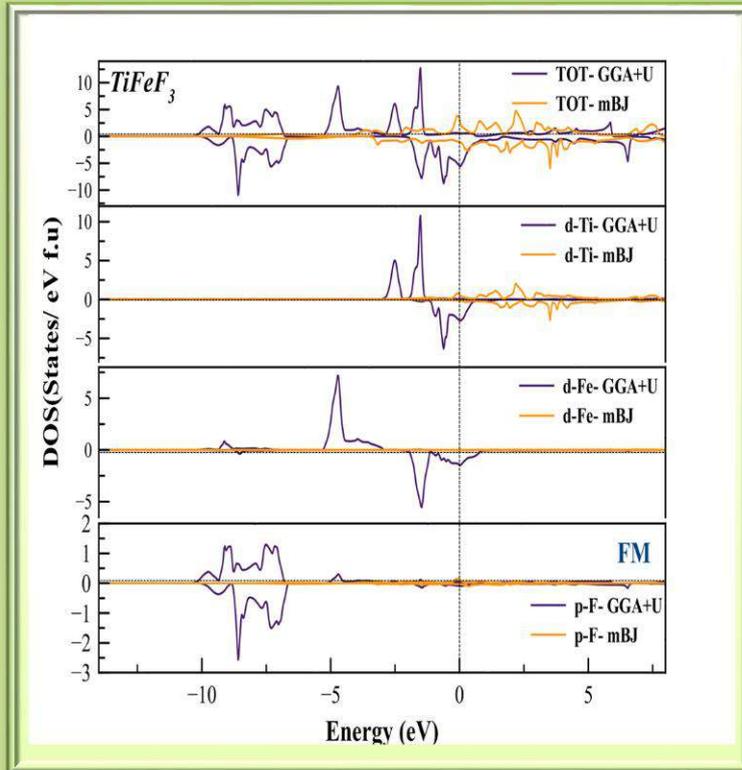
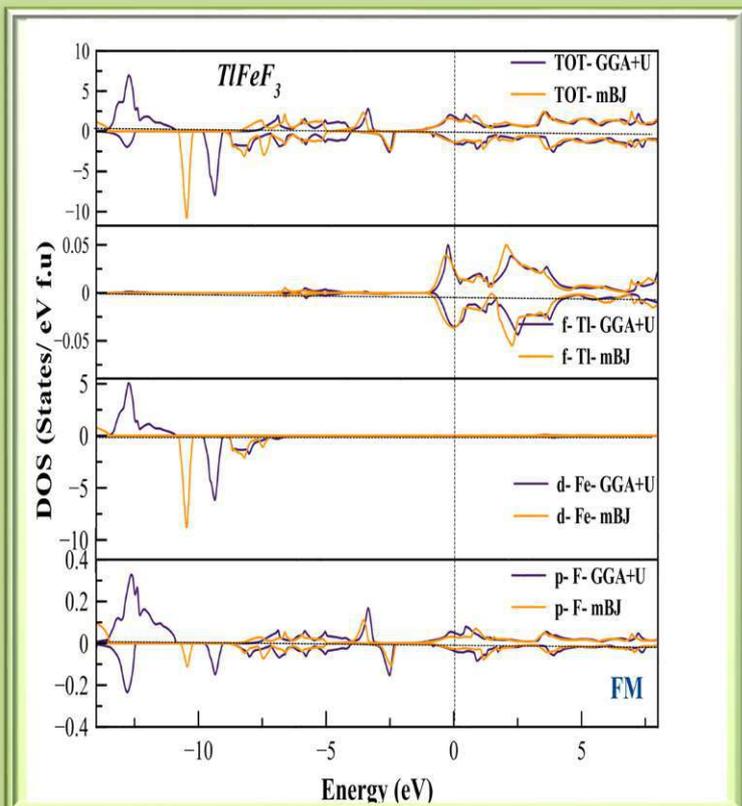


Figure. II.78: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite TiFeF_3 Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les états Spin Up et Spin Dn



➤ La structure Hexagonale 4H (P63/mmc) :

Figure. II.79 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite CsFeF₃ non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ

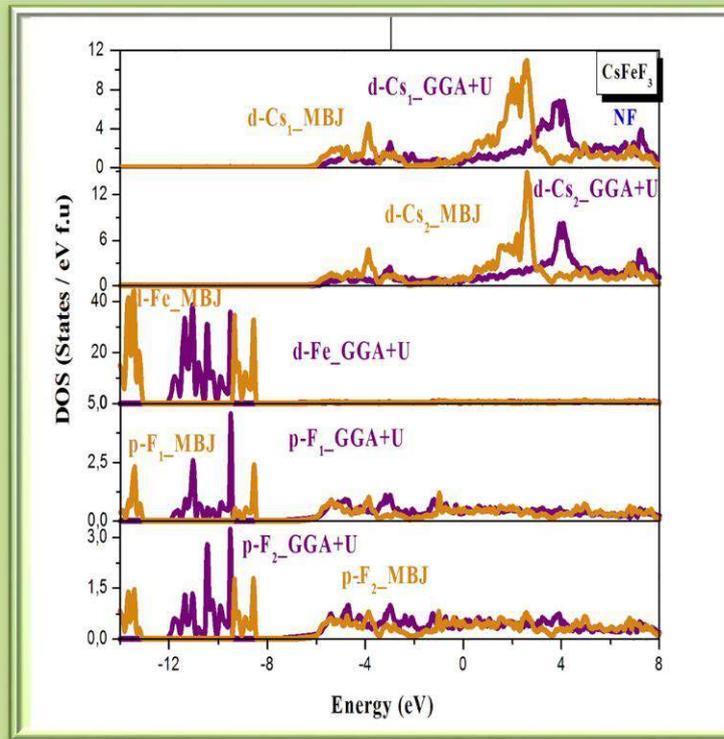


Figure. II.80 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite NaFeF₃ non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ

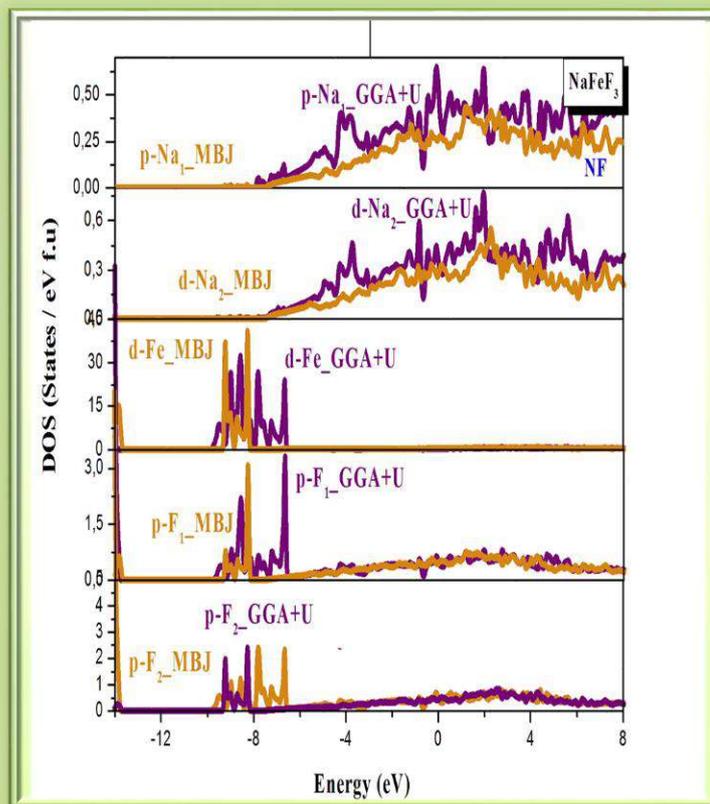


Figure. II.81 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite RbFeF_3 non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ

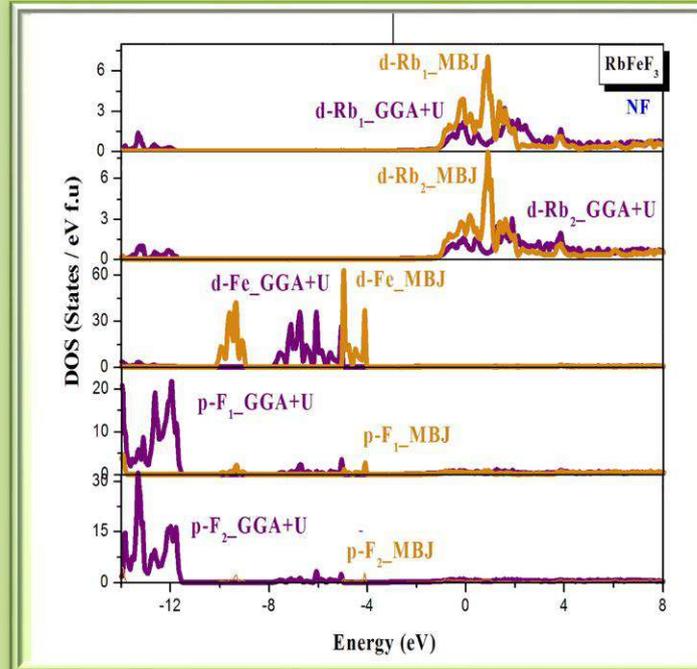


Figure. II.82 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KFeF_3 non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ

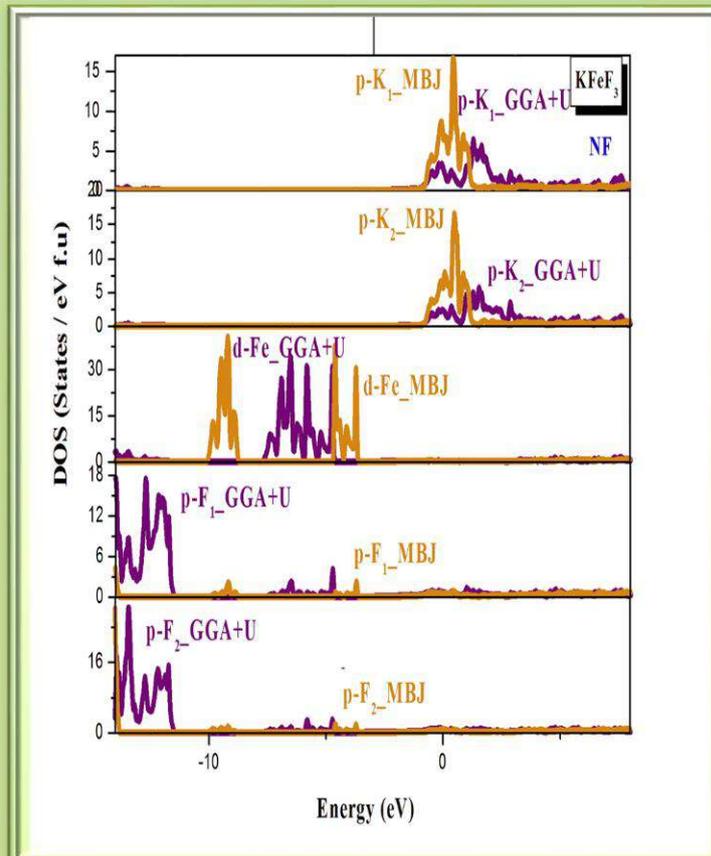


Figure. II.83 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KCoF_3 non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ

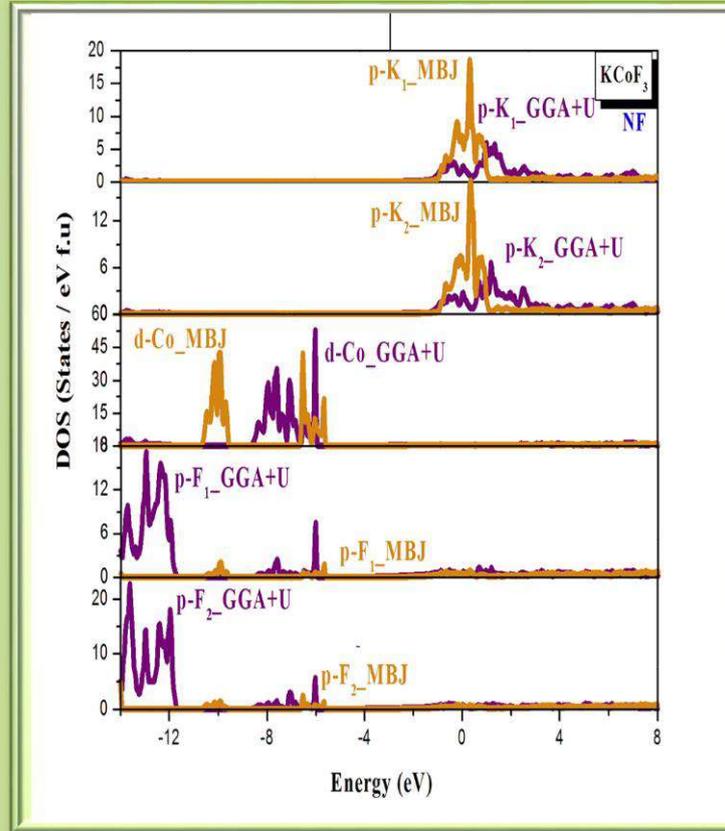


Figure. II.84 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite KNiF_3 non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ

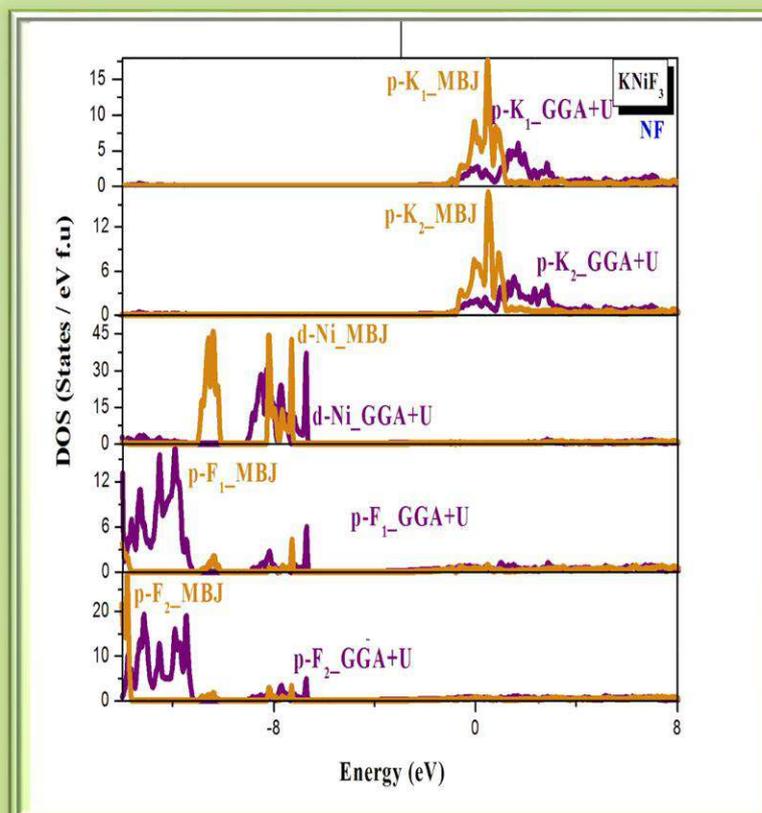


Figure. II.85 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite TiFeF_3 non-ferromagnétique (NF) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ

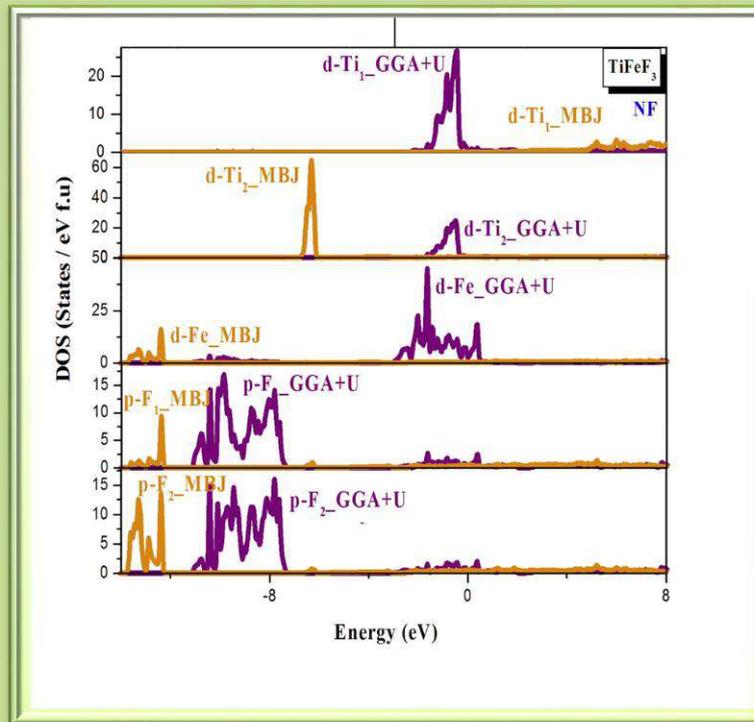


Figure. II.86: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite CsFeF_3 Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn

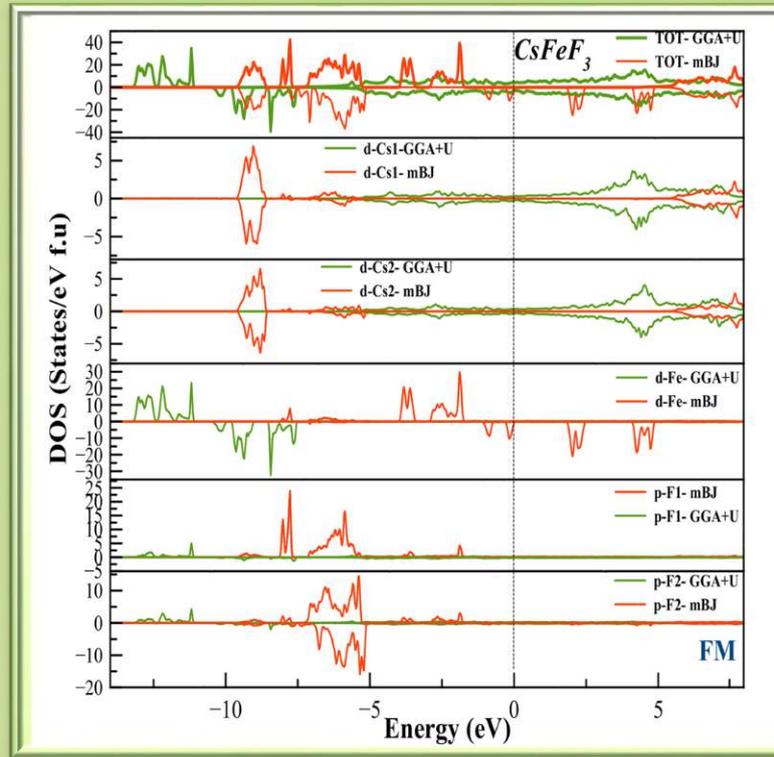


Figure. II.87: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite NaFeF_3 Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn

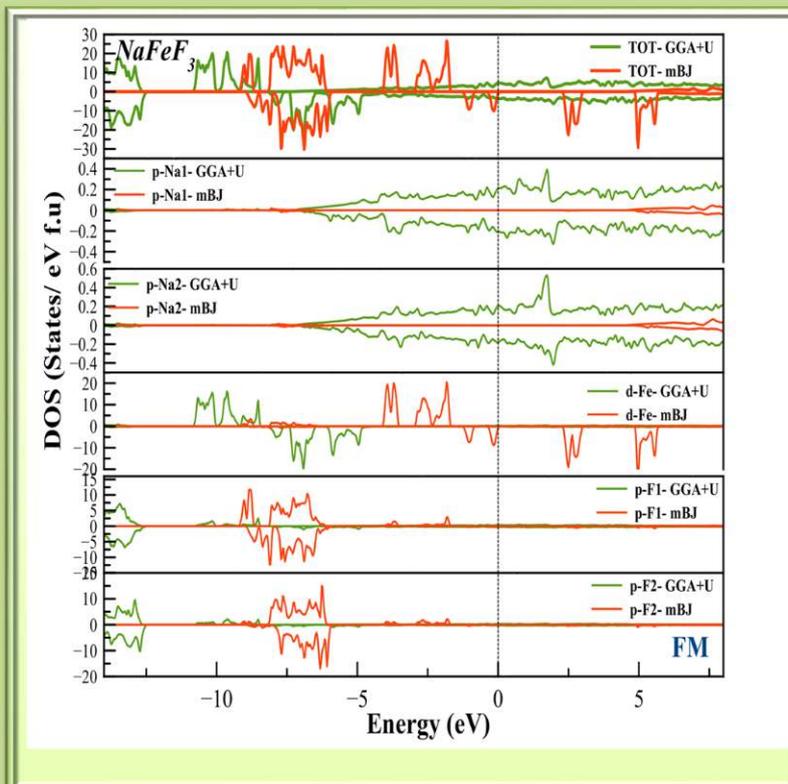


Figure. II.88: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite $RbFeF_3$ Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn

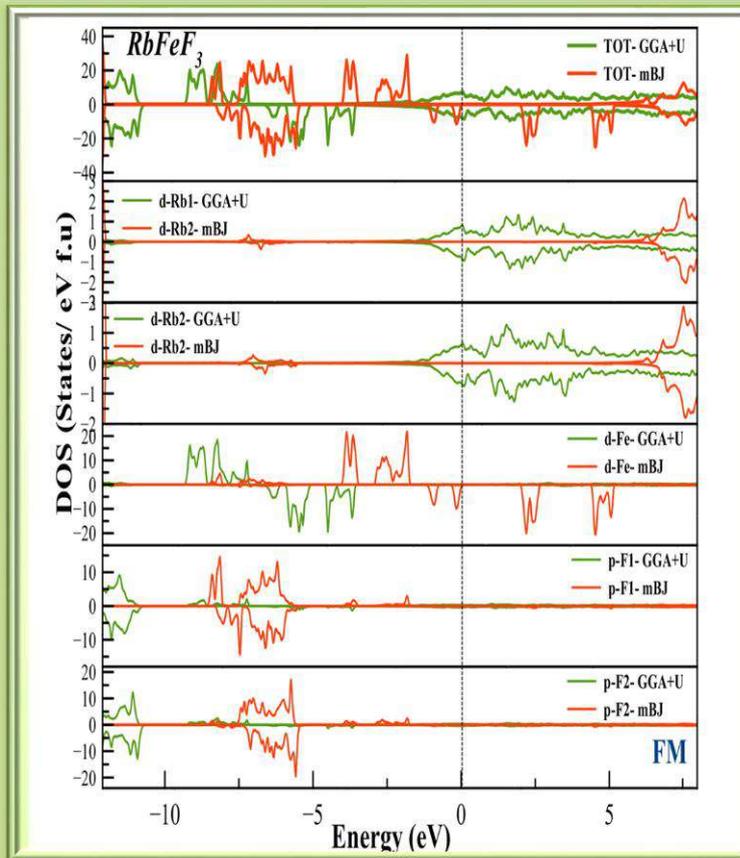


Figure. II.89: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite $KFeF_3$ Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn

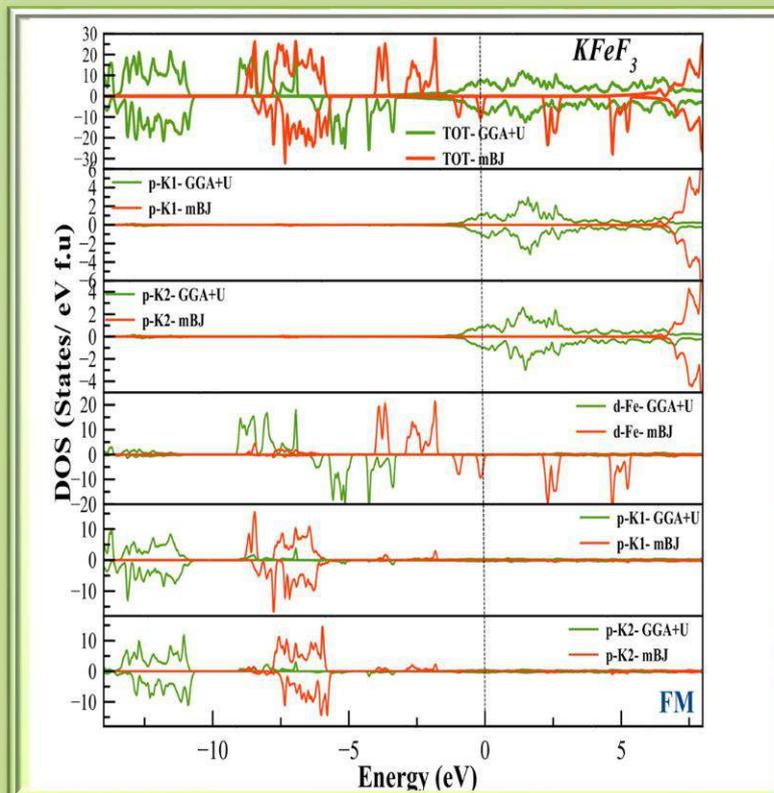


Figure. II.90: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite $KCoF_3$ Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn

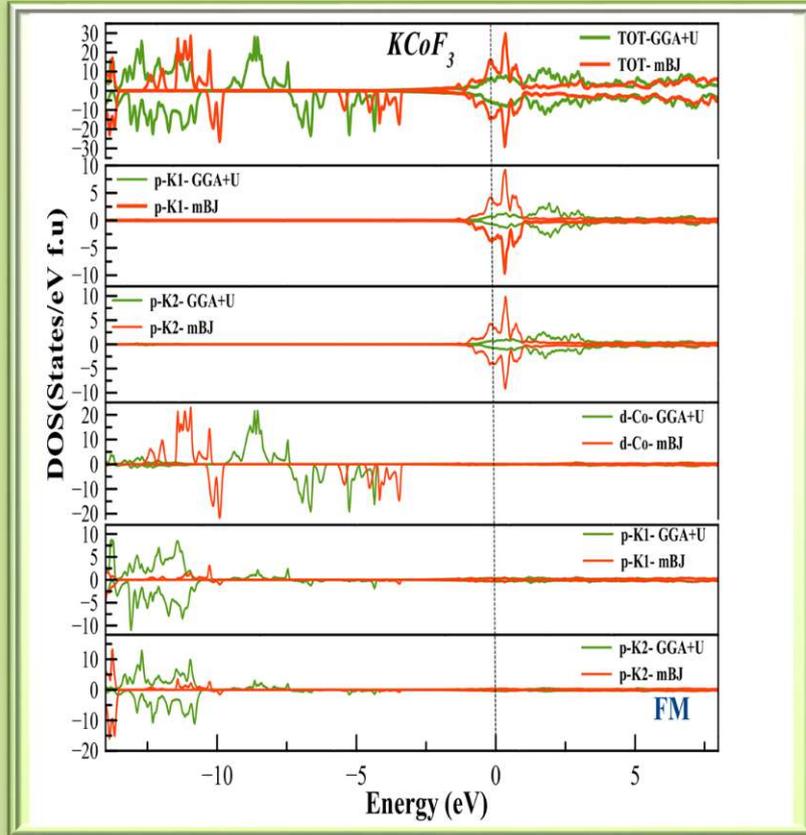


Figure. II.91: Densité d'état DOS du Fluoro-pérovskite $KNiF_3$ Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn

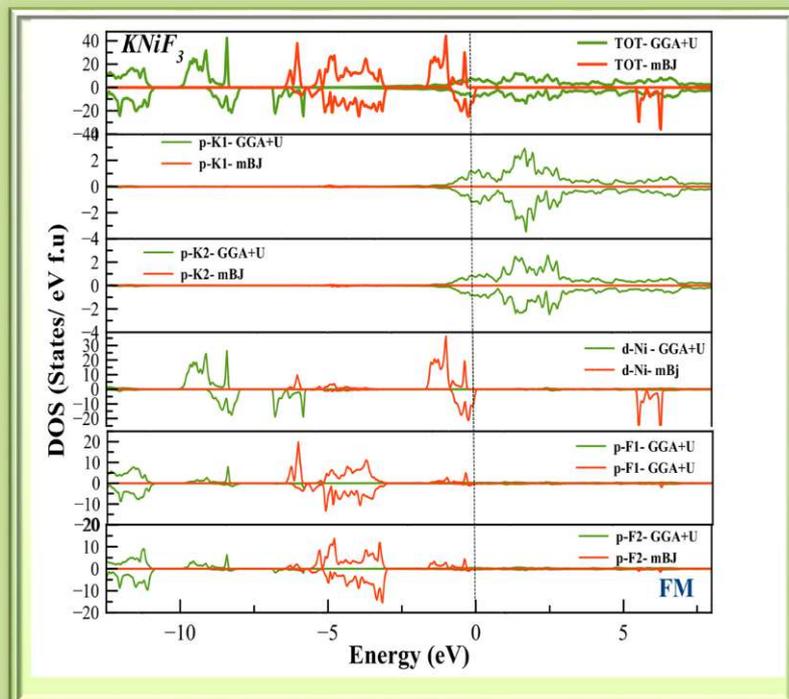
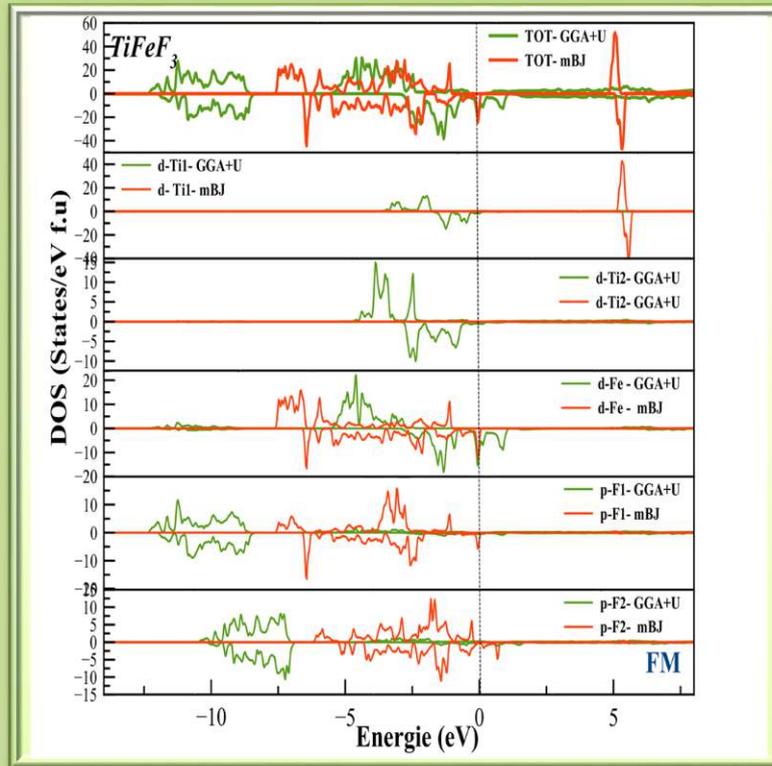


Figure. II.92: Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite TiFeF_3 Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn



➤ **La structure Orthorhombique Pnma**

Figure. II.93 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite CsFeF_3 Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn

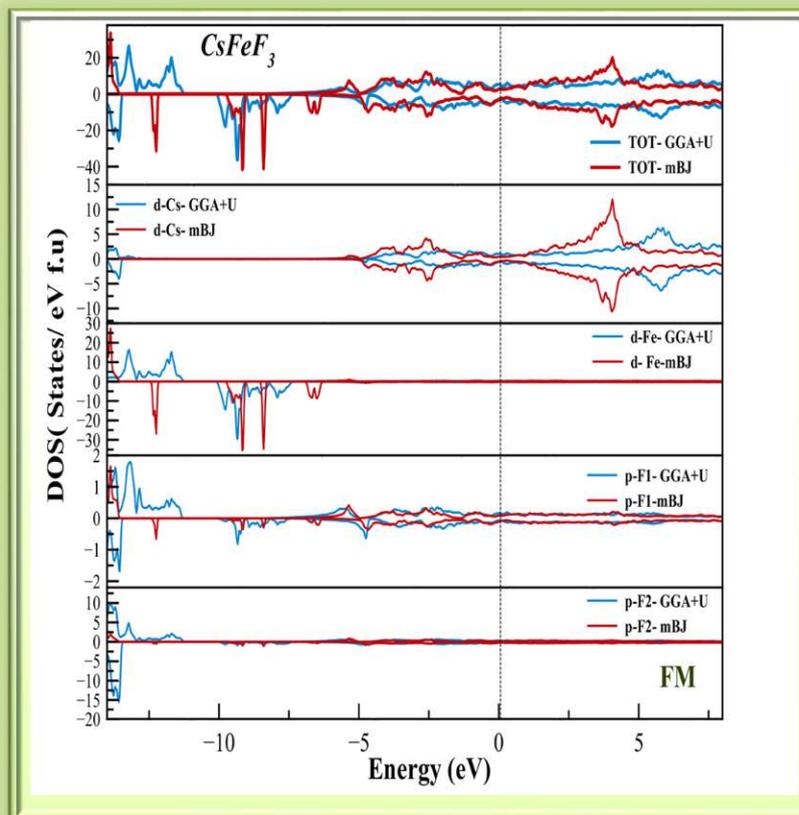


Figure. II.94 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite NaFeF_3 Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn

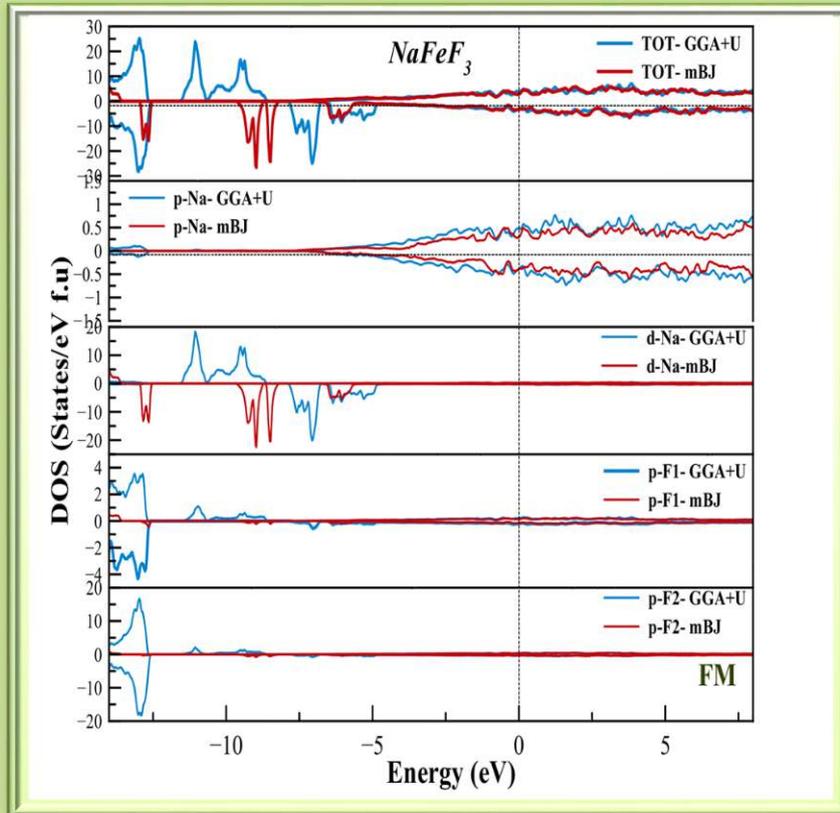
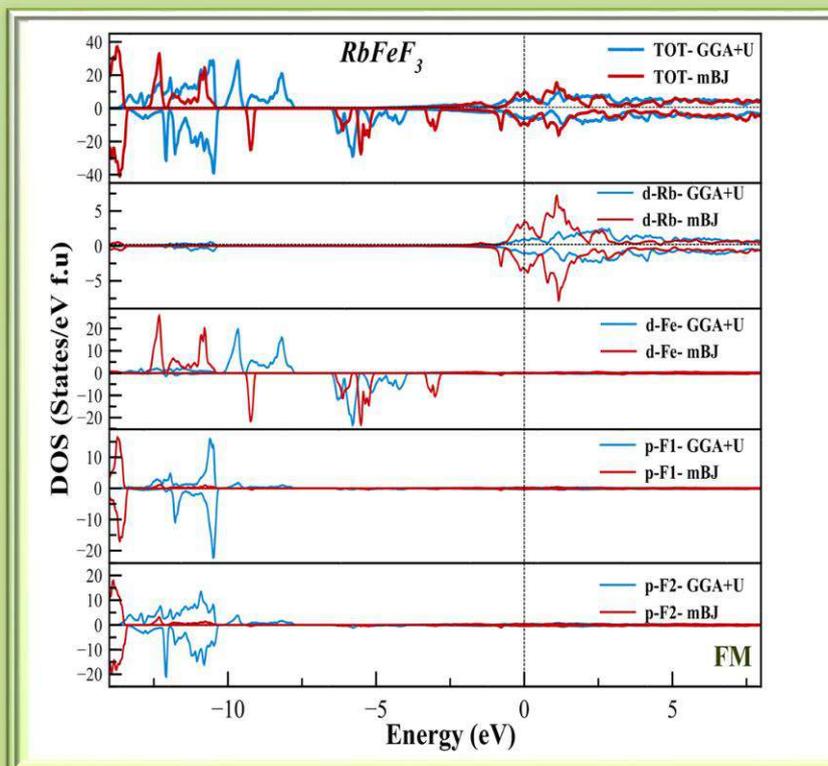


Figure. II.94 : Densité d'état DOS du Fluoro- pérovskite RbFeF_3 Ferromagnétique (FM) en utilisant les deux approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour les deux états Spin Up et Spin Dn



La partie du calcul des densités d'états **Total (TDOS)** et partielles (**PDOS**) est indispensable et complémentaire pour compléter notre compréhension du caractère Electromagnétique de ces **Fluorures** de la forme **ABF₃**. Pour cela nous avons tracé les densités d'états en utilisant seulement les deux approximations (**GGA+U**) et (**TB-GGA-mBj**), car ces deux approches ont montré des résultats meilleurs par rapport à la (**L(S)DA**), (**GGA**) et (**L(S)DA+U**).

Les **figures (II.63, II.64, II.65, II.66, II.67, II.68, II.69, II.70)** illustrent la densité d'état de la structure cubique (**Pm-3m**) pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) pour les Fluorures étudiés dans notre thèse. Les **figures (II.71, II.72, II.73, II.74, II.75, II.76, II.77, II.78)** illustrent la densité d'état de la structure cubique (**Pm-3m**) pour la configuration Ferromagnétique (**FM**). Les **figures (II.86, II.87, II.88, II.89, II.90, II.91, II.92)** illustrent la densité d'état de la structure **4H-Hexagonal (P63/mmc)** pour la configuration Ferromagnétique (**FM**). Les **figures (II.93, II.94, II.95)** illustrent la densité d'état de la structure **Orthorhombique (Pnma)** pour la configuration Ferromagnétique (**FM**).

A partir de ces figures, on remarque que le niveau de Fermi est fixé à l'origine. L'introduction du potentiel U-Hubbard était important en appliquant les bases fondamentales de la **théorie (DFT)** vs à la (**DFT+U**) qui a souligné de très grands progrès.

Nous avons mentionné la différence entre les états **Spin-Up** et **Spin-Dn** en illustrant les figures des structures de bandes, cette remarque est aussi retrouvée dans cette partie pour les deux structures Cubique (**Pm-3m**) et **4H-Hexagonal (P63/mmc)**. On remarque l'approximation (**TB-GGA-Mbj**) élargit le gap dans toutes les figures, chose qui était aussi retrouvée dans les structures de bande. Cet élargissement fait l'exclusivité de cette approximation.

A partir de ces figures, on remarque la contribution élevée des états d, spécialement pour l'atome **B** qui est **Fe**, tandis que la contribution de l'élément **d-F** est presque faible ou négligeable en comparaison avec les deux atomes **A** et **B** du **Fluorure**. La contribution de l'élément **A** est moyenne et dépend essentiellement de la nature de l'élément et sa configuration, elle croit selon ses niveaux énergétiques, où on retrouve la contribution des états **p-A**. Ces remarques ont déjà été mentionné en étudiant la partie magnétique qui a traité les moments magnétiques de chaque **Fluorure** avec attention, nous avons retrouvé d'après les tableaux illustrés dans cette partie que le moment magnétique le plus élevée était donné par l'élément **B** du Fluorure, spécialement le **Fe** qui a fait la grande contribution aux effets du spin

Le but de notre travail, c'est de comprendre le comportement de chaque **Fluorure de la forme ABF₃**, malgré la différence de la configuration électronique de chaque élément qui compose le **Fluorure**, et la diversité des approximations employées dans cette thèse, et de donner une analyse détaillé surtout sur le comportement électromagnétique qui va lui permettre de s'identifier et de se caractériser autant que des bons éléments pour l'application technologique qui ne cesse d'affronter le nouveau et le plus performant. D'après ces résultats obtenus, le **TiFeF₃** malgré qu'il n'a jamais été étudié auparavant mais il a souligné des valeurs très importantes, une contribution des états **d-Fe** très remarquables par rapport aux autres **Fluorures**. Il beaucoup plus magnétique que les autres. Il pourra être un excellent outil pour les appareils électroniques, Optoélectroniques, les énergies renouvelables, ect... toutes les applications technologiques qui s'intéressent au stockage.

II.3.2.1. Les densités de charge:

➤ **La structure Cubique (Pm-3m):**

Figure II.96 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite CsFeF₃** dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **LDA** et **GGA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

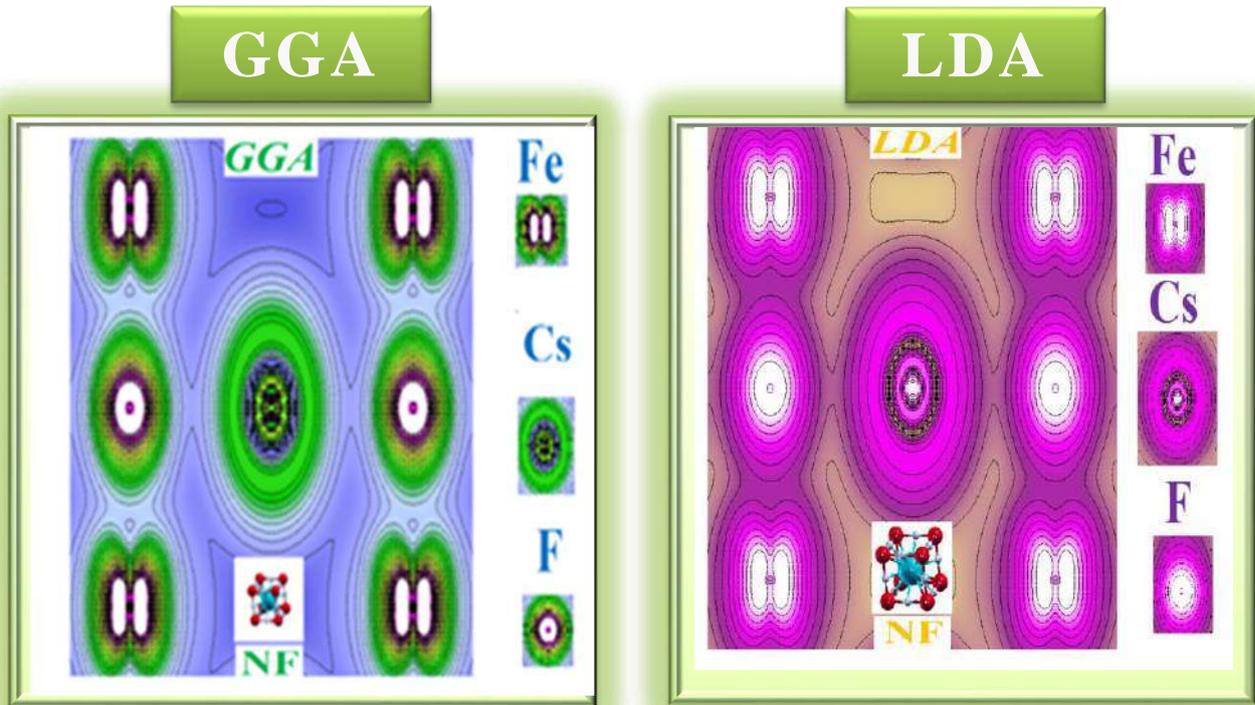


Figure II.97 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite NaFeF₃** dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **LDA** et **GGA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

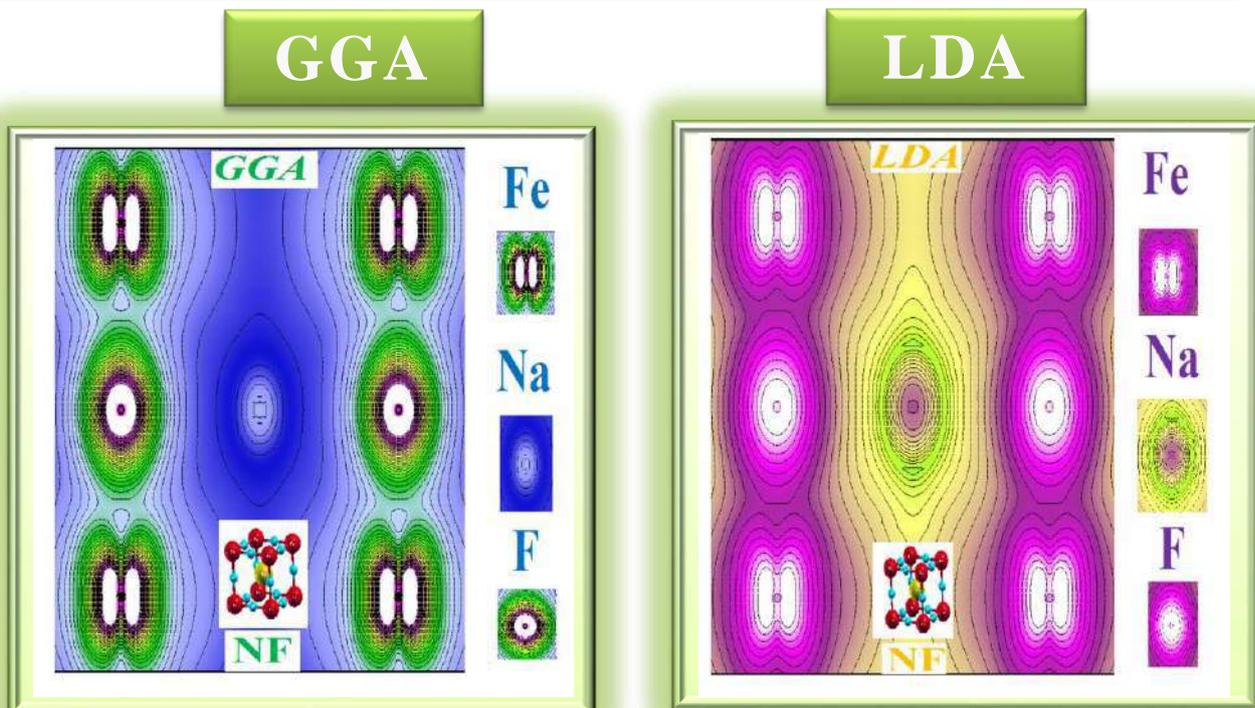


Figure II.98 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite RbFeF₃** dans la phase cubique en utilisant différentes **LDA** et **GGA** approximations pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

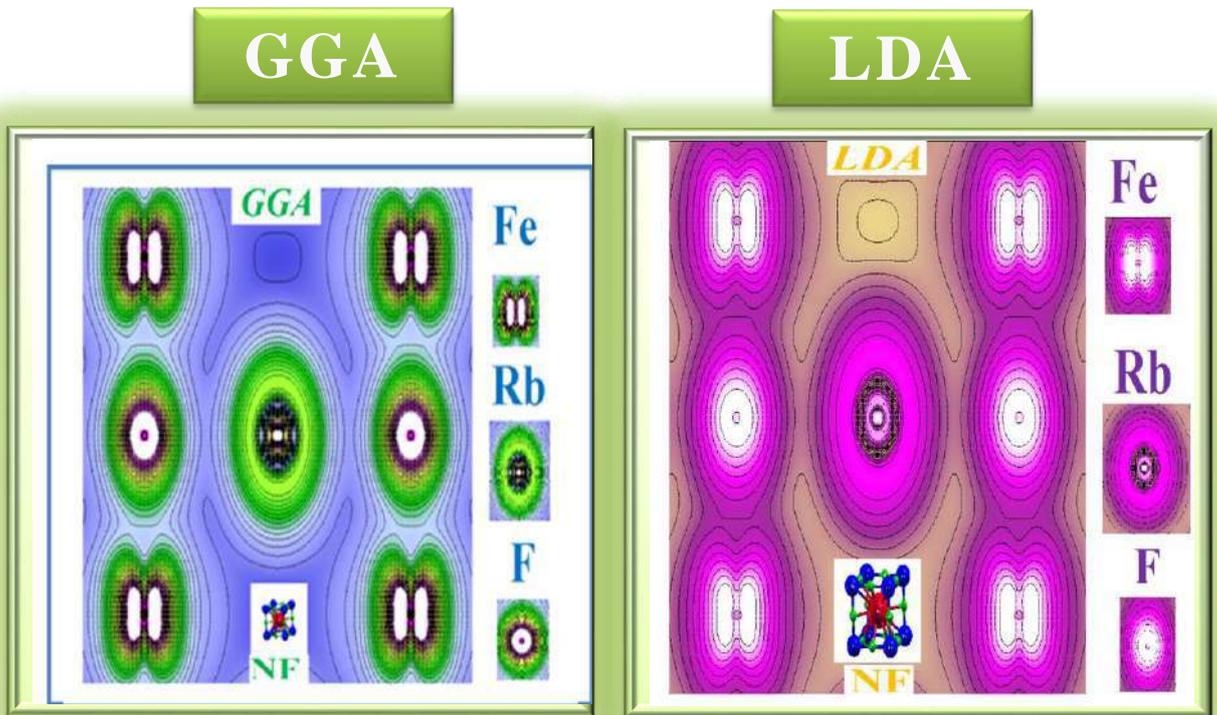


Figure II.99 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite KFeF₃** dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **LDA** et **GGA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

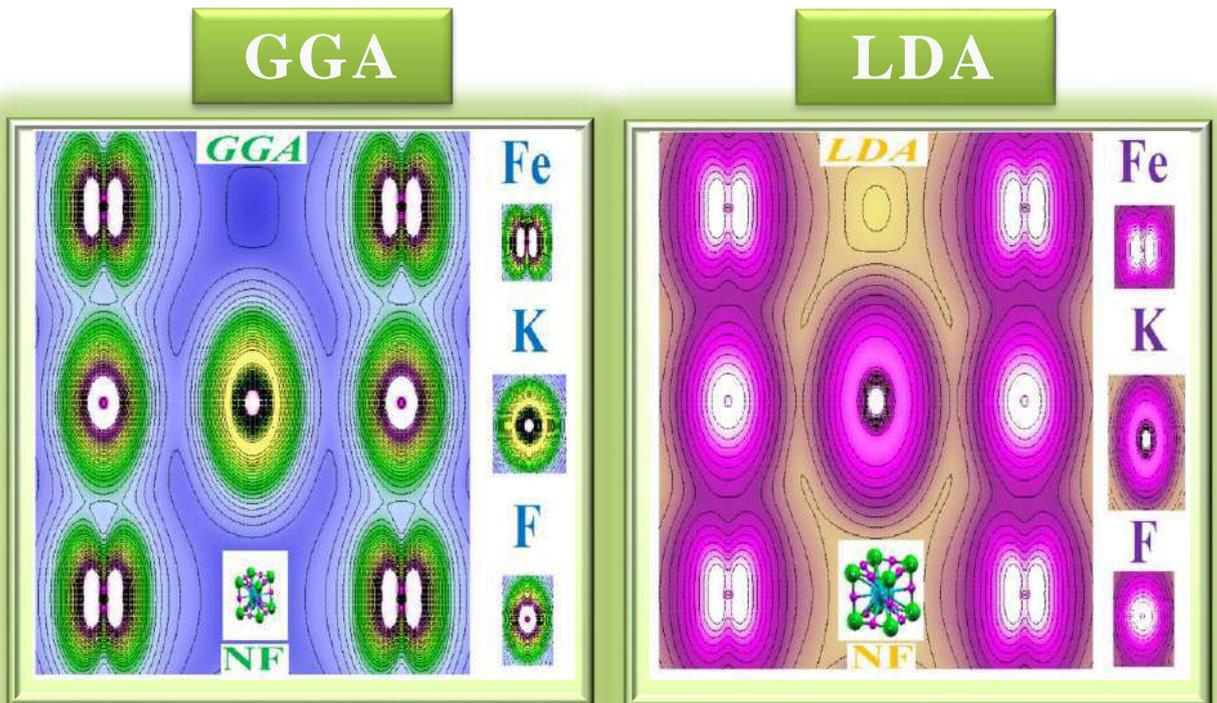


Figure II.100 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite KCoF₃** dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **LDA** et **GGA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

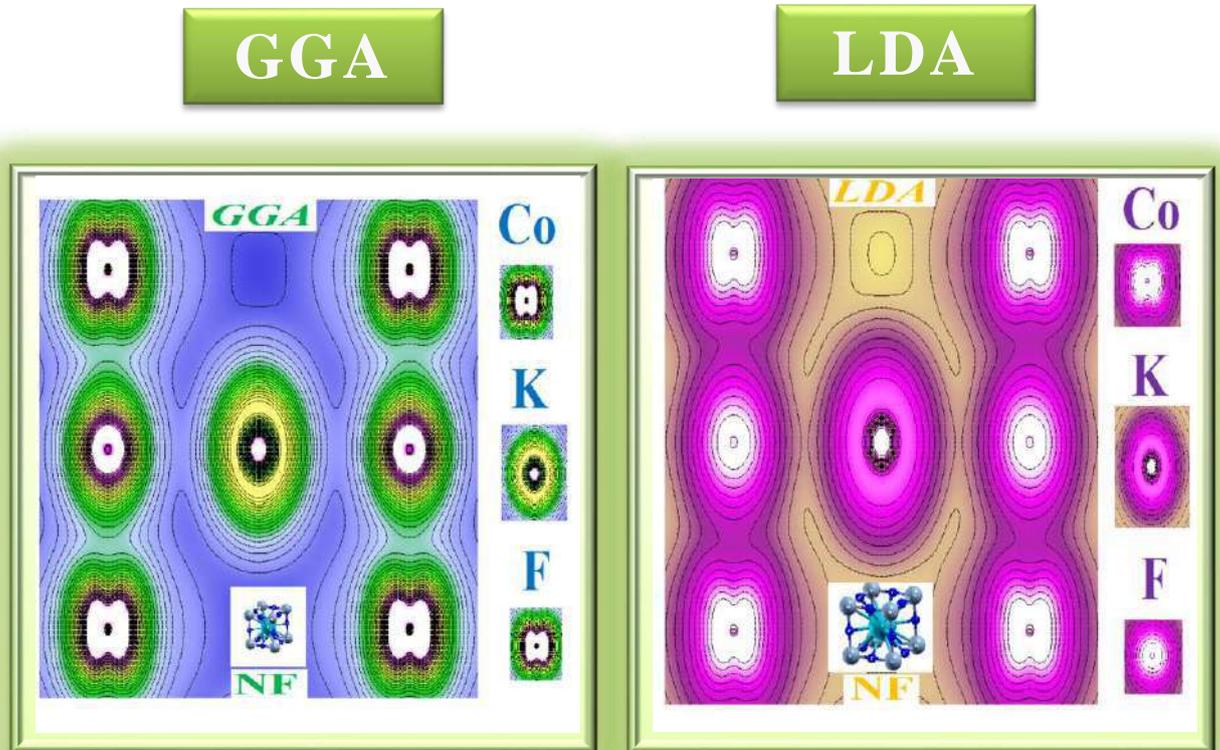


Figure II.101 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite KNiF₃** dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **LDA** et **GGA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

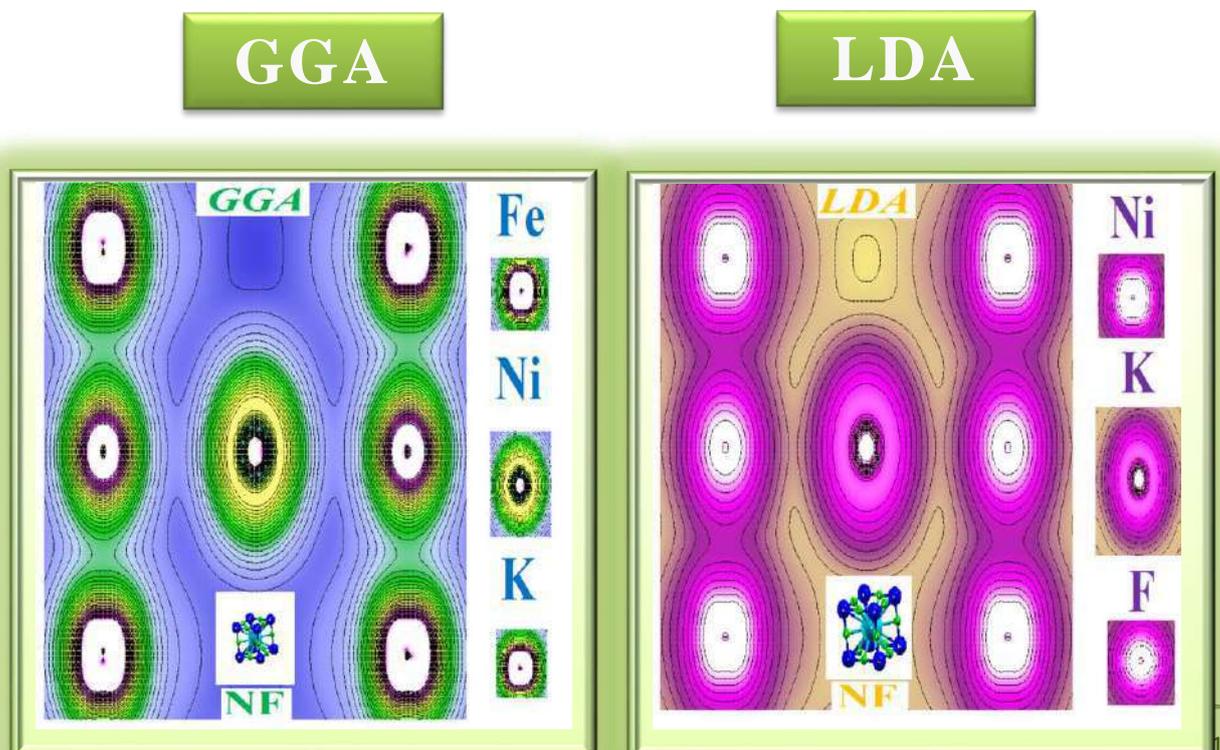


Figure II.102 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite** TiFeF_3 dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **LDA** et **GGA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

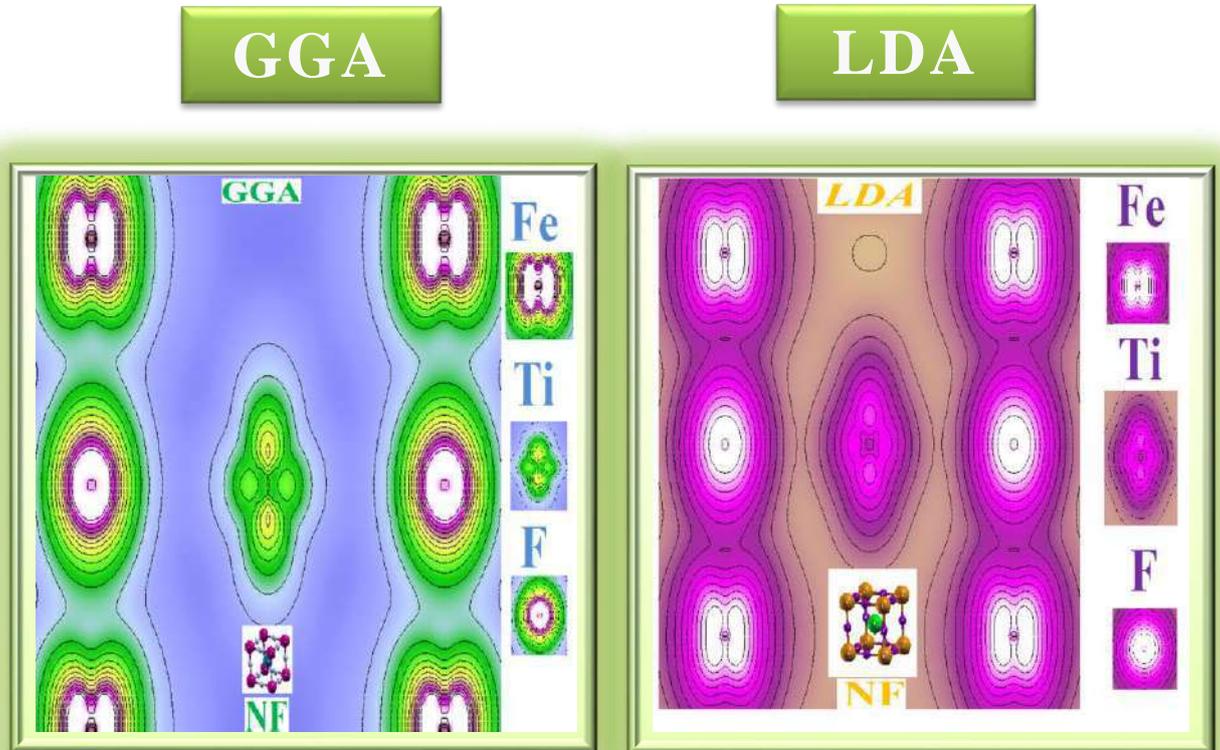


Figure II.103 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite** TlFeF_3 dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **LDA** et **GGA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

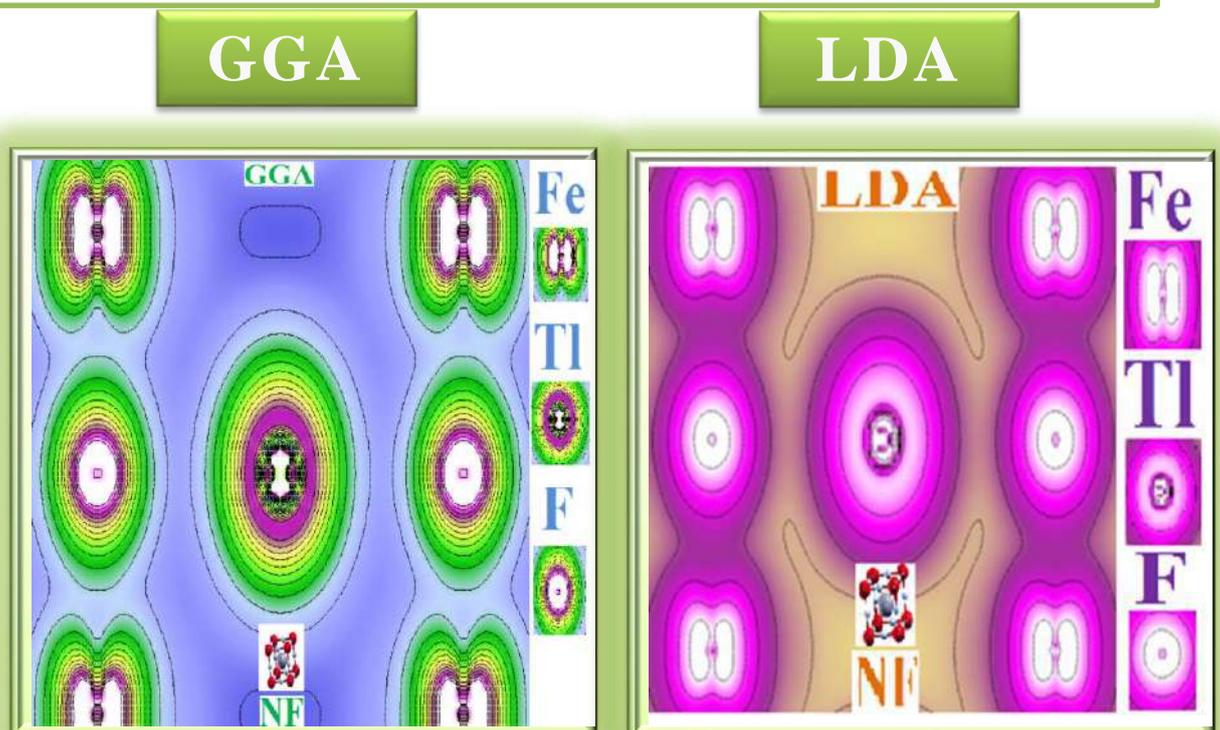


Figure II.104 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite CsFeF₃** dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (**FM**).

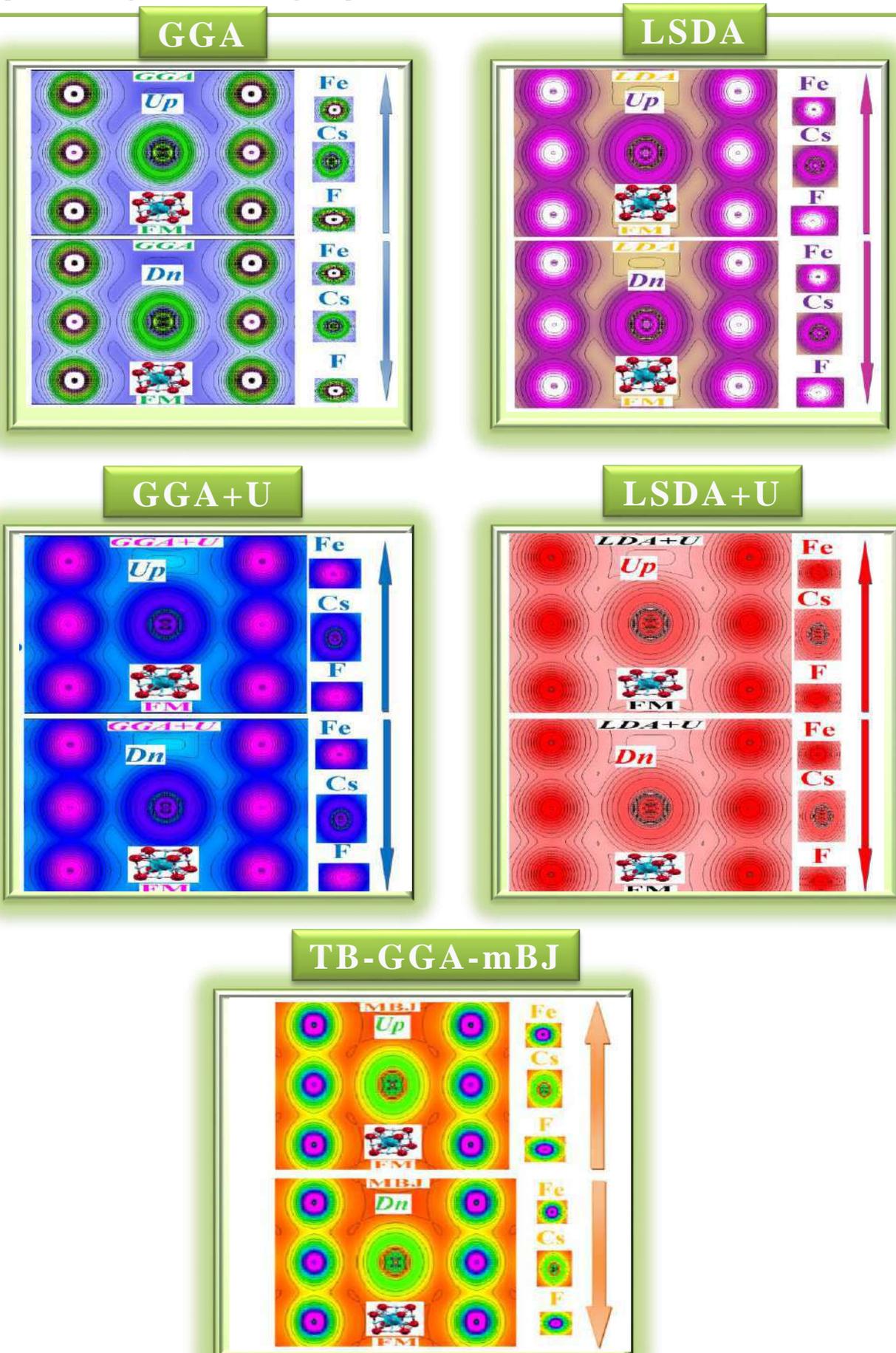


Figure II.105: Densité de charge du **Fluoro-perovskite** NaFeF_3 dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **LSDA**, **GGA**, **LSDA+U**, **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (**FM**).

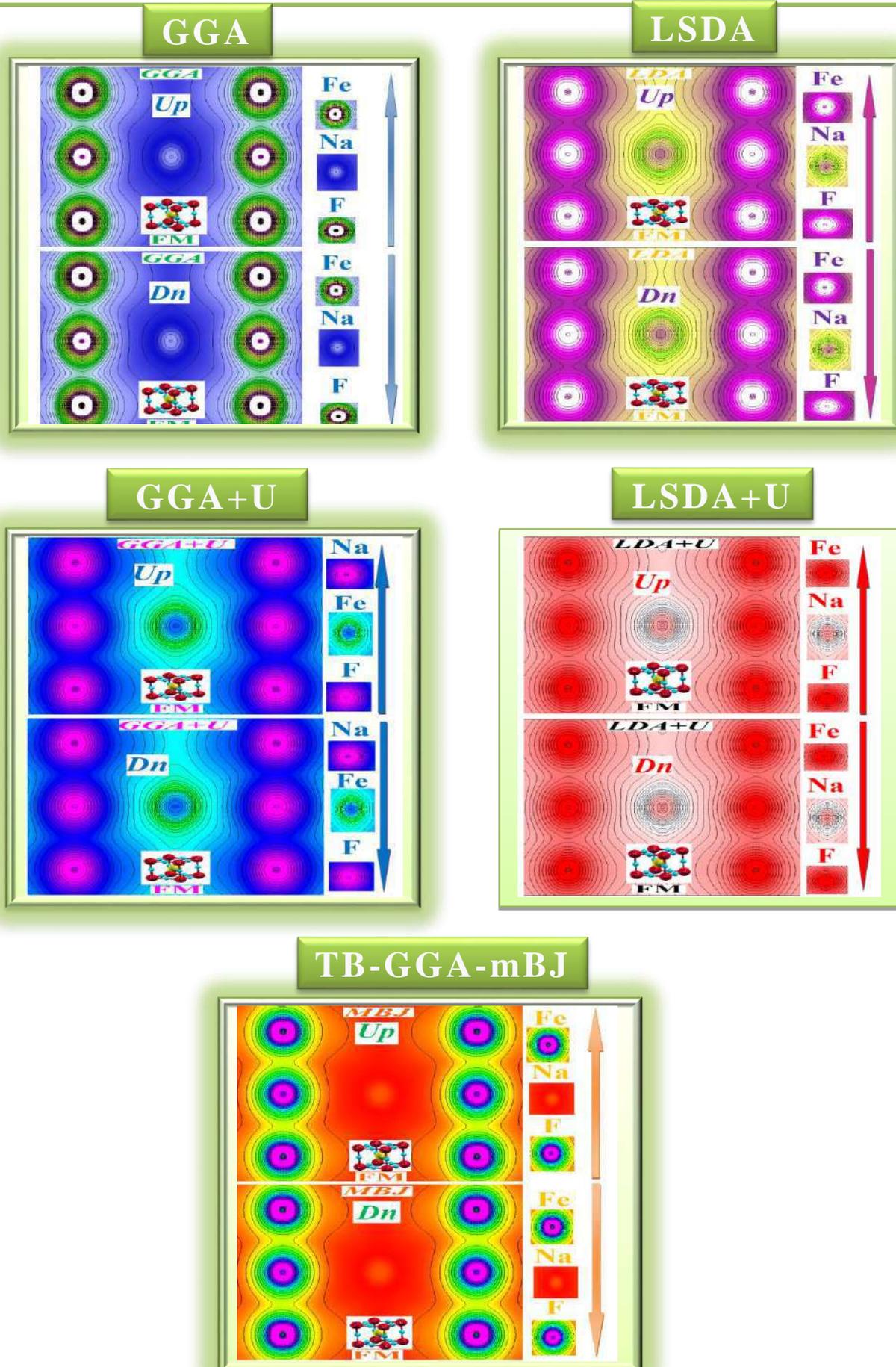


Figure II.106 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite RbFeF₃** dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (**FM**).

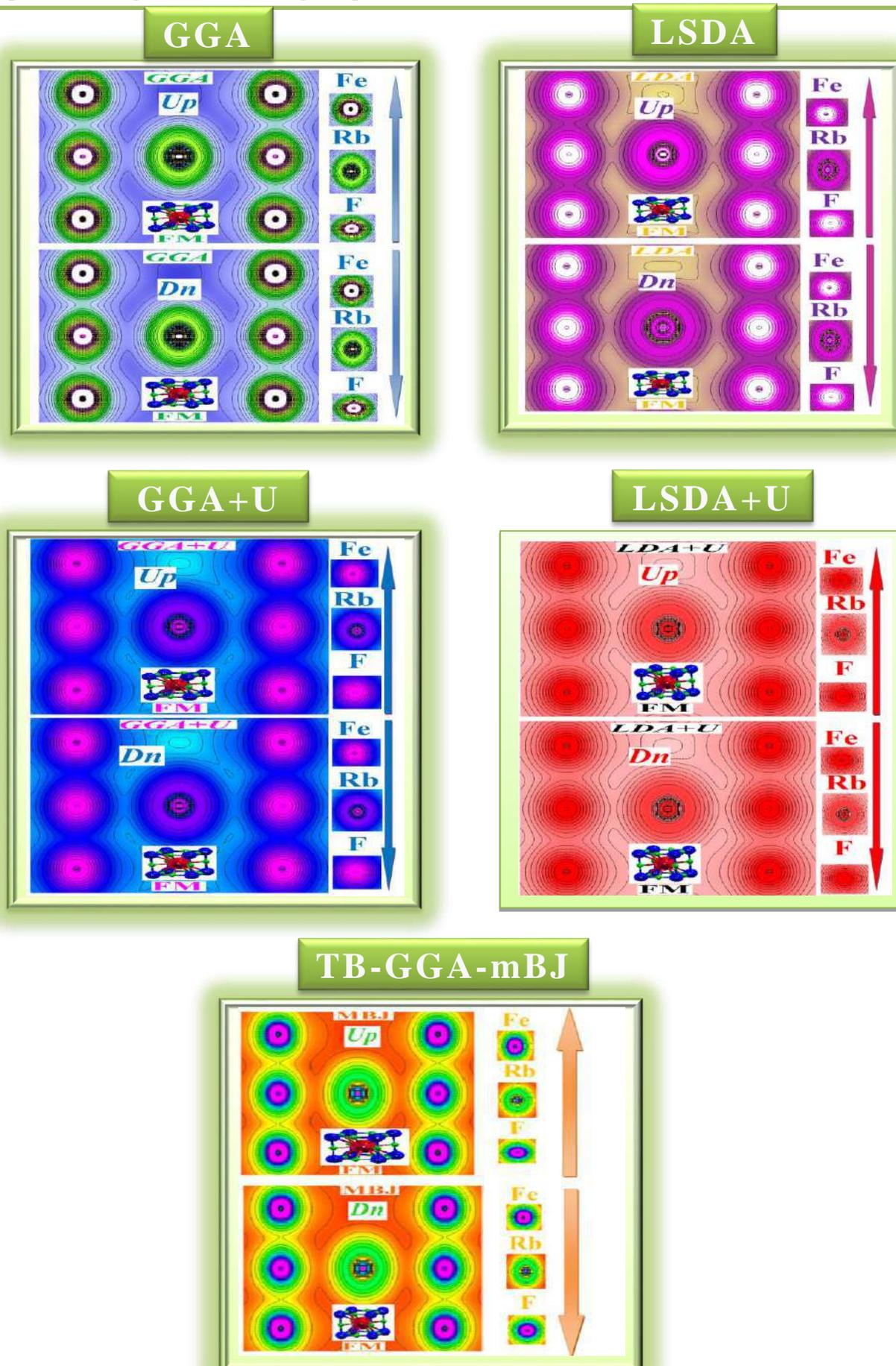


Figure II.107 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite KFeF₃** dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (**FM**).

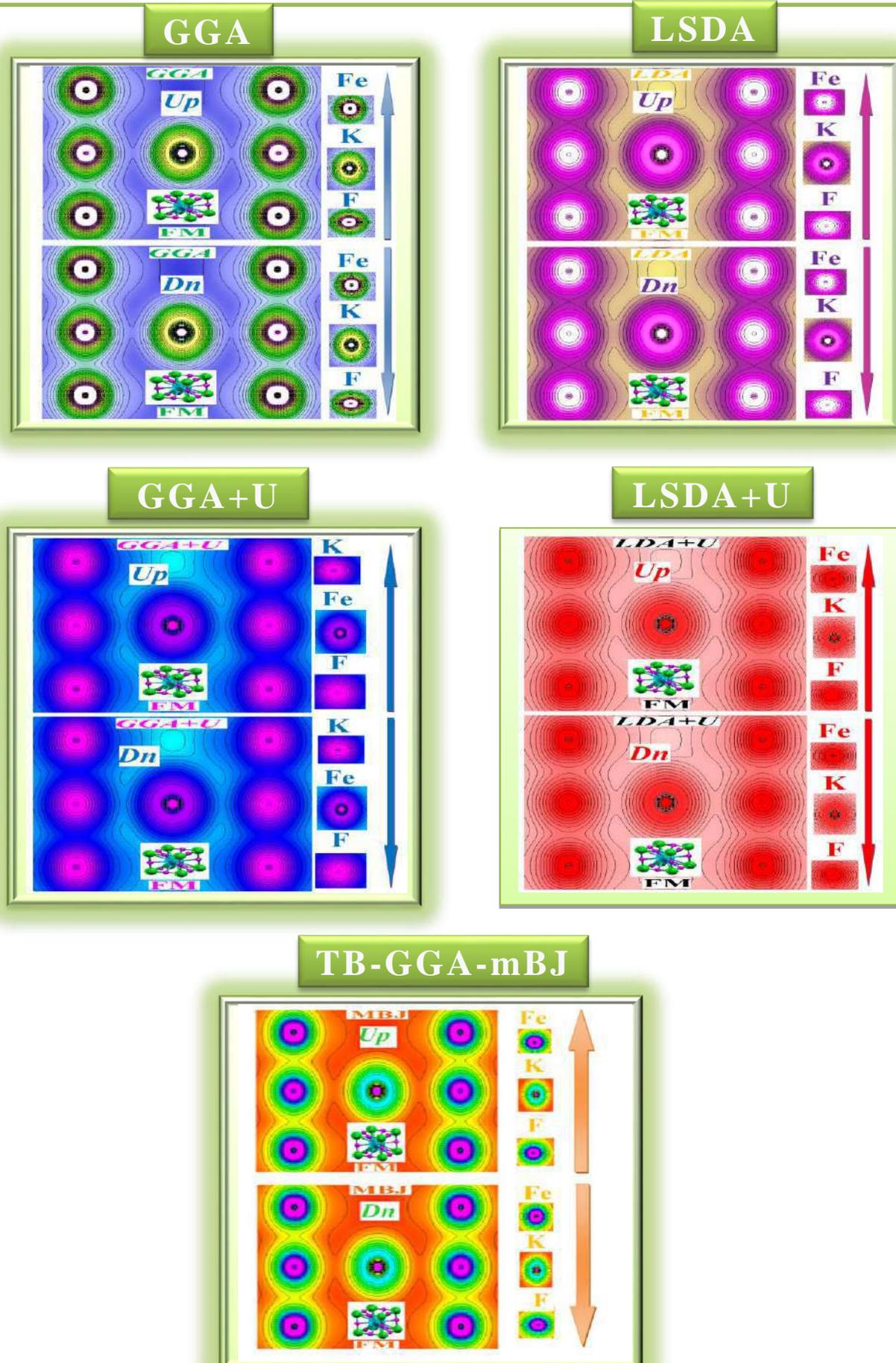


Figure II.108 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite KCoF₃** dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (**FM**).

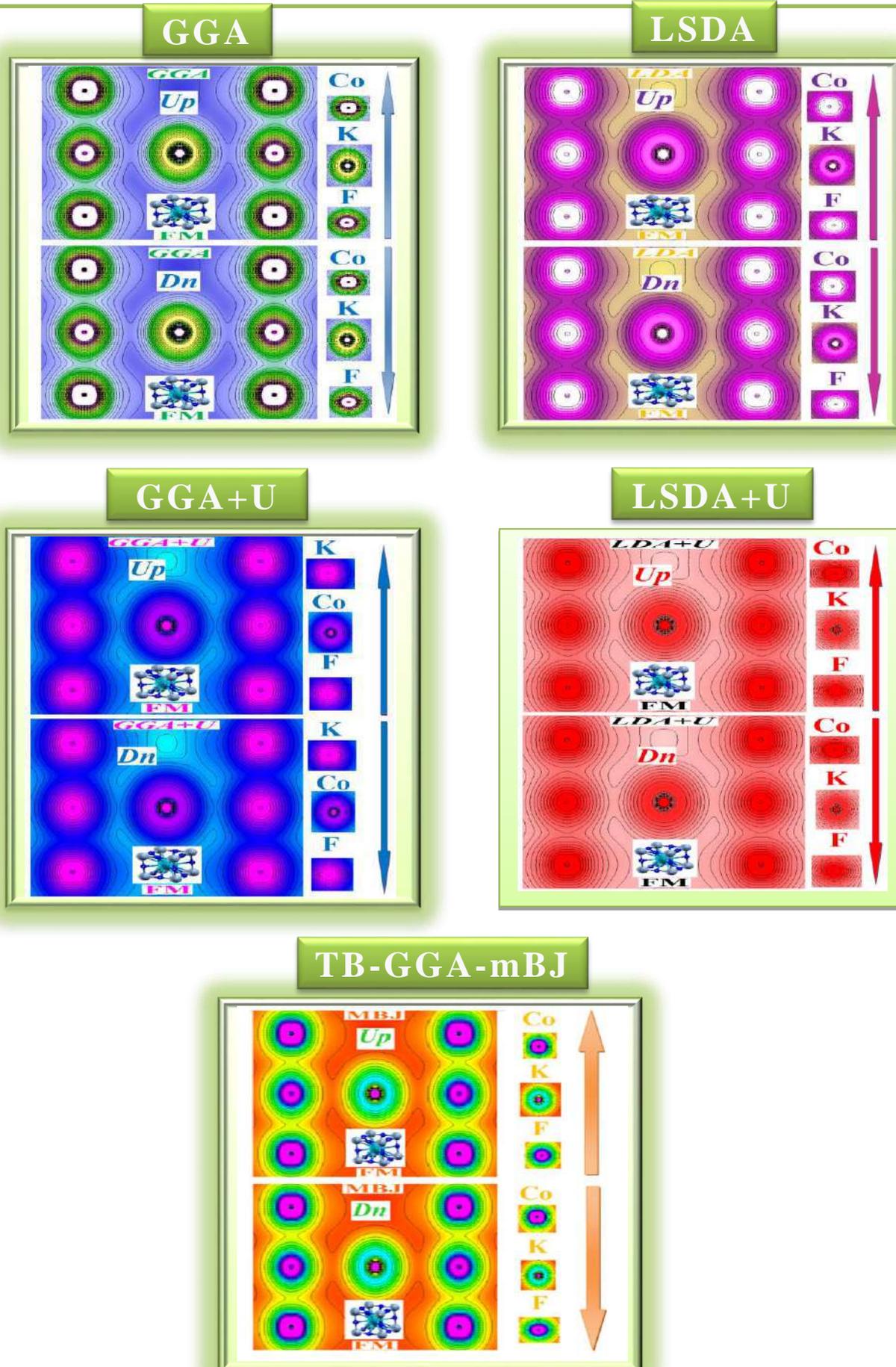


Figure II.109 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite KNiF₃** dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **LSDA, GGA, LSDA+U, GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (**FM**).

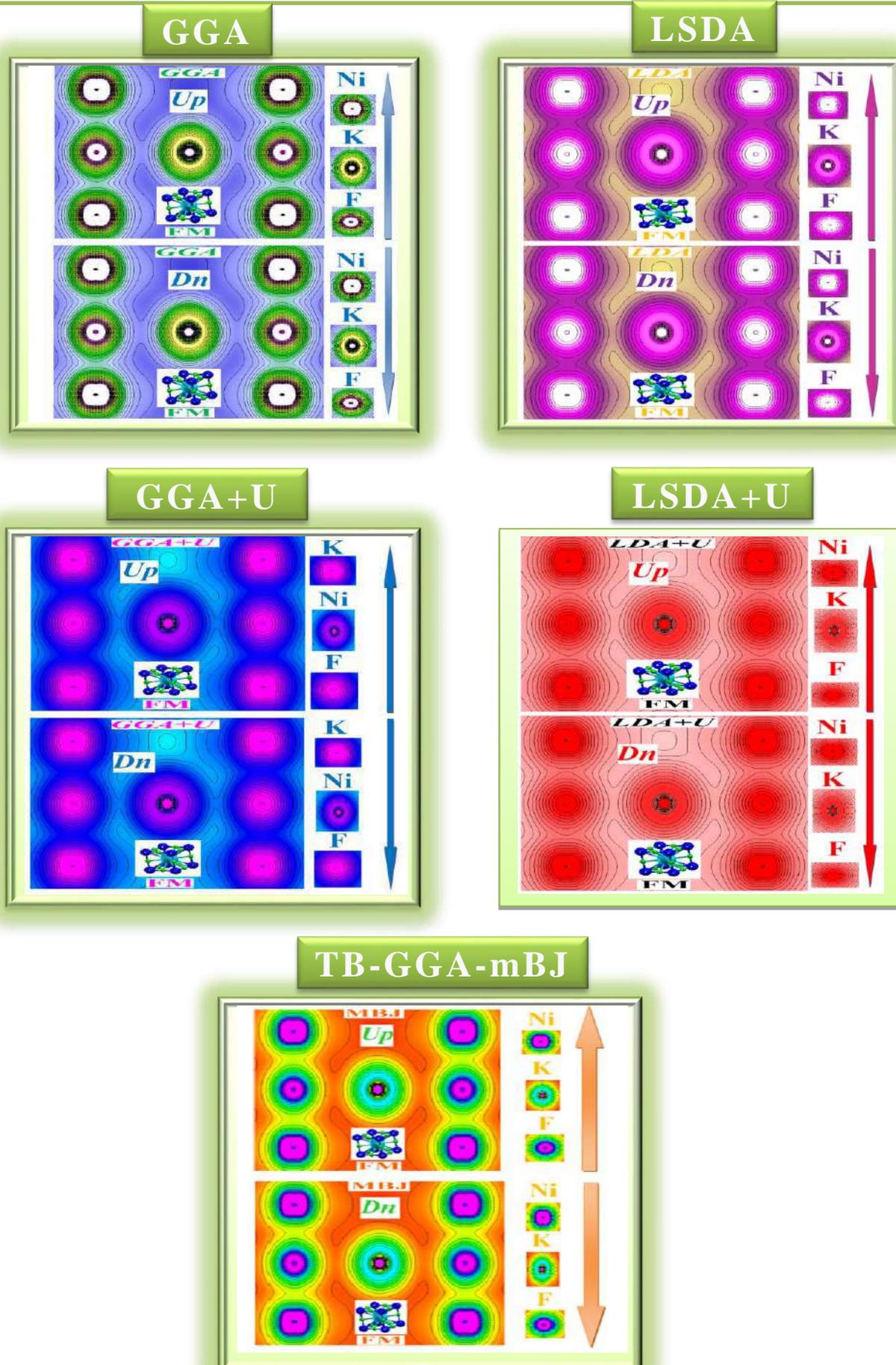


Figure II.110 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite** TiFeF_3 dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **LSDA**, **GGA**, **LSDA+U**, **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (**FM**).

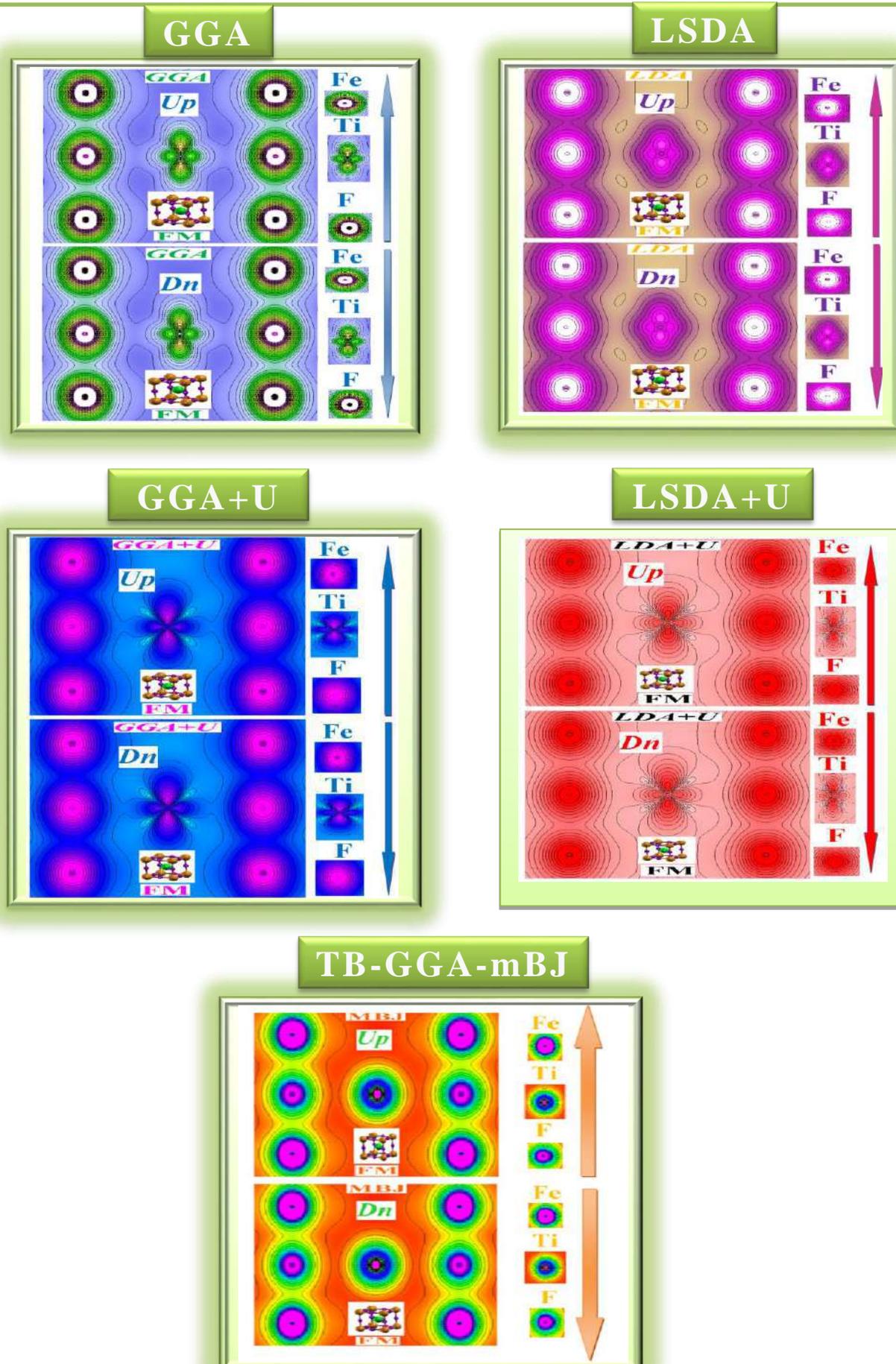
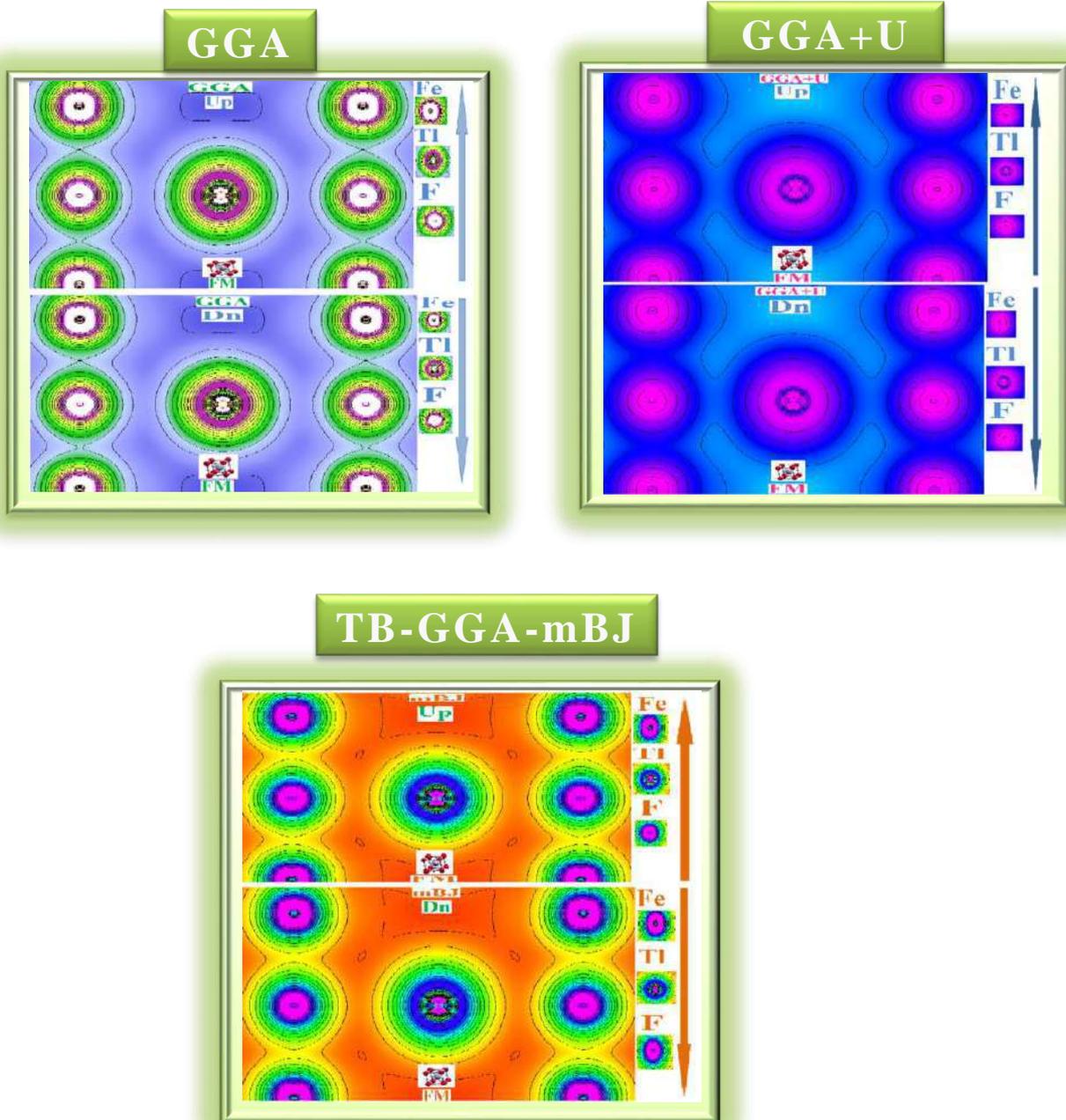


Figure II.111 : Densité de charge du **Fluoro-perovskite** TlFeF_3 dans la phase cubique en utilisant différentes approximations **GGA**, **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (**FM**).



➤ La structure Hexagonale-4H (P63/mmc):

Figure II.112: Densité de charge du **Fluoro-perovskite CsFeF₃** dans la phase Hexagonal-4H en utilisant deux approximations **LDA** et **GGA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**).

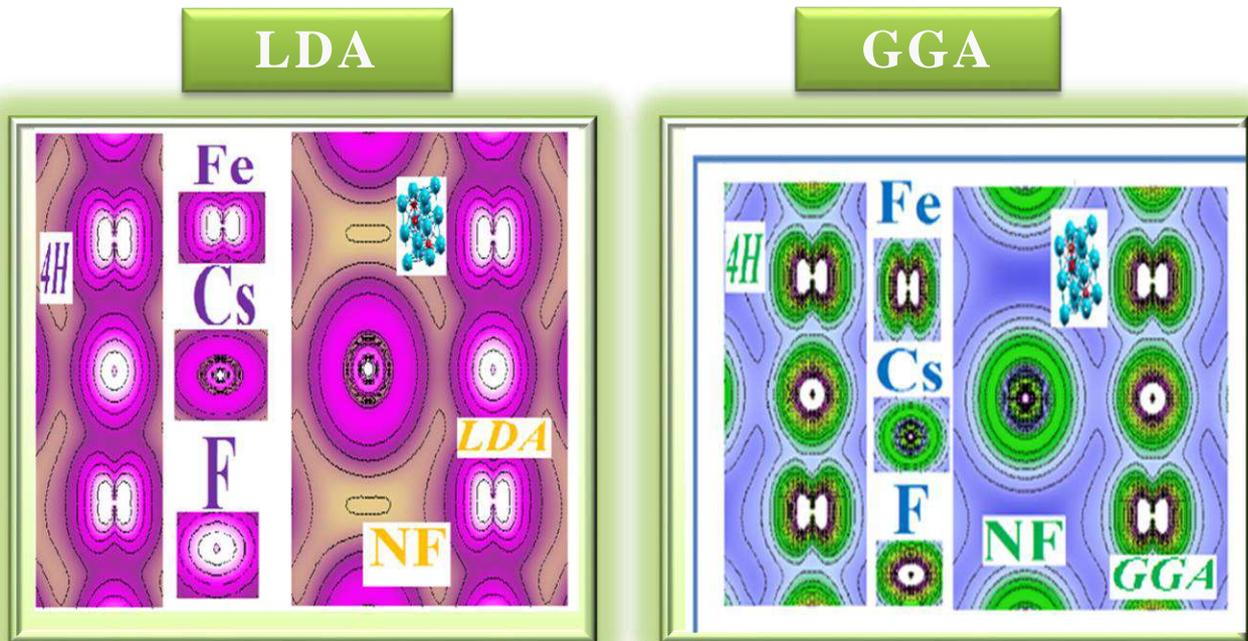


Figure II.113: Densité de charge du **Fluoro-perovskite NaFeF₃** dans la phase Hexagonal-4H en utilisant deux approximations **LDA** et **GGA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**).

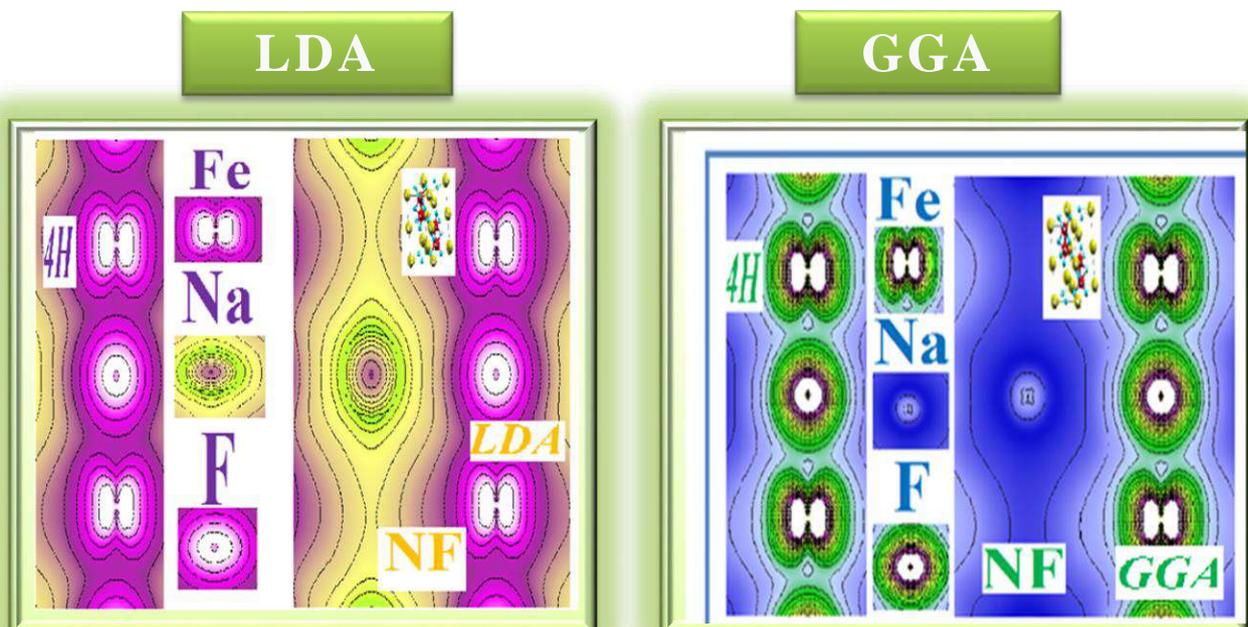


Figure II.114: Densité de charge du **Fluoro-perovskite RbFeF₃** dans la phase Hexagonal-4H en utilisant deux approximations **LDA** et **GGA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

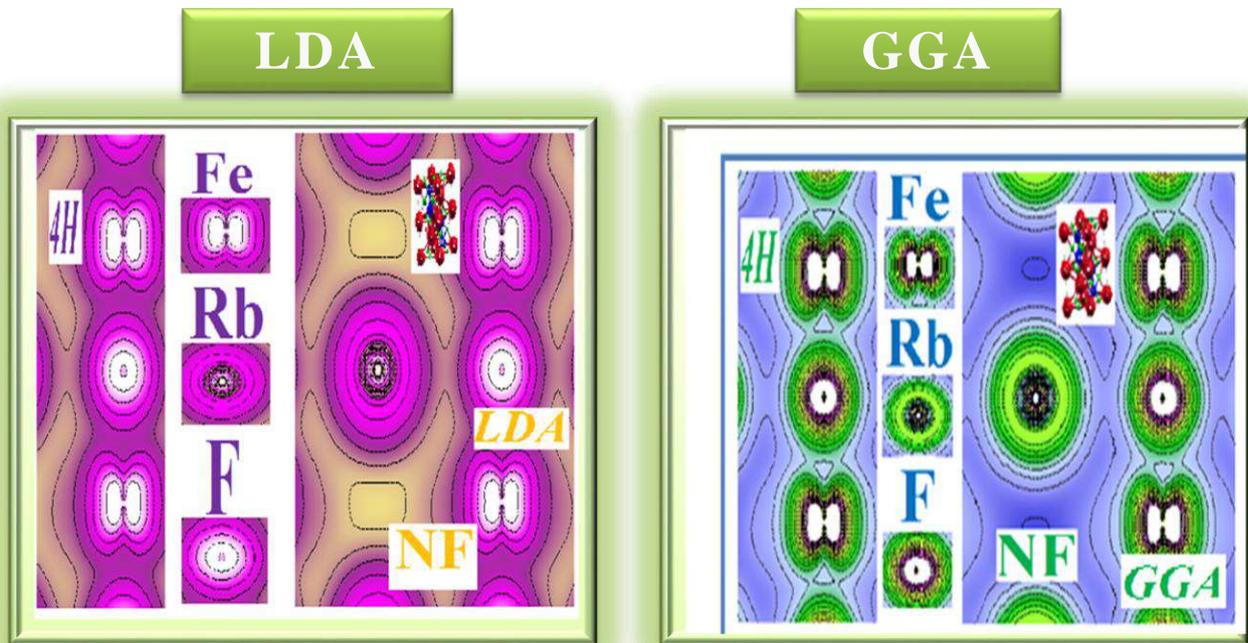


Figure II.115: Densité de charge du **Fluoro-perovskite KFeF₃** dans la phase Hexagonal-4H en utilisant deux approximations **LDA** et **GGA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (NF).

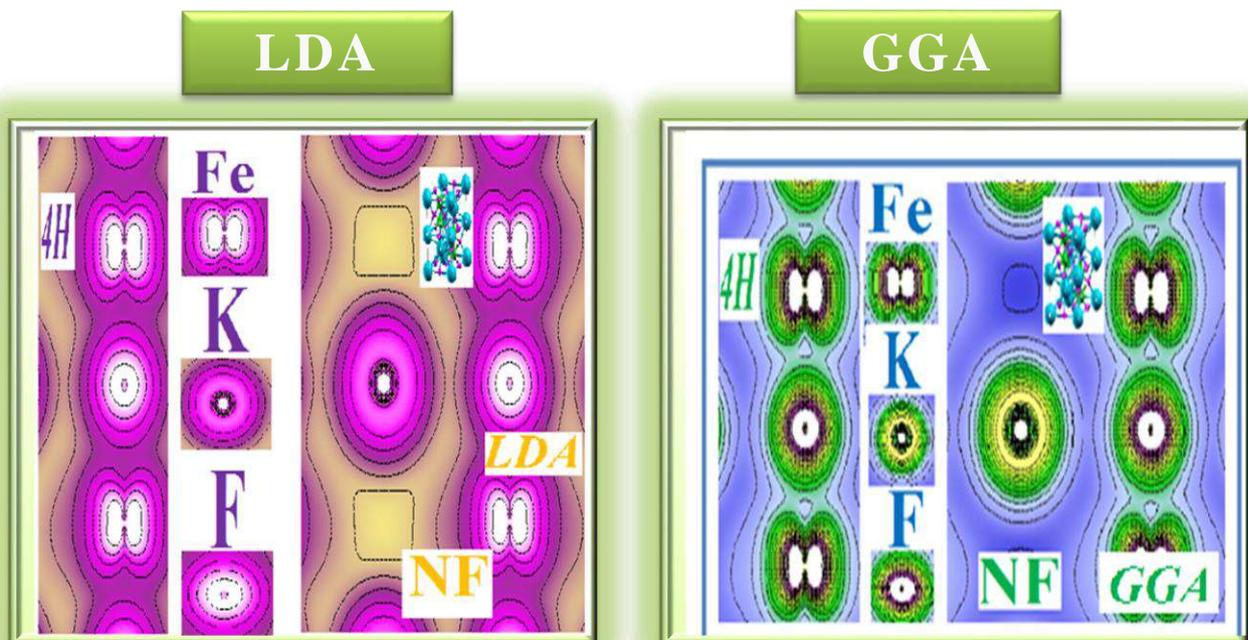


Figure II.116: Densité de charge du **Fluoro-perovskite** KCoF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant deux approximations **LDA** et **GGA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**).

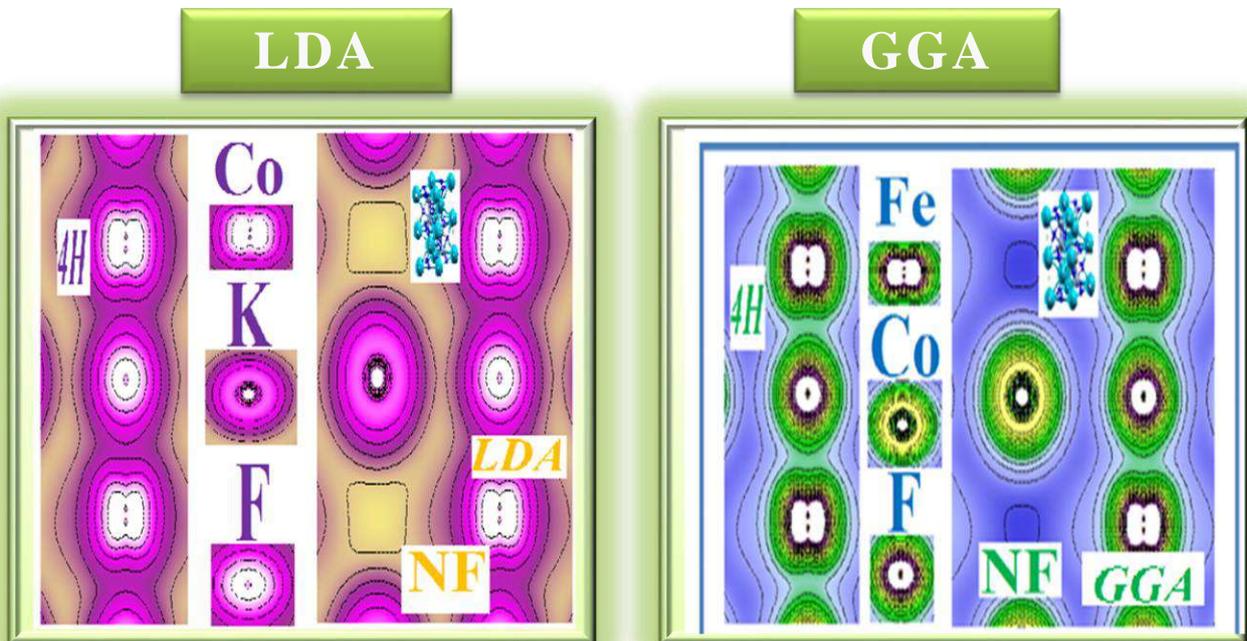


Figure II.117: Densité de charge du **Fluoro-perovskite** KNiF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant deux approximations **LDA** et **GGA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**).

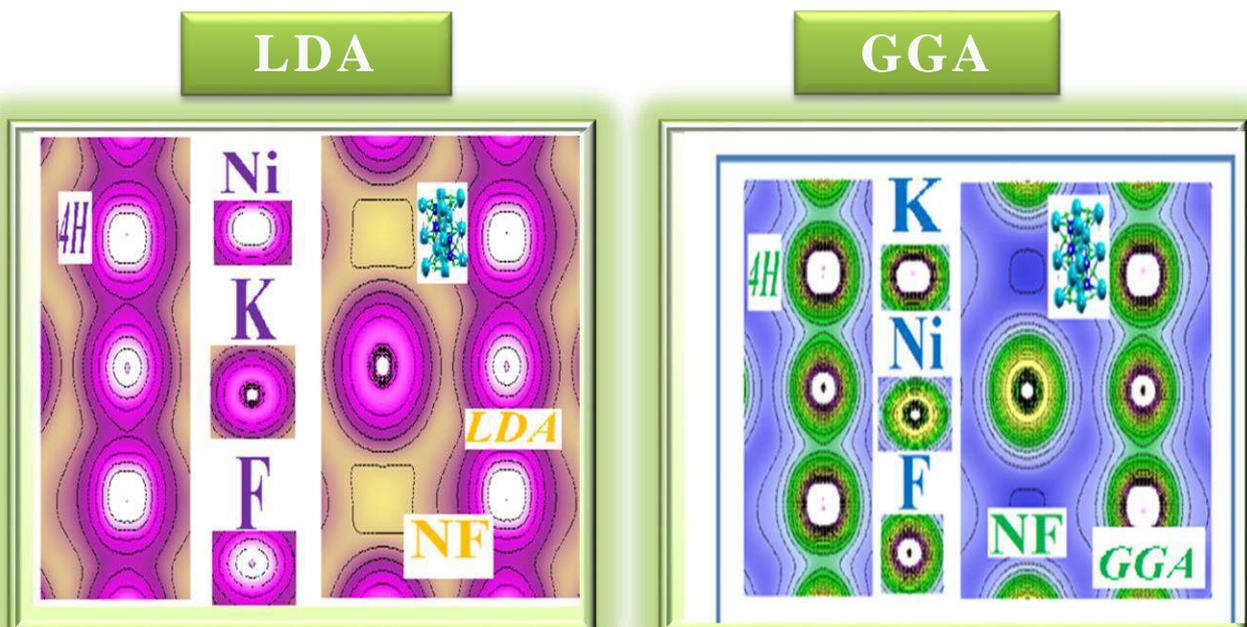


Figure II.118: Densité de charge du **Fluoro-perovskite** TiFeF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant deux approximations **LDA** et **GGA** pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**).

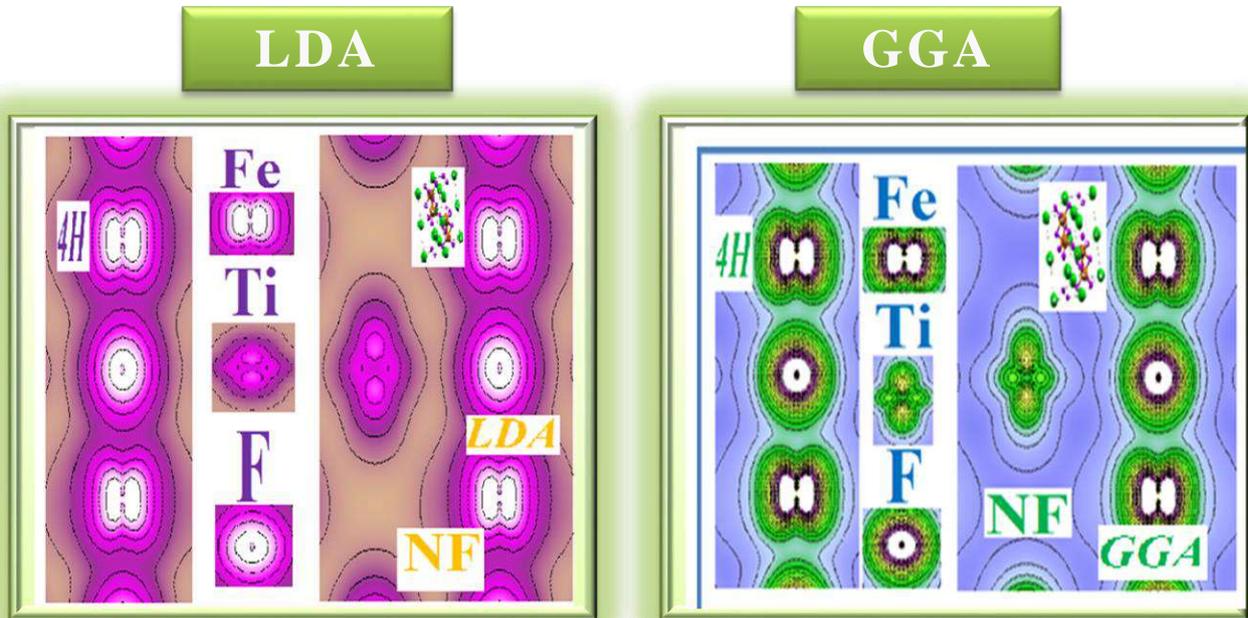


Figure II.119: Densité de charge du **Fluoro-perovskite** CsFeF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant différentes approximations **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (**FM**).

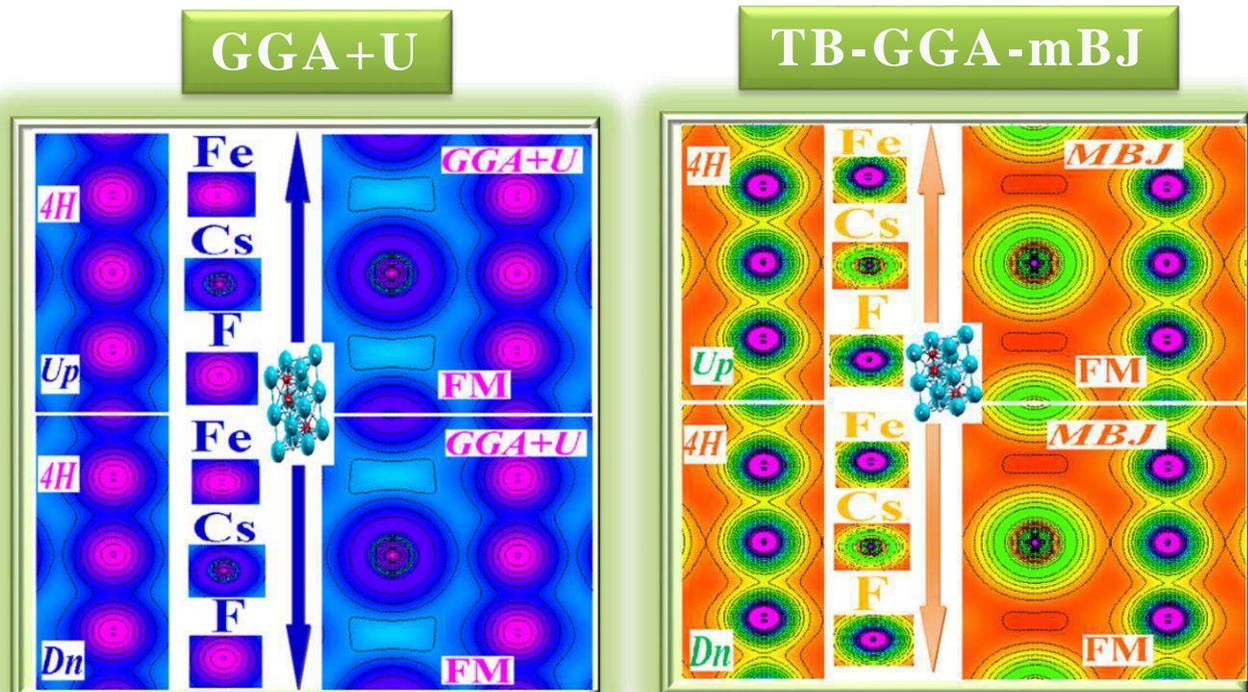


Figure II.120: Densité de charge du **Fluoro-perovskite NaFeF₃** dans la phase Hexagonal-4H en utilisant différentes approximations **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (FM).

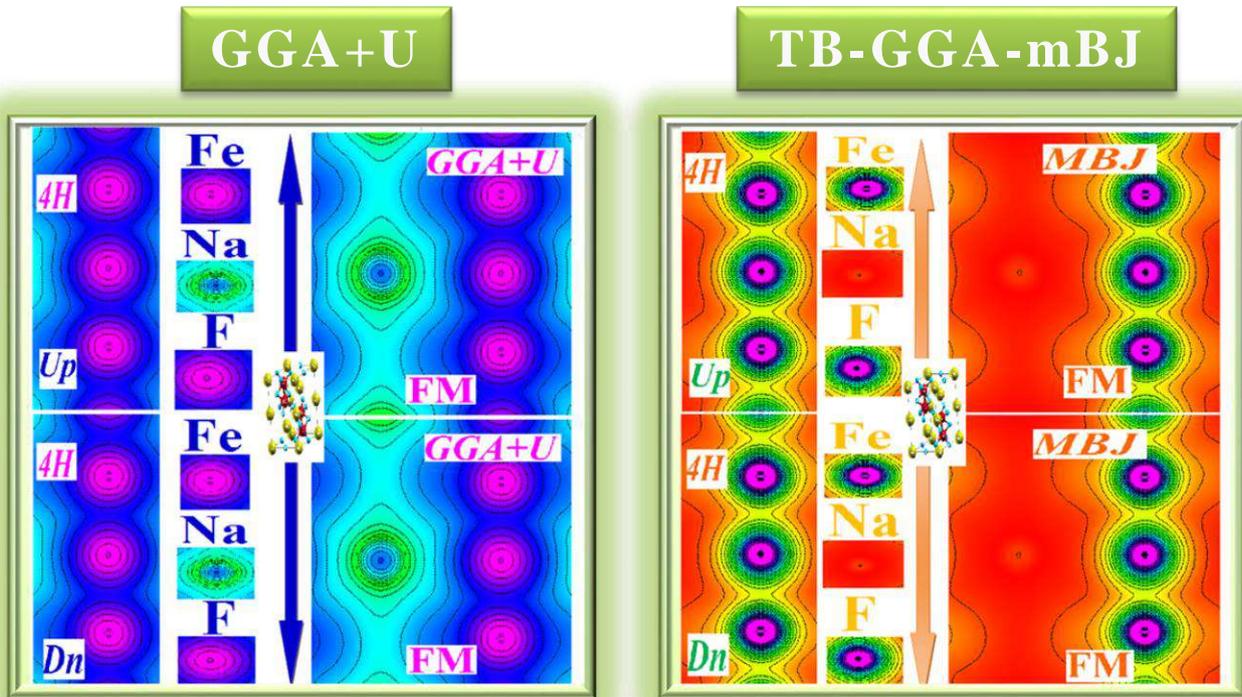


Figure II.121: Densité de charge du **Fluoro-perovskite RbFeF₃** dans la phase Hexagonal-4H en utilisant différentes approximations **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (FM).

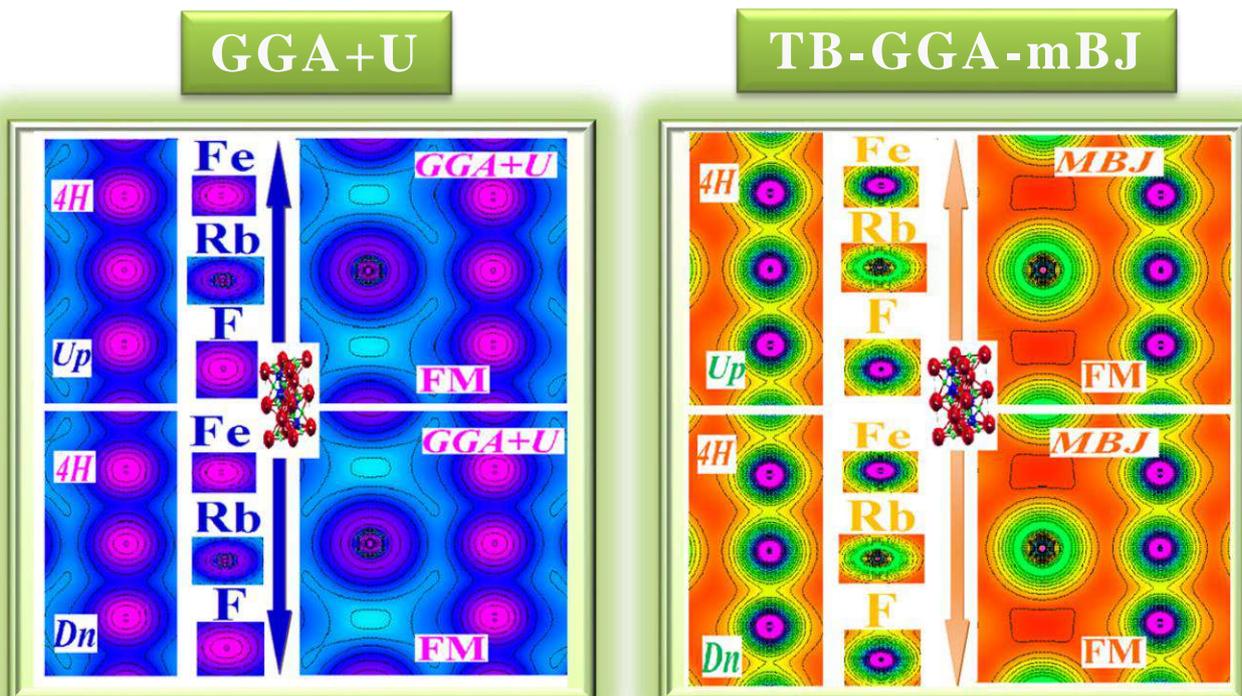


Figure II.122: Densité de charge du **Fluoro-perovskite KFeF₃** dans la phase Hexagonal-4H en utilisant différentes approximations **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (FM).

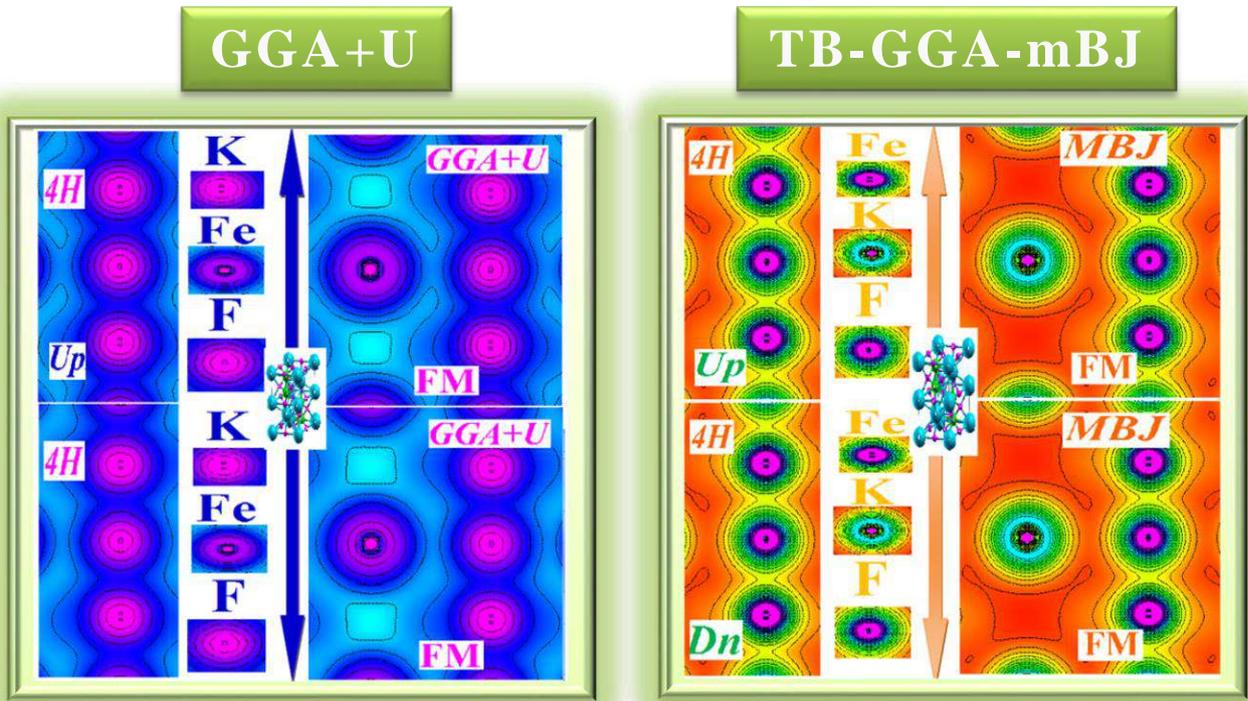


Figure II.123: Densité de charge du **Fluoro-perovskite KCoF₃** dans la phase Hexagonal-4H en utilisant différentes approximations **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (FM).

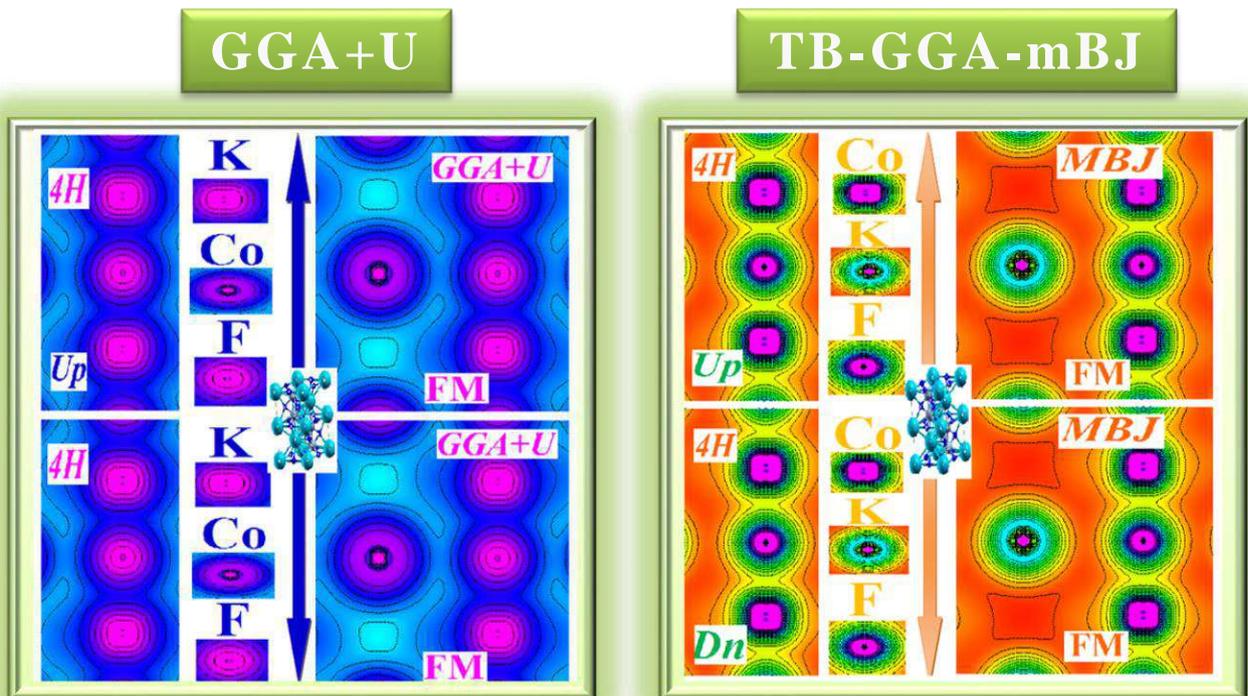


Figure II.124: Densité de charge du **Fluoro-perovskite** KNiF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant différentes approximations **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (FM).

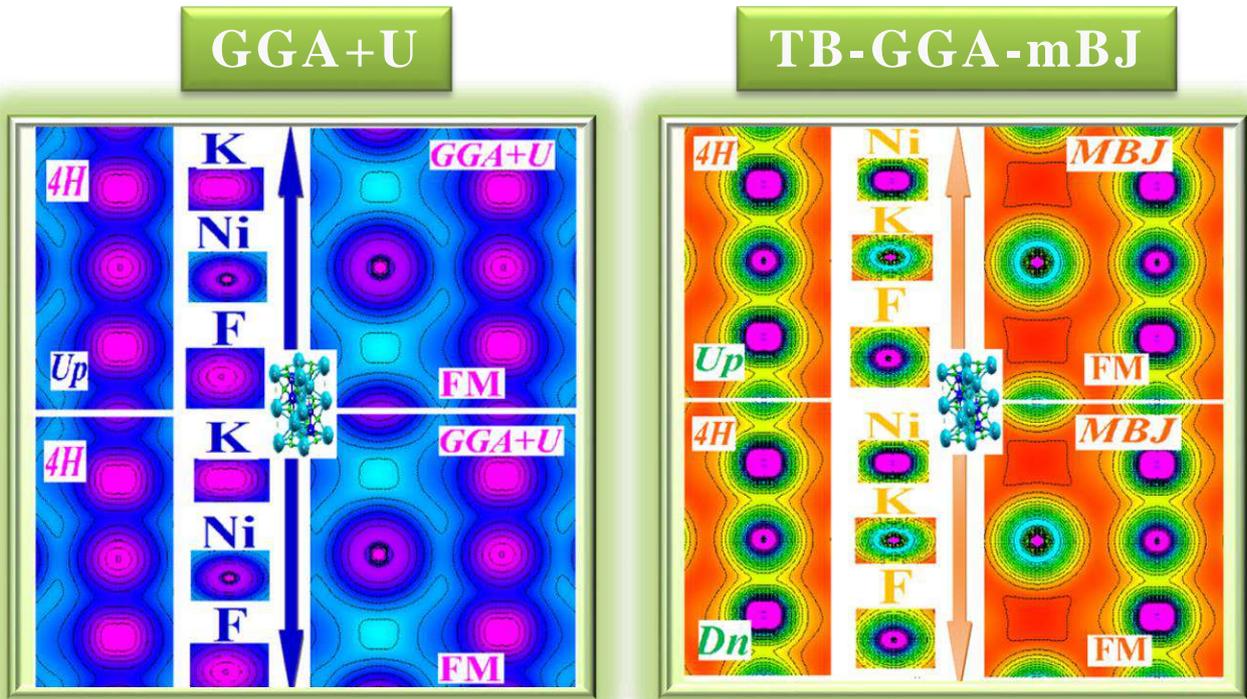
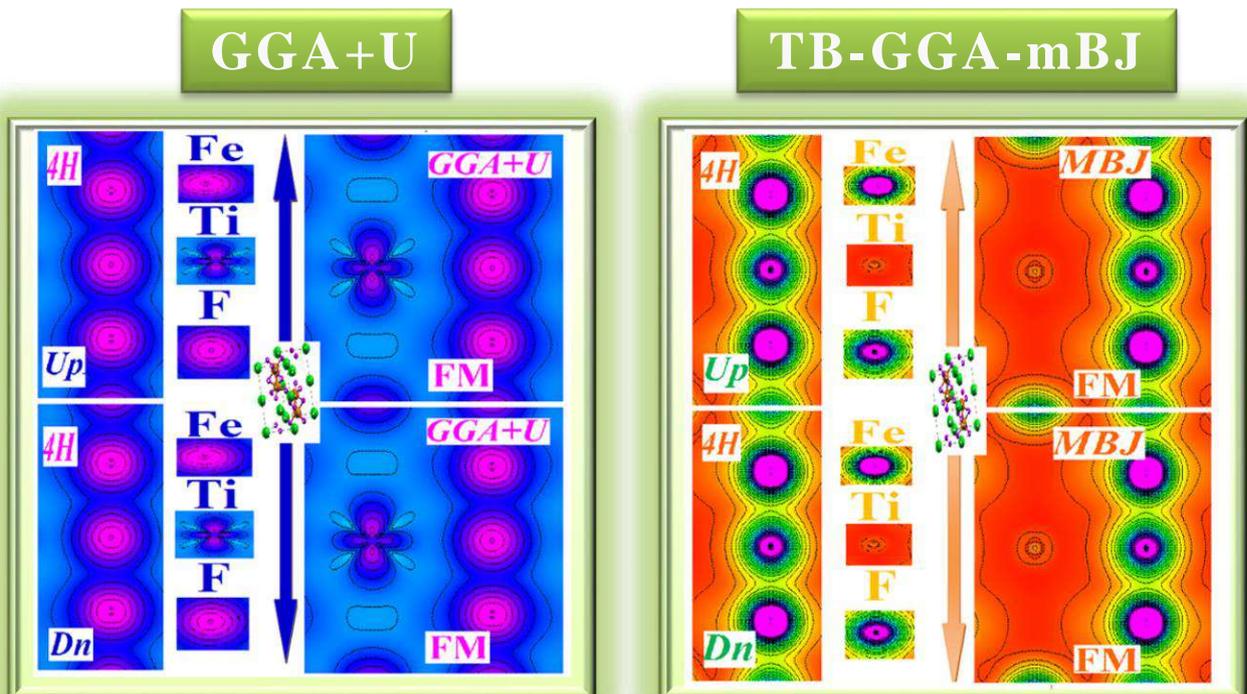


Figure II.125: Densité de charge du **Fluoro-perovskite** TiFeF_3 dans la phase Hexagonal-4H en utilisant différentes approximations **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (FM).



➤ La structure Orthorhombique (Pnma):

Figure II.126: Densité de charge du **Fluoro-perovskite** CsFeF_3 dans la phase Orthorhombique-Pnma en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM).

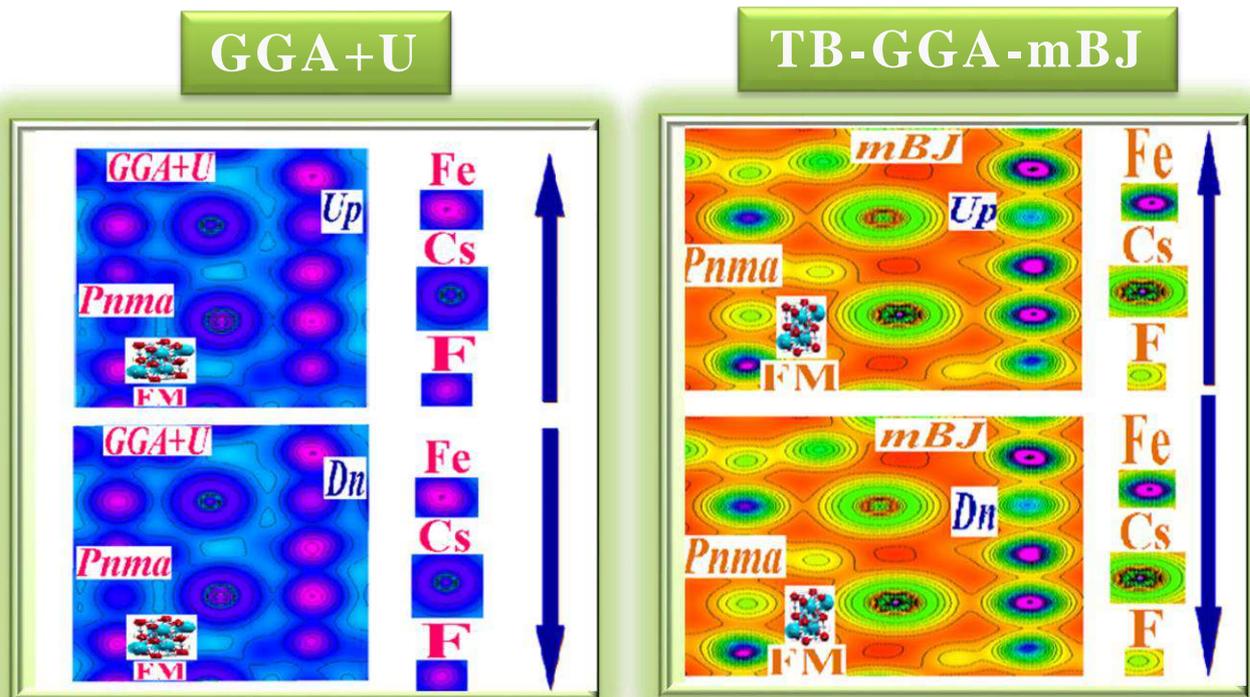


Figure II.127: Densité de charge du **Fluoro-perovskite** NaFeF_3 dans la phase Orthorhombique-Pnma en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM).

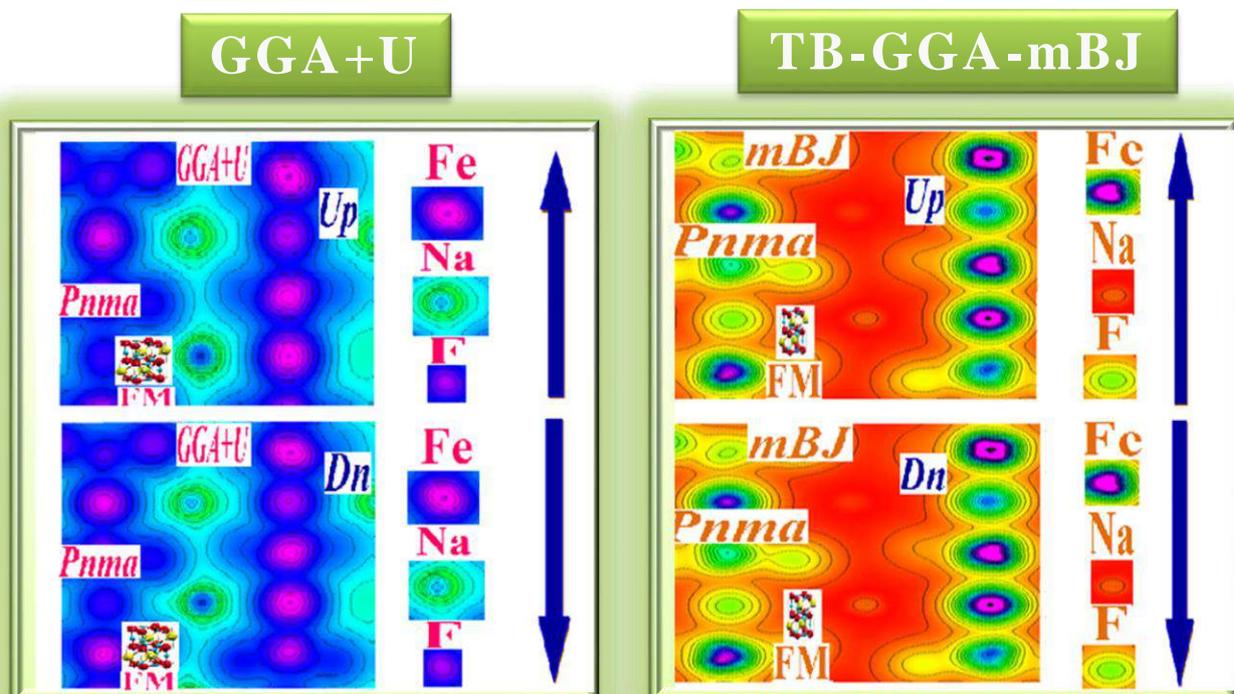
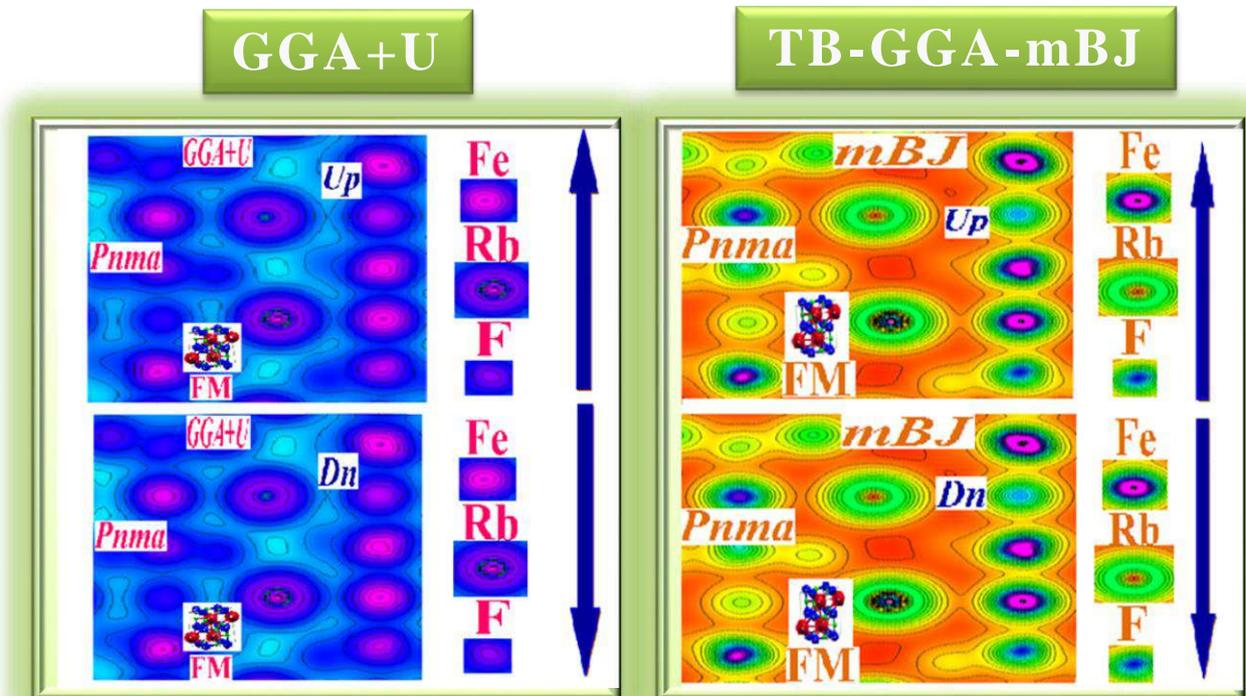


Figure II.128: Densité de charge du Fluoro-perovskite RbFeF_3 dans la phase Orthorombique-**Pnma** en utilisant différentes approximations **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (**FM**).



➤ La structure Orthorhombique (Pbnm):

Figure II.129: Densité de charge du **Fluoro-perovskite CsFeF₃** dans la phase Orthorhombique-Pbnm en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM).

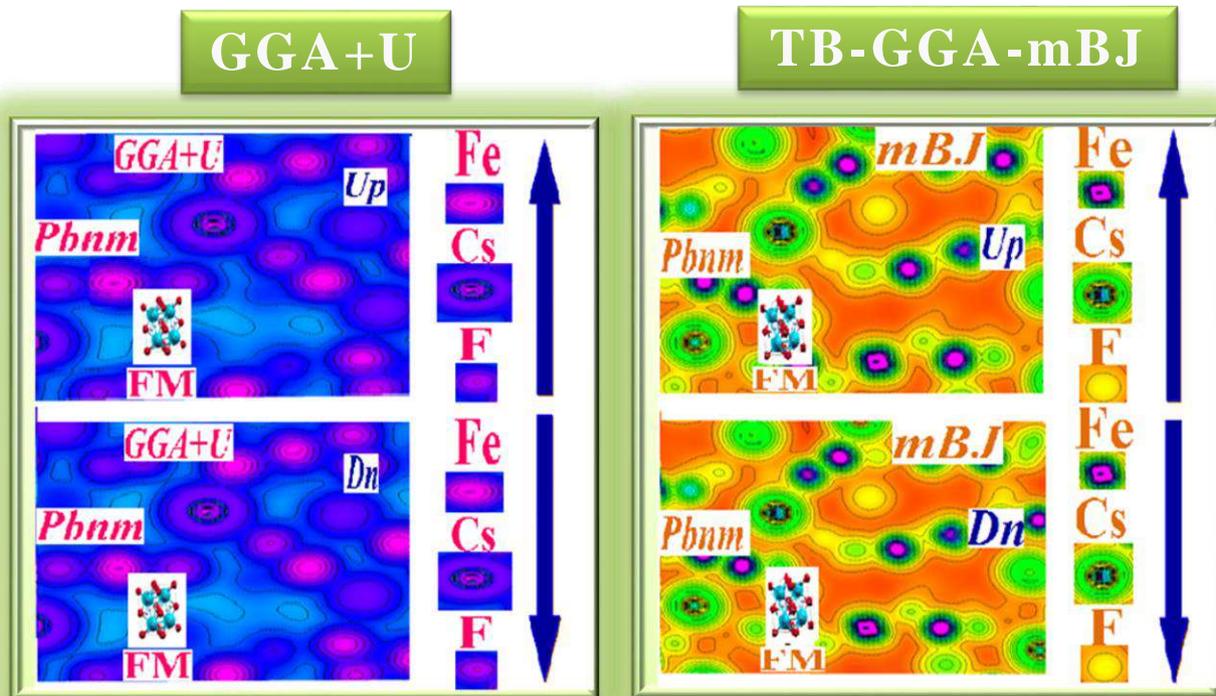


Figure II.130: Densité de charge du **Fluoro-perovskite NaFeF₃** dans la phase Orthorhombique-Pbnm en utilisant différentes approximations GGA+U et TB-GGA-mBJ pour la configuration Ferromagnétique (FM).

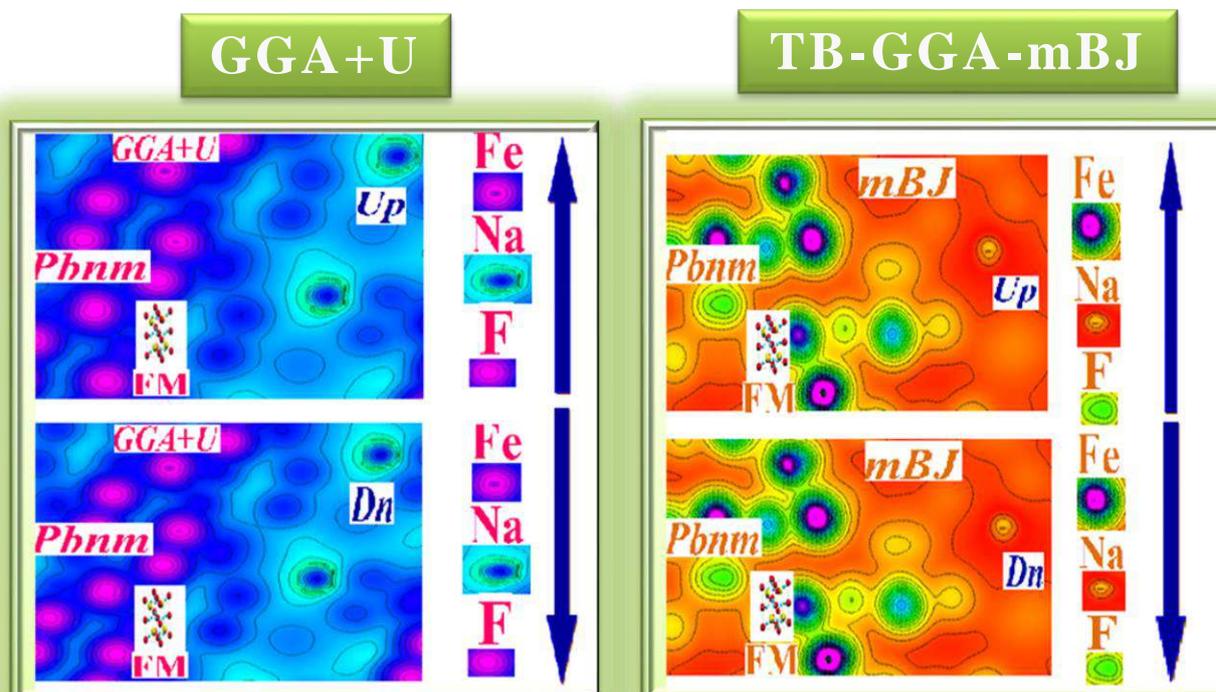
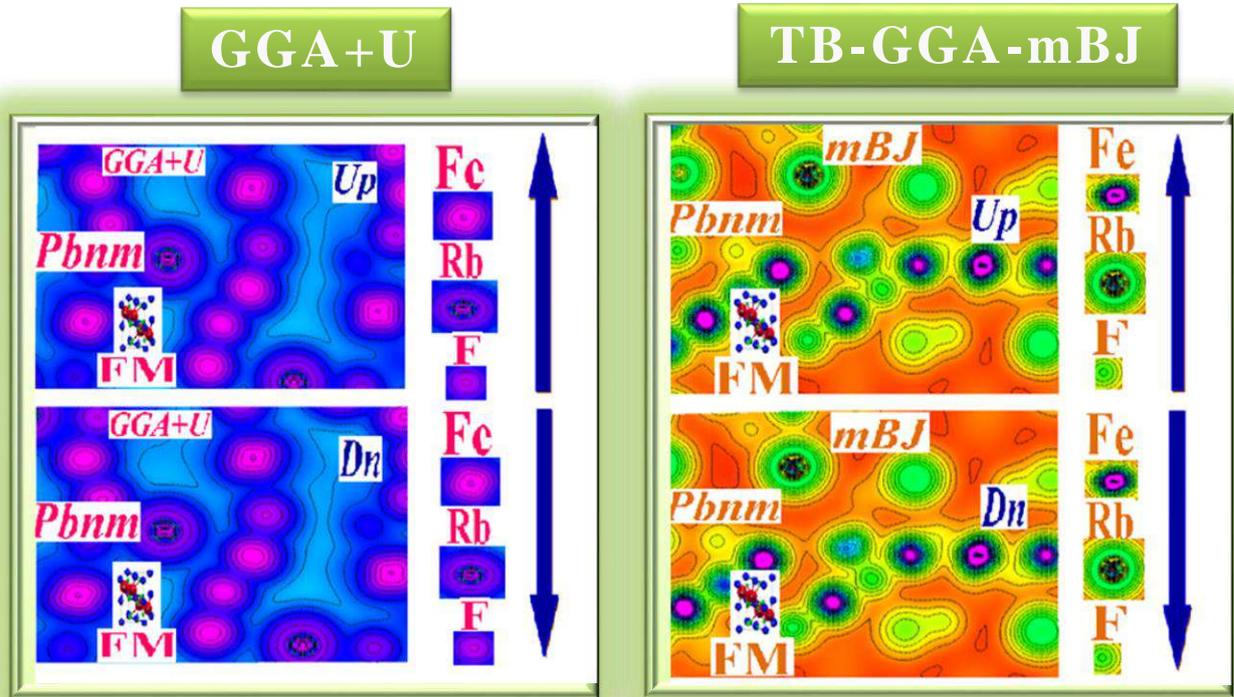


Figure II.131: Densité de charge du Fluoro-perovskite RbFeF_3 dans la phase Orthorombique-**Pbnm** en utilisant différentes approximations **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** pour la configuration Ferromagnétique (**FM**).



Pour compléter notre compréhension sur le comportement électronique et magnétique des matériaux **Fluorures** de la forme **ABF₃**, nous avons investi dans cette partie aussi les quatre structures cristallines choisies (Cubique (**Pm-3m**), Hexagonale-4H (**P63/mmc**), Orthorhombique (**Pnma**), et Orthorhombique (**Pbnm**)) pour les deux configurations magnétique (Non-Ferromagnétique (**NF**) et Ferromagnétique (**FM**)).

Les figures (**II.96, II.97, II.98, II.99, II.100, II.101, II.102, et II.103**) pour la structure cubique (**Pm-3m**) avec la configuration magnétique (**NF**), elles sont illustrées ci-dessus respectivement pour les **Fluorures** (**CsFeF₃, NaFeF₃, RbFeF₃, KFeF₃, KCoF₃, KNiF₃, TiFeF₃, et TlFeF₃**) montrent les contours de la densité de charge dans le **plan (110)** pour tous les **Fluorures** étudiés ici dans la structure cubique idéale désignée par le groupe d'espace (**Pm-3m**) à partir lequel on peut voir le comportement des trois éléments (**A, B et F**) qui les constituent. Les figures (**II.104, II.105, II.106, II.107, II.108, II.109, II.110, et II.111**) pour la même structure cubique (**Pm-3m**) avec la configuration magnétique (**FM**).

Les figures (**II.112, II.113, II.114, II.115, II.116, II.117, et II.118**) pour la structure Hexagonale-4H (**P63/mmc**) avec la configuration magnétique (**NF**), elles sont illustrées ci-dessus respectivement pour les **Fluorures** (**CsFeF₃, NaFeF₃, RbFeF₃, KFeF₃, KCoF₃, KNiF₃, TiFeF₃, et TlFeF₃**) montrent les contours de la densité de charge dans le **plan (110)** pour tous les fluorures étudiés ici dans la structure cubique idéale désignée par le groupe d'espace (**Pm-3m**) à partir lequel on peut voir le comportement des trois éléments (**A, B et F**) qui les constituent. Les figures (**II.119, II.120, II.121, II.122, II.123, II.124, et II.125**) pour la même structure Hexagonale-4H (**P63/mmc**) avec la configuration magnétique (**FM**). Les figures (**II.126, II.127, et II.128**) pour la même structure Orthorhombique (**Pnma**) avec la configuration magnétique (**FM**) pour les **Fluorures** (**CsFeF₃, NaFeF₃, RbFeF₃**). Et en dernière étape les figures (**II.129, II.130, et II.131**) pour la même structure Orthorhombique (**Pbnm**) avec la configuration magnétique (**FM**) pour les **Fluorures** (**CsFeF₃, NaFeF₃, RbFeF₃**).

La densité de charge tracée ici par les deux approches **GGA+U** et **TB-GGA-mBJ** montrent la présence de trois types de liaisons chimiques qui dominent les **Fluorures** étudiés. Le caractère covalent existe entre les atomes **A-A**, une autre liaison covalente à caractère ionique qui lie les atomes **A** et Fluorine **F**. ainsi qu'une troisième est de type ionique qui est retrouvée entre les atomes Fluorine **F-F**. Ces trois types de liaisons sont retrouvés dans les quatre structures cristallines étudiées dans cette thèse.

A partir des figures représentées ci-dessus, on remarque que la charge sphérique entre **A-F** avec (**A : Cs, Na, Rb, K, Ti, ou bien Tl**) est beaucoup plus importante que celle du **B-F** avec (**B : Fe, Co, ou bien Ni**). La densité de charge est due essentiellement à l'hybridation entre les états **d-A** et **2p-F** ce qui s'accorde parfaitement bien avec l'interprétation révélée dans la partie densité d'état. Tandis qu'on remarque que la contribution de la charge sphérique des atomes Fluorines **F** est moins importante.

Là aussi on remarque la différence entre les cinq approximations utilisées pour la configuration Ferromagnétique (**FM**). Les figures montrent clairement que la **TB-GGA-MBJ** donne des charges sphériques beaucoup plus dense autour de chaque élément tandis que la **GGA** et la **LDA** c'est moins bien, et que les deux approximations **L(S)DA+U** et **GGA+U** illustrent bien les densités de charge, mais ça ne reste que la **GGA+U** est la meilleure.

REFERENCES

- [1] : H. -J. Donnerberg, Atomic simulations of electrooptical and magnetooptical materials, Springer-Verlag, Berlin, 1999. And O. F. Schirmer, in: G. Borstel (Ed.), Defects and surfaceinduced effects in advanced perovskites, Kluwer, Dordrecht, **151**, 75, (2000).
- [2] : Toyoto Satoa, Dag Nore´usa, Hiroyuki Takeshitab, Ulrich Haussermann, Journal of Solid State Chemistry **178**, 338, (2005).
- [3] : J. W. Weenk and H. A. Harwi, Phys. Chrm. Solids. **38**, 1055, (1977)
- [4] : Syed Gibran Javeda, Asifullah Khan, Abdul Majid, Anwar M. Mirza, J. Bashir, Computational Materials Science **39**, 627, (2007).
- [5] : R. A. Evarestov, A. V. Bandura, E. N. Blokhin, Surface Science **602**, 3674 (2008).
- [6] : D. Visser, A. R. Monteith, H. R. R+nnow, W. J. A. Maaskant, Physica **B 276**, 302 (2000).
- [7] : Chun-Lan Ma, Xiao-Dan Wang, Xiao-Hui Song, Xiang Hao, Phys. Lett., **A 374**, 2388, (2010).
- [8] : Kousuke Nishimura, Ikuya Yamada, Kengo Oka, Yuichi Shimakawa, Masaki Azuma, J. Phys. And Chem. Of Solids **75**, 710, (2014).
- [9] : Hitoshi Yusa, Nagayoshi Sata, and Yasuo Ohishi, American Mineralogist, **92**, 648, (2007).
- [10] : Rune Sondena, Svein Stolen, and P. Ravindran, Tor Grande, Neil L. Allan, Phys. Rev. **B 75**, 184105 (2007).
- [11] : F. Gingla, T. Vogtb, E. Akibac, K. Yvon, J. Alloys and Compounds **282**, 125 (1999).
- [12] : Benhua Luo, Xueye Wang, Peng Jiao, J. Comput. Mater; Scie. **62**, 184 (2012).
- [13] : Julien Varignon and Philippe Ghosez, Phys. Rev **B. 87**, 140403, (2013).
- [14] : J. G. Zhao, L. X. Yang, Y. Yu, F. Y. Li, R. C. Yu, Z. Fang, L. C. Chen, C. Q. Jin, J. Solid State Chem. **180**, 2816 (2007).
- [15] : A. C. Garcia-Castro, N. A. Spaldin, A. H. Romero and E. Bousquet, Cond. Mat. Mtrl. Scie. **1**, 1311, (2013).
- [16] : C. -Q. Jin, J. -S. Zhou, J. B. Goodenough, Q. Q. Liu, J. G. Zhao, L. X. Yang, Y. Yu, R. C. Yu., T. Katsura, A. Shatskiy, and E. Ito, Proc Natl Acad Sci U S A. **105**, 7115, (2008).
- [17] : Mazaheri, M., Fallahi, S., Akhavan, M. Physica B: Physics of Condensed Matter, **406**, 3363, (2011).
- [18] : E. Jager, physica status solidi (**b**) **51**, 713, (1972).
- [19] : MM. J. P o r t i e r, A. Tressaud, J-L. Dupin et R. de Pape., Mat. Res. Bull. **4**, 45, (1969).
- [20] : K. Knox, Acta Cryst. **14**, 583, (1961).
- [21] : R. Fatehally, G. K. Shenoy, N. P. Sastry and R. Nagarajan, Phys. Lett. **25A**, 454, (1967)
- [22] : E. N. Maslen, N. Spaldaccini, T. Ito, F. Marumo, K. Tanaka, Y. Satow, Acta Crystall. **B 49**, 632, (1993).
- [23] : Rama Rao MV et al. J Phys Chem Solids, **62**, 797, (2001).
- [24] : Bertheville B, Fischer P, Yvon K. J Alliages Composés, **17**, 156, (2002).
- [25] : Chen Lei, Fan Huiqing, Zhang Miaohua, Yang Chao, Chen Xiuli. J Alloys Compd ;**492**, 313. (2010).
- [26] : R. Wang, Y. Shimojo, T. Sekiya, M. Itoh, Solid State Communications, **134**, 791, (2005).
- [27] : Le Paven C, Lu Y, Nguyen HV, Benzerga R, Le Gendre L, Rioual S, Benzegoutta D, Tessier F, Chevire´ F, Sharaiha A, Delaveaud C, Castel X. Thin Solid Films ,**76**, 553, (2014).
- [28] : *Srdjan M. Bulatovic*, in Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, (2010).
- [29] : Yamada Yasuhiro, Kanemitsu Yoshihiko. J Luminescence 2013;133:30.

- [30] : Li-Qian Cheng, Jing-FengLi, Journal of Materiomics, **2**, 25, (2016).
- [31] : BoJiang, De-YeLin, TorGrande, Sverre M.Selbach, Acta Materialia, **177**, 222, (2019).
- [32] : [8] Topolov VYu. Solid State Commun 2013;170(1).
- [33] : Jonker GH, Van Santen JH, Physica. 16 1950;337.
- [34] : Radhakrishna P, Hammann J, Ocio M, Pari P, Allain Y. Solid State Commun, **37**,813 (1981).
- [35] : MaheubAlamKalyanMandal, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **512**, 167062, (2020).
- [36] : Noura HAMDAD, Physica, **B 406**, 1194, (2011).
- [37] : Labdelli Abbes, Hamdad Noura, Results in Physics, **5**, 38, (2015).
- [38] : M. Musa SaadH.-E, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **94**, 1, (2016).
- [39] : ArijitGhosh, Md.G.Masud, K.Dey, B.K.Chaudhuri, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **75**, 374, (2014).
- [40] : S.H.Chen, Z.R.Xiao, Y.P.Liu, P.H.Lee, Y.K.Wang, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **323**, 175, (2011).
- [41] : E.JurčišinováM.Jurčišin, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **513**, 167085, (2020).
- [42] : KamleshYadav, H.K.Singh, G.D.Varma, , Physica B: Condensed Matter, 407, **1244**, (2012).
- [43] : R.C.Sahoo, Sananda Das, T. K. Nath, **11**, 724, (2019).
- [44] : JieXiong, Jiaqiang Yan, Adam A. Aczel, Patrick M. Woodward, Journal of Solid State Chemistry, **258**, 762, (2018).
- [45] : Y.Du, Z. X. Cheng, H. Y. Zhao, H. Kimura, P. Zhang, Z. P. Guo, X. L. Wang, Current Applied Physics, **11**, S236, (2011).
- [46] : Humaira Safdar Bhatti Syed, Tajammul Hussain, Feroz, Alam Khan, Shahzad Hussain, Applied Surface Science, 367, **291**, (2016).
- [47] : L. M. Salah, A. F. Mabied, M. H. Abdellatif, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **458**, 10, (2018).
- [48] : S. Ravi, C. Senthil kumar, Ceramics International, **43**, 14441, (2017).
- [49] : Fang Qing-Long, Zhang Jian-Min, Xu Ke-Wei. Phys B Condens Matter,**424**, 79, (2013).
- [50] : Maheub Alam, Kalyan Mandal, Gobinda GopalKhan, Journal of Alloys and Compounds, **822**, 153540, (2020).
- [51] : Sun Yin, Kun Gao, Shijie Xie, Avadh Saxena, Organic Electronics,**53**, 96, (2018).
- [52] : Avinash Daga, Smita Sharma, J. Modern Physics, **3**, 1891, (2012).
- [53] : Pierre J, Nossov A, Vassiliev V, Ustinov V. Phys Lett A, **250**, 435, (1998).
- [54] : Kumar A, Verma AS, Bhardwaj SR. The Open Appl Phys,**1**,11, (2008).
- [55] : Galasso F. Perovskites and High-Tc Superconductors. London: Gordon and Breach Science Pub; (1990).
- [56] : Mori T, Aoki K, Kamegashira N, Shishido T. Crystal structure of DyMnO₃. Mater Lett., **387**, 42, (2000).
- [57] : Ho Truong Giang, Ha Thai Duy, Pham Quang Ngan, Giang Hong Thai, Thu Do Thi Anh, Nguyen Ngoc Toan. Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol, **2**, 015012, (2011).
- [58] : Ding Hanping, Lin Bin, Jiang Yinzhu, Wang Songlin, Fang Daru, Dong Yingchao, Tao Shanwen, et al. J Power Sources **185**, 937, (2008).
- [59] : Ueda Yutaka, Nakajima Tomohiko. Progr Solid State Chem, **397**, 35, (2007).
- [60] : Breach Science Pub; (1990).
- [61] : Kumar A, Verma AS, Bhardwaj SR. The Open Appl Phys, **1**, 11 (2008).
- [62] : Mori T, Aoki K, Kamegashira N, Shishido T. Crystal structure of DyMnO₃. Mater Lett.; **387**, 42, (2000).

- [63] : U.Koroglu,S.Cabuk,E.Deligoz,SolidStateSci.**34**, 1, (2014).
- [64] : J. Cui, W .Liu, Physica **B 405**, 4687, (2010).
- [65] : K.H. Kim, K.H.Yoom, J.S.Choi, J. Phys. Hem. Solids, **46**, 1061, (1985).
- [66] : L.J. Hee, R. Karin, M. Phys. Rev. Lett. **104**, 204, (2010).
- [66] : S. Chattopad hyay,T. K. Nath,Curr. Appl. Phys. **11**, 1153, (2011).
- [67] : J.G. Banach,W. M. Temmerman, Phys. Rev. **B 69**, 054427, (2004).
- [68] : S.W. Cheong, M. Mostovoy, Nat. Mater. **6**, 13, (2007).
- [69] : Liu Liang, Lu Wencong, Chen Nianyi, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **65**, 855, (2004).
- [70] : M. Kestigian, F. D. Leipziger, W. J. Croft, and R. Guidoboni, Inorganic Chemistry **5**, 8, (1966).
- [71] : S. J. Pickart and H. A. Alperin, Journal of Applied Physics **42**, 1617,(1971).
- [72] : J. MLongo J . A Kafalas, Journal of Solid State Chemistry, **1**, 103, (1969).
- [73] : N. N. Greenwood, T. C. Gibbs, Mossbauer Spectroscopy (1971).
- [74] A. Ito, Y. Someya, S. Morimoto, Magnetic Properties Of The Perovskite Compound RbFeF₃ (1979).
- [75] : : E. M. Gyorgy, H. J. Levinstein, J. F. Dillon Jr., and H. J. Guggenheim, Journal of Applied Physics **40**, 1599, (2003)
- [76] : A. A. Mubarak, Saleh Al-Omari Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **15**, 211, (2015).
- [77] : Fabian L. Bernal, Kirill V. Yusenko, Jonas Sottmann, Christina Drathen, Jérémy Guignard, Ole Martin Løvvik, Wilson A. Crichton, and Serena Margadonna, Inorg. Chem. **53**, 12205 ,(2014).
- [78] : Richard J. D. Tilley, Perovskites, 328, ISBN: 978-1-118-93566-8, (2016).
- [79] : R. V. Pisarev, J. Ferre, R. H. Petit, B. B. Kritchvtsov, and P. P. Syrnikov, J. Phys. ... Letters, **13**, 533, (1972).
- [80] : Clark, D. T., Feast, W. J., Kilcast, D., Adams, D. B., and Preston, W. E., J. Fluorine Chem., **2**, 199, (1972).
- [81] : 17. P. Ganguly and C.N.R. Rao, Mater. Res. Bull., **8**, 405, (1973).
- [82] : R. R. Alfano, S. L. Shapiro: Phys. Rev. Lett. Commun. **68**, 1109, (1976).
- [83] : R. H. Petit et al. (1977).
- [84] : R. V. Pisarev, I. G. Sinii, N. N. Kolpakova, and Yu. M. Yakolev,W. Dixon, J. Appl. Phys., **38**, 5149, (1967).
- [85] : Atsushi Okazaki, and Yasutaka Suemune Journal of the Physical Society of Japan **16**, 671, (1961).
- [86] : Ibrir, S. Lakel and Saadi Berri, Revue science des matériaux, Laboratoire LARHYSS, **05**, 07, (2015).
- [87] : MM. J. Portier, A. Tressaud, R. de Pape et P. Hagenmuller Mat. Res. Bull. **3**, 433, (1968).
- [88] : A. Tressaud, R. de Pape, Hagenmuller, C.R. Acad.Sc. **Z 66**, 984, (1968).
- [89] : K. Knox, Acta Cryst. **14**, 583, (1961).
- [90] : M. Kestigian, F.D. Leipziger, W.J. Croft et R. Guidoboni, Inorg. Chem. **5**, 1462, (1966).
- [91] : Jaeryeong Lee, Heeyoung Shin, Jaechun Lee, Hunsang Chung, Qiwu Zhang, and Fumio Saito, Materials Transactions, **4**, 1457, (2003).
- [92] : Paul Hagenmuller, « Recherches Récentes Sur Les Composés A Large Domaine D'existence Contenant Un Même Elément A Deux Degrés D'oxydation Différents »
- [93] : S. Andersson, B. Cohen, U. Kuylenstierna et A. Magnéli, Acta Chem. Scand. **11**, 1641 (1957).
- [94] : j S. Anderson, 'Liversidge Lecture, Proc. Chem. Soc. **77**, (1964).

- [95] : D. J. M. Bevan et J. Kordis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1509 (1964).
- [96] : Roberto L. Moreira, Anderson Dias, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 1617 (2007).
- [97] : Y. Tomioka, Y. Okimoto, J. H. Jung, R. Kumai, Y. Tokura, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 2214, (2006).
- [98] : L. Q. Jiang, J. K. Guo, H. B. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu, C.H. Li, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 1531, (2006).
- [99] : O. Muller, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, NewYork-Heidelberg-Berlin, (1974).
- [100] : Raham Ali, Zahid Ali, Iftikhar Ahmad, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **388**, 143, (2015).
- [101] : P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, K. Schwarz, Techn.University at Wien, Austria, **3**, 9501031 (2001).
- [102] : J. P. Perdew and Y.Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244, (1992).
- [103] : J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [104] : Perdew JP, Zunger A. *Phys Rev*, **B 23**, 5048, (1981).
- [105] : Ceperly DM, Alder BJ. *Phys Rev Lett*, **B 23**, 5048, (1980).
- [106] : Tran F, Blaha P. *Phys Rev Lett* **102**, 226401, (2009).
- [107] : M. Cococcioni and S. de Gironcoli, *Phys. Rev.* **B 71**, 035105, (2005).
- [108] : *Kavan L, Grätzel M, Gilbert S E, Klemenz C and Scheel H J J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6716, (1996).
- [109] : A.S. Verma, A. Kumar, *J. Alloy. Compd.* **541**, 210 (2012).
- [110] : C. Cros, R. Feurer et M. Poucliard, *J.Fluorinr Chem.*, **7**, 605 (1976).
- [111] : M M. J. P o r t i e r , A. Tressaud, J-L. Dupin et R. de Pape., *Mat. Res. Bull.* **4**, 45, (1969).
- [112] : Hayatullah, G. Murtaza, R. Khenata c, S. Muhammada, A.H. Reshak, Kin Mun Wong, Bin Omran, Z.A. Alahmed , *Computational Materials Science* **85**, 402 (2014).
- [113] : E. G. Stew and D and H. P. Iooxsby, *Acta Cryst.* **6**, 49(1953).
- [114] : U. Ganiel, M. Kestigian, S. Shtrikman, *Phys.Lett.* **24A**. (1967).
- [115] : Donato E. Conte & Nicola Pinna, *Materials for Renewable and Sustainable Energy* **3**, 37 (2014).
- [116] :A. A. Mubarak, Saleh Al-Omari, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **382**, 211, (2015).
- [117] : R.L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 1617 (2007).
- [118] : A.S. Verma, A. Kumar, *J. Alloy. Compd.*, **541**, 210 (2012).
- [119] : Ramesh Narayan, S. Ramaseshan, *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 1287, (1978).
- [120] : Hayatullah, G. Murtaza, R. Khenata. Muhammada, A.H. Reshak, Kin Mun Wong, S. Bin Omran, Z.A. Alahmed, *Computational Materials Science*, **85**, 402, (2014).
- [121] : M. Abdul, S.L. Yeon, *Adv. Inf. Sci. Serv. Sci.* **2**, 3, (2010).
- [122] : M.P.J. Punkkinen , *Solid State Communications*, **111**, 477, (1999).
- [123] : A. Akande and S. Sanvito , arXiv:0704.1572v1 [cond-mat.mtrl-sci] (2007).
- [124] : I. Cio_ni, F. Illas and C. Adamo, *J. Chem. Phys.* **120**, 3811 (2004).
- [125] : Rick Ubic , *Journal of the Americain Ceramic Society*, **90**, 3326, (2010).
- [126] : M. Wildner and G. Giester, *Neues Jb. Miner. Abh.* **184**, 29, (2007).
- [127] : Abdul Majid , Yeon Soo Lee , Predicting lattice constant of cubic perovskites using support vector regression (2010).
- [128] : L. J. De Jongh, *Physica* **B 79**, 568 (1975).
- [129] : A. Okazaki, Y. Suemune, T. Fuchikami, *J. Phys. Soc. Jpn* **14**, 1823, (1959).
- [130] : J. Becquerel, W. J. de Haas and J. van den Handel, *Physica* **1**, 383 (1934).
- [131] : R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience, NewYork, **2**, 392, (1960).

- [132] : Roberto L. Moreiraa, and Anderson Diasb , Comment on “Prediction of lattice constant in cubic perovskites
- [133] : E. P. Maarchall, A. C. Botterman, S. Vega and A. R. Miedema, *Physica* **41**, 473, (1969).
- [134] : Abdul Majid, Asifullah Khan, Gibran Javed, Anwar Mirza, *Computational Materials Science*, (2010).
- [135] : M. Abdul, S. L. Yeon, *Adv. Inf. Sci. Serv. Sci.* **2**, 3 (2010).
- [136] : J. Lee, H. Shin, H. Chung, Q. Zhang, F. Saito, *Mater. Trans.* **44**, 1457, (2003).
- [137] : Atsushi Okazaki, and Yasutaka Suemune, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 671, (1961).
- [138] : L.Q. Jiang, J.K. Guo, H.B. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P.Wu, C.H. Li, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 1531, (2006).
- [139] : R.L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 1617, (2007).
- [140] G.A. Geguzina, V.P. Sakhnenko, *Crystall. Rep.* **49**, 15, (2004).
- [141] : Raham Zeb, Zahid Ali, Iftikhar Ahmad, Imad Khan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **388**, 143, (2015).
- [142] : L.Q. Jiang, J. K. Guo, H. B. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu, C. H .Li, *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 1531, (2006).
- [143] : R .L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 1617, (2007).
- [144] : A. S.Verma,V. K. Jindal, *J. Alloy. Compd.* **485**, 514, (2009).
- [145] : W. Rudoff, G. Linck, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **320**, 150, (1963).
- [146] : K. Kohn, R. Fukuda, S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 333, (1967).



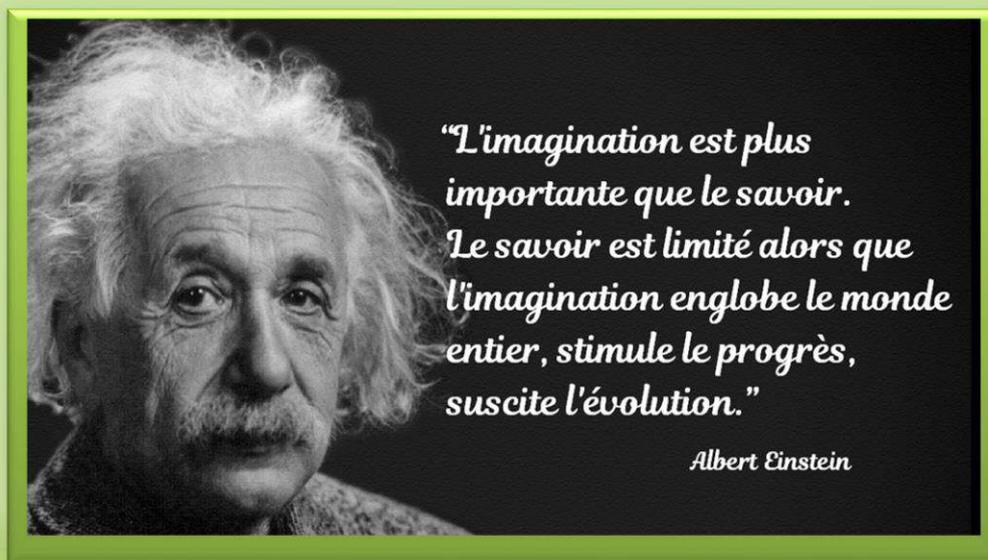
CONCLUSION GENERALE





Conclusion Générale





L'imagination est plus importante que le savoir. Le savoir est limité alors que l'imagination englobe le monde entier, stimule le progrès suscite l'évolution

*le progrès suscite l'évolution
l'imagination englobe le monde entier, stimule*



Conclusion Générale

Les matériaux pérovskites Fluorides ont pris un grand intérêt technologique récemment, qui est dû principalement à leurs applications technologiques variées, ainsi que leurs propriétés spécifiques et uniques. Grâce à cette étude approfondie sur huit matériaux dits **pérovskites Fluorides de la forme ABF₃** qui est le fruit de cette thèse, on a pu avoir une vision claire, une compréhension avisée, et un analyse détaillé sur le comportement physique de la structure Electromagnétique et la stabilité structurale de ce genre de matériaux, contribuant ainsi à affirmer et prédire des propriétés dans le cadre d'un calcul **Ab-Initio** théorique qui pourra être comparable à d'autres travaux théoriques ou expérimentaux. On a pu aussi comprendre leur mécanisme qui est influencé par leurs structures cristallines et par leurs configurations électroniques qui fait appel aux interactions entre les composants faisant apparaître le rôle important de l'effet de spin. Ce travail a permis de bien appréhender leurs structures électroniques et magnétiques qui nous ont facilité la tâche.

Nous avons fait ici une étude **Ab-initio** sur huit matériaux **pérovskites Fluorides (Fluoroperovskite)** différents et qui sont respectivement : **(CsFeF₃, NaFeF₃, RbFeF₃, KFeF₃, KCoF₃, KNiF₃, TiFeF₃, et TlFeF₃)** à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) vis à vis à la (**DFT+U**) basée sur description thématique des ondes planes augmentées et linéarisées (**FP-LAPW**) implémentée dans le code **Wien 2K**, en introduisant la correction de **U-Hubbard**. Le calcul **Ab-initio** sert à compléter la vision expérimentale ou théoriques déjà faite sur le matériau ou même nous de donner l'opportunité de conforter le nouveau sans données expérimentales ou théoriques qui est le cas ici pour le (**TiFeF₃**) qui a été étudié pour la première fois, et ce travail a eu l'honneur d'être publié pour la première fois (**TiFeF₃** n'a jamais été étudié auparavant ni expérimentalement ni théoriquement par qui que ce soit), c'était une prédiction de ses paramètres, et son comportement en faisant une comparaison entre lui et le (**TlFeF₃**) qui était déjà étudié dans la structure cubique. C'est l'une parmi les avantages d'un calcul **Ab-initio** qui facilite la tâche aux chercheurs scientifiques à exploiter le mystère sans des données précédentes.

On a fait appel à différentes structures cristallines (Cubique (**Pm-3m**), Hexagonale-**4H (P6/mmc)**, Orthorhombique (**Pnma**), et Orthorhombique (**Pbnm**)). Deux configurations magnétiques ont été prises en considération dans cette thèse, il s'agit de la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**), et la configuration Ferromagnétique (**FM**). Pour cela, nous avons utilisés différentes approximations (**L(S)DA, L(S)DA+U, WC-GGA, PBE -GGA, PBEsol -GGA et GGA+U**) dans un concept comparatif qui sert à prendre en considération les interactions d'échange et de corrélation parfaitement bien et surtout l'effet de spin qui est exprimé par les valeurs du moment magnétique. Les résultats révèlent que la **GGA+U** est beaucoup plus efficace, elle nous offre des paramètres de mailles beaucoup plus grands. Nos résultats s'accordent parfaitement bien avec les autres travaux théoriques et expérimentaux.

Nous avons effectués un calcul des propriétés magnétiques, donc il était indispensable de calculer le moment magnétique de chaque matériau, aussi pour chaque structure cristalline considérée et pour chaque approximation utilisée. D'après les résultats obtenus, nous avons

remarqué que le moment magnétique de l'élément B (**Fe, Co, Ni**) est le plus grand par rapport aux moments magnétiques des autres atomes A (**Cs, Na, Rb, K, Ti, et Tl**), et même plus grand que l'élément **F** qui a souligné une très faible contribution. Les résultats révèlent que le **Fluoride TlFeF₃** est beaucoup plus magnétique que les autres.

Les structures de bandes données ainsi que les densités d'état total (**TDOS**) et partielle (**PDOS**) illustrées en utilisant les différentes approximations la (**L(S)DA**), (**L(S)DA+U**), (**GGA**), (**GGA+U**) et l'approximation modifiée Berck-Johnson (**TB-GGA-MBJ**) ont prévu un comportement semi-conducteur qui a tendance à être isolant pour les structures cubiques, hexagonales et Orthorhombiques (**Pnma**) de nos **Fluorides**, et un comportement métallique pour la structure orthorhombique (**Pbnm**) des trois fluorides **CsFeF₃**, **NaFeF₃** et **RbFeF₃** ce qui est en bon accord avec les données expérimentaux et théoriques. On remarque parfaitement bien que l'approximation modifiée Berck-Johnson (**TB-GGA-MBJ**) élargit le gap.

La densité de charge plotée par huit matériaux **pérovskites Fluorides** en utilisant cinq approximations (**LSDA**), (**LSDA+U**), (**GGA**), (**GGA+U**) et (**TB-GGA-mBJ**) pour la configuration Ferromagnétique (**FM**), et les approximations (**LDA**), (**GGA**) pour la configuration Non-Ferromagnétique (**NF**) ont montré la présence de trois types de liaisons chimiques. Le caractère covalent (**B-B**), Ionique (**F-F**), et covalente à caractère ionique (**A-F**) et (**B-F**).

Les résultats obtenus montrent que ces matériaux **pérovskites Fluorides (Fluoro-pérovskites)** peuvent être utilisés dans des applications technologiques très performantes comme le stockage des mémoires, photoluminescence, le stockage de l'énergie renouvelable dans les panneaux pérovskite solaires (**PSCs**) et beaucoup d'autres due à leur comportement magnétique important trouvé. Ils sont très prometteurs pour l'avenir.