



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Par :

M^{elle} BELABBAS ZHOUR

Sur le thème

Etude datamining de la stabilité, formabilité et les propriétés mécaniques des fluoropérovskites de type ABF_3

Soutenue publiquement le 26/06/2023 devant le jury composé de :

Mme BACHIR Nadia	MCA	Université de Tlemcen	Présidente
Mr RERBAL Benali	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
Mme SAIDI Fatiha	MCA	ESGEE - Oran	Encadrante

Année Universitaire : 2022 ~ 2023

Remerciements

*Ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de recherche d'Etudes et
Prédiction des Matériaux*

*(LEPM) affilié à l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies
Renouvelables*

*(URMER) de la faculté des sciences sous la direction de Melle SAIDI
FATIHA Maitre de*

*Conférence (classe A) à l'Ecole Supérieure en Génie Electrique et
Energétique (ESGEE) –*

*Oran. Je lui adresse mes plus vifs remerciements pour son écoute active
Ses conseils judicieux et le soutien constant qu'elle m'a prodigué au cours
de l'élaboration de ce travail.*

Je remercie chaleureusement les membres du jury :

*Mme BACHIR Nadia, Maitre de conférences (classe A) à l'Université de
Tlemcen, d'avoir*

Accepté de présider le Jury de ce mémoire.

*Mr BENALI Rerbal, Maitre de conférences (classe A) à l'université de
Tlemcen*

D'avoir accepté d'être examinateur de ce mémoire.

*En fin, j'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille : mes sœurs,
mes frères et tous mes proches et amis qui m'ont accompagné, aidé,
soutenu et encouragé tout au long de mes études.*

Étudiants du master sans oublier les membres du laboratoire (LEP



Dédicace



Avec beaucoup de regret et de tristesse, je dédie ce travail à la mémoire de mes parents qui n'ont pas pu voir mon projet de fin d'études.

Je dédie ce mémoire

A ma sœur Hiba pour son amour qu'elle m'a toujours donné, son encouragement et toute l'aide qu'elle m'a apporté durant mes études.

A mon fiancé Boumediene et ma belle-famille.

A mon cher frère Laaredj pour son encouragement et soutiens qu'il a consentie à mon égard

A mes frères Houcine, Kadir et Yahia

A mes sœur Nassira, Aicha, Khalida et Asma.

A mes neveux et nièces et plus particulièrement Hadil source de joie et de bonheur.

A mes amies Sihem, Ikram et Aicha.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.1 Introduction	3
I.2. La structure cristalline des pérovskites.....	4
I.2.1. Description de la structure pérovskite	4
I.3. Les types des pérovskites	6
I.3.1. Pérovskite cubique	6
I.3.2 Pérovskite tétragonale (quadratique)	7
I.3.3 Pérovskite Rhomboédrique	8
I.3.4 Pérovskite orthorhombique.....	9
I.3.5 Les pérovskites monocliniques et tricliniques.....	9
I.3.6. Polymorphisme.....	10
I.4. Condition de stabilité de la structure pérovskite	10
I.4.1 Facteur de tolérance.....	11
I.4.2 L'ionicité des liaisons anions-cations.....	14
I.5. Les propriétés des pérovskites	15
I.5.1 Propriété électriques	15
I.5.2 Propriété piézoélectrique	17
I.5.3 Propriété magnétique.....	18
I.5.4 Les propriétés mécaniques.....	18
I.5.6. Propriétés photocatalytique	19

I.6. Domaine d’application des Pérovskites..... 19

I.7. Références23

CHAPITRE II : Les techniques d’exploitation des données

II .1 Introduction27

II.2 .Objectifs27

II.3.Les principe28

II.4. Les algorithmes30

 II.4.1. Les méthodes non- supervisées30

 II.4.2.Les méthodes supervisées30

 II.4.3 Les méthodes de réduction de données31

II.5. Les Techniques du Data Mining31

 II.5.1. Techniques descriptives31

 II.5.2. Les Techniques prédictives32

II.6 Les logiciels Data Minin33

II.7. L’Analyse en Composantes Principales33

 II.7.1 Introduction33

 II.7.2. L’Objectif de L’Analyse en Composantes Principales34

 II.7.3 Principe de la méthode34

 II.7.4. Identification du modèle ACP35

 II.7.5. Conclusion.....37

II.8. La méthode des moindres carrés partiels (PLS)38

 II.8.1 Introduction38

 II.8.2. L’algorithme de régression PLS.....38

II.8.3. Objectif.....	39
II.8.4 Intérêt de la régression PLS La régression PLS	39
II.8.5. Principe.....	40
II.8.6. Les avantages de la régression PLS	41
II.8.7 Conclusion.....	42
II.9. Références	42

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III.1 Introduction.....	45
III.2 Etude de La formabilité des fluoropérovskites	45
III.2.1 Le modèle ACP (Analyse en composantes principales)	46
III.2.2 Le modèle PLS (Partial Least Square).....	50
III.3 Etude des propriétés mécaniques	53
III.3.1 Bases de données	53
III.3.2 Techniques de calculs	54
III.3.2.1 L'analyse en composantes principales (ACP)	54
III.3.2.2 Le modèle PLS (Partial Least Square).....	60
III.4 Les references	64
Conclusion générale	66

Liste des Figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure [I.1] La pérovskite	4
Figure [I.2] Structure pérovskite cubique pm3m représentée par 8 mailles (a) vue en 2D, (b) vue en 3D	5
Figure [I.3] Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO ₃ , avec B au centre de la maille.....	5
Figure [I.4] : Pérovskite idéale cubique.....	6
Figure [I.5] : Exemple de structure pérovskite cubique : BaTiO ₃ à haute température	7
Figure [I.6] Pérovskite BaTiO ₃ quadratique et cubique.....	7
Figure [I.7] Structure rhomboédrique de cristal ZnAgF ₃	8
Figure [I.8] Structure orthorhombique de cristal SrRuO ₃	8
Figure [I.9] : Présentation de la maille monoclinique de cristal GdFeO ₃	9
Figure [I.10] : Maille de la pérovskite simple ABO ₃ cubique	10
Figure [I.11] : la relation entre la symétrie des groupes ponctuels cristallins et les propriétés diélectriques	12
Figure [I.12] : Diagramme des bandes d'énergie des matériaux conducteur, semi-conducteur, isolant	16
Figure [I.13] : Structure cristalline émergente de faible dimension des matériaux et dispositifs optoélectroniques aux halogénures métalliques et à la Pérovskite.....	20

Chapitre II : Les techniques d'exploitation des données

Figure [II.1] : Le processus de Datamining	29
Figure [II. 2] : Déroulement d'une analyse en composantes principales. (a) Distribution d'entrée. (b) Centrage et réduction de cette distribution. (c) Les deux axes principaux, correspondant aux vecteurs propres de la matrice de covariance de la distribution..	36

Chapitre III : Résultats et Discussions

Figure [III.1] Graphe des observations pour les fluoropérovskites	47
Figure [III.2] La variation du facteur de tolérance versus le facteur octaédrique pour les fluoropérovskites	49
Figure [III.3] Graphe des variables (Loading Plot) pour les pérovskites	49
Figure [III.4] Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable a_0	51
Figure [III.5] Graphe des variables (Loading Plot) pour les pérovskites	56
Figure [III.6] Graphe des observations (Score Plot) pour les pérovskites	58
Figure [III.7] Graphe superposant les échantillons et les propriétés (Pérovskites) ...	59
Figure [III.8] Variation du B en fonction de G pour les différentes pérovskites.....	60
Figure [III.9] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable E.....	61
Figure [III.10] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable a_0	62
Figure [III.11] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable B.....	63
Figure [III.12] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable G	63
Figure [III.13] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable E	64

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralités sur les Pérovskites

Tableau [I.1] : L'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance	14
Tableau [I.2] : Domaine d'application des pérovskites	22

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau [III.1] : Le paramètre de maille et les rayons atomiques, le facteur de tolérance t , le facteur octaédrique μ des pérovskites	46
Tableau [III.2] : Les paramètres de mailles prédits pour les fluoropérovskite	53
Tableau [III.3] : Bases de données des propriétés mécaniques des fluoropérovskites.....	53
Tableau [III.4] : Base de données des propriétés mécaniques des pérovskites (Suite).....	54
Tableau [III.5] : Matrice des corrélations des pérovskites.....	54
Tableau [III.6] : Cosinus carrés des variables (Pérovskites).....	57

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Le domaine de la science des matériaux connaît actuellement un niveau élevé d'activité à la fois dans la recherche scientifique et le développement technologique, avec des applications généralisées dans divers secteurs industriels. Depuis plus de dix ans, les matériaux possédant une structure pérovskite font l'objet d'un grand intérêt en raison de leurs caractéristiques électriques et magnétiques distinctives, ainsi que de leur comportement optique spécifique [1]. Ces attributs sont influencés par des modifications de température, de pression et de phase. La structure pérovskite est calquée sur le minéral CaTiO_3 , qui partage son nom. Cette structure est à la base d'une classification structurelle trouvée dans de nombreux nouveaux matériaux synthétiques de type ABX_3 (où X peut être O, F, H, I, Cl ou Br) [2].

Les Fluoro-pérovskites ternaires ont été largement étudiés sur plusieurs décennies, car ils ont plusieurs applications potentielles en raison de leur comportement super-ionique de la température optique et des propriétés physiques, telles que la ferroélectricité, l'antiferromagnétisme et la semi-conductivité. Les Fluoro-pérovskites présentent aussi des propriétés élastiques intéressantes y compris la dilatation thermique et les mesures acoustiques de constantes élastiques d'ordre supérieur, ce qui leur a permis de présenter des transitions de phase structurelles en fonction de la température et de la pression [3].

L'objectif de ce travail est d'analyser la formabilité des pérovskites au moyen d'un réexamen approfondi. Une nouvelle relation empirique a été établie pour les composés "fluoro-pérovskite" en examinant la corrélation entre le paramètre de réseau et les rayons ioniques. Dans ce mémoire, notre objectif est non seulement de concevoir de nouveaux composés mais aussi de les développer. Les pérovskites contenant du fluor présentent des propriétés mécaniques remarquables qui les rendent adaptées à diverses applications industrielles.

En effet, dans la conception de nouveaux matériaux, non seulement la création de données par le calcul ou l'expérience est importante, mais la façon d'analyser ces données de manière efficace et complète est également nécessaire. L'un des grands défis dans la conception de matériaux comprend la difficulté d'analyser de grandes quantités de données, la compréhension des tendances et corrélations entre les différentes propriétés, et l'utilisation de ces corrélations pour concevoir de nouveaux matériaux avec des propriétés désirées [4].

Introduction Générale

Dans ce mémoire, nous avons utilisé des techniques de datamining, notamment l'analyse en composantes principales (ACP) et la régression PLS, pour prédire de nouveaux matériaux aux propriétés souhaitées. Ceci est accompli en tirant parti des données existantes provenant de sources expérimentales et théoriques.

Divisée en trois chapitres principaux, ce mémoire comprend une introduction générale et une conclusion à côté de son manuscrit :

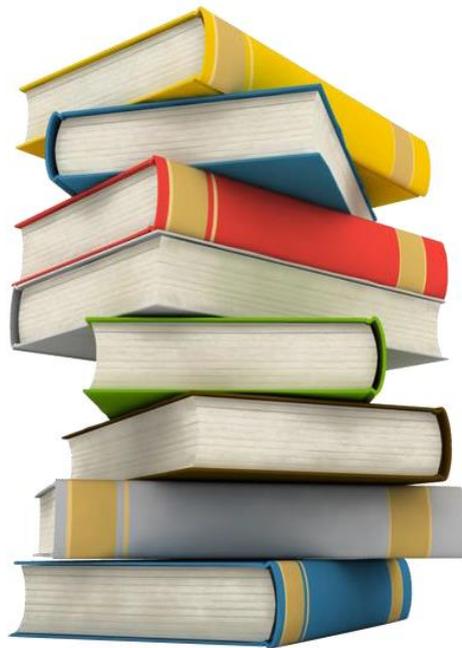
- Dans le premier chapitre, nous donnons un aperçu de l'état actuel du domaine et introduisons les concepts fondamentaux. Un aperçu de la structure cristalline, des propriétés et des caractéristiques des pérovskites sera fourni applications.
- Dans le deuxième chapitre à venir, deux techniques de Datamining seront présentées, en mettant l'accent sur leurs aspects analytiques. Les méthodes d'analyse en composantes principales (ACP) et de régression des moindres carrés partiels (PLS) sont au centre de ce texte. L'histoire, le développement et les principes fondamentaux de ces techniques sont présentés aux lecteurs.
- Dans le troisième chapitre, nous exposons les résultats liés au développement de nouvelles approches du Datamining, l'Analyse en composantes principales (ACP) et la régression (PLS), deux techniques informatiques qui ont été appliquées sur des fluoropérovskites afin d'étudier la formabilité et les propriétés mécaniques prédire de ces composés.

Références:

- [1] Husain, M.; Rahman, N.; Reshak, A.H.; Zulfiqar; Habib, A.; Ali, S.; Laref, A.; Al Bakri, A.M.M.; Bila, J. Insight into the physical properties of the inter-metallic titanium-based binary compounds. *Eur. Phys. J.* (2021).
- [2] A. V. Chadwick, J. H. Strange, G. A. Ranieri, and M. Terenzi, *Solid State Ion.* 9-10, 555 (1983).
- [3] Körbel, S.; Marques, M.A.L.; Botti, S. Stability and electronic properties of new inorganic perovskites from high-throughput ab initio calculations. *J. Mater. Chem. C* (2016).
- [4] Melle SAIDI Fatiha, *Génome des matériaux II : Conception de revêtements ultra durs sous forme de Super-réseaux en utilisant l'approche du Datamining* (Mai 2008).

Chapitre 01

Etude bibliographique



I .1. Introduction :

L'organisation de la matière sont très variés depuis le désordre complet des atomes ou des molécules d'un gaz sous faible pression jusqu'à l'ordre quasi parfait des atomes dans un monocristal. Les différentes études effectuées depuis les années cinquante jusqu'à nos jours sur les matériaux de type pérovskite, démontrent la richesse de cette famille. En effet, il existe de multiples combinaisons possibles, notamment selon la valence des cations utilisés, on peut avoir des combinaisons I-V comme KNbO_3 , II-IV comme SrCoO_3 ou bien III-III comme LaCoO_3 . D'autres combinaisons sont encore possibles en remplaçant l'oxygène par un autre anion comme S ou F. Un bon nombre de ces phases ABO_3 acceptent des sous stœchiométries plus ou moins importantes qui se traduisent par des lacunes sur les deux sites cationiques mais aussi sur le site anionique. Cette caractéristique unique permet d'atteindre des états de valence mixtes qui confère aux phases pérovskites des propriétés physiques ou chimiques remarquables [1].

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de « Lev Aleksevich Von Pérovski », un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple [2].

Les pérovskites sont des phases solides homogènes se composent de plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} et donnent des structures cristallographiques bien définie [3].

Généralement, les composés pérovskite ont une formule chimique ABX_3 , l'arrangement du réseau pérovskite peut être décrit comme un grand cation atomique ou moléculaire (chargé positivement) de type A au centre d'un cube. Les coins du cube sont alors occupés par des atomes B (également des cations chargés positivement) et les faces du cube sont occupées par un plus petit atome X à charge négative (anion).



Figure [I.1]: La pérovskite [4]

I.2. La structure cristalline des pérovskites:

I.2.1. Description de la structure pérovskite:

La structure pérovskite ABX_3 est constituée d'un enchainement tridimensionnel d'octaèdres BX_6 connectés par les sommets tandis que le cation A est entouré de 12 atomes X. Ils peuvent s'écrire par la forme ABX_3 dans lequel A et B désignent des cations :

- A de coordination 12 est situé au centre des sites dodécaédriques : plus de vingtaines d'éléments chimique comme les terres rares, les alcalinoterreux où les métaux alcalins (ex Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...).
- B de coordination 6 occupe les sites octaédriques de la structure : plus de cinquante éléments généralement les métaux de transition (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...).
- X : un anion ou une combinaison d'anions (l'oxygène, l'halogène et l'hydrogène). La maille pérovskite de plus haute symétrie est cubique. Les cations B, de coordinence 6, forment, avec les anions X, des octaèdres BX_6 (schématisés en bleu dans la Figure [I.3]) ; ceux-ci se touchent en leurs sommets formant un réseau tridimensionnel d'octaèdres. Les cations A sont situés dans les volumes vacants formés par les octaèdres et ont une coordinence de 12 [5].

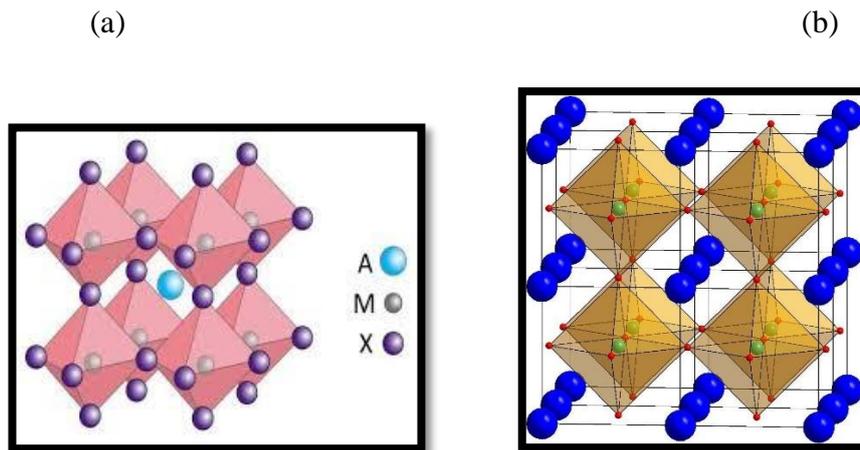


Figure [I. 2] : Structure pérovskite cubique pm-3m représentée par 8 mailles (a) vue en 2D, (b) vue en 3D [6].

La pérovskite idéale ABO_3 est décrite dans le groupe d'espace Pm-3m. C'est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation, B, se trouve dans un environnement octaédrique, les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A, se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées.

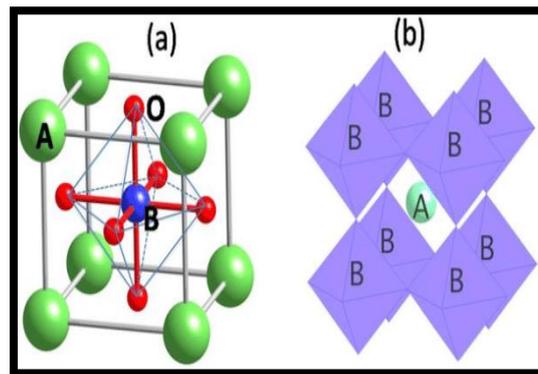


Figure [I.3] : (a) Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO_3 , avec B au centre de la maille et (b) pérovskite lattice structure [7].

En fait, en fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Dans la première (Figure. 1.4(a)) A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), et les oxygène se trouvent au milieu de chaque arête, dans la position 3d (0, 0, $\frac{1}{2}$). Dans la deuxième façon (Figure. 1.4(b)), l'origine est déplacée d'un vecteur ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), ce qui amène A à

occuper la position 1b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), B la position 1a (0, 0, 0) les oxygènes se trouvant au milieu de chaque face, dans la position 3c ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)[5].

I.3. Types de Pérovskite:

Peu d'études menées sur les pérovskites montrent une symétrie idéale cubique, hormis les cas où le matériau est traité à très haute température [8]. Ainsi, il est démontré que la symétrie de ces oxydes est, en majorité, orthorhombique ou rhomboédrique, et, dans des cas plus rares, tétragonale ou monoclinique. La symétrie idéale cubique subit des distorsions (élongation, déformation) à cause de divers paramètres [9].

I.3.1. Pérovskite cubique:

Dans la forme idéale, la structure cristalline de la pérovskite cubique ABX_3 peut être décrite comme consistant en des octaèdres $[BX_6]$ partageant les coins avec le cation A occupant le site de coordination 12 fois formé au milieu du cube de huit de ces octaèdres.

La structure **pérovskite** de plus haute symétrie est une structure de symétrie cubique. C'est par exemple la structure du titanate de baryum $BaTiO_3$ à haute température (voir figure ci-contre) [10].

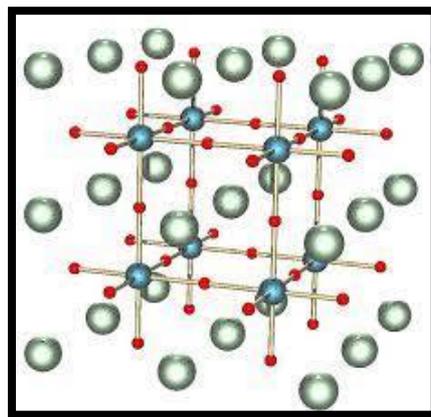


Figure [I.4] : Pérovskite idéale cubique [11].

Dans la structure pérovskite cubique, les anions (ici O^{2-}) forment un réseau d'octaèdres liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre est appelé site B. Il

est occupé par un cation, dans cet exemple Ti^{4+} . Le cation B présentera donc une coordinence 6. Les espaces entre les octaèdres sont des cuboctaèdres dont le centre constitue le site A. La coordinence des cations A est 12, en effet ils se trouvent sur un site à environnement anticuboctaédrique d'oxygène (le baryum dans la figure) [12].

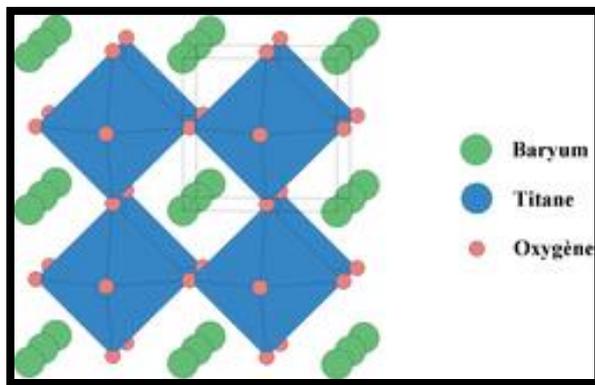


Figure [I.5] : Exemple de structure pérovskite cubique : BaTiO_3 à haute température[10].

I.3.2. Pérovskite tétragonale (quadratique):

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre oxygène à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso-type PbTiO_3 [13], les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , cela peut être lié à la plus grande puissance de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [13].

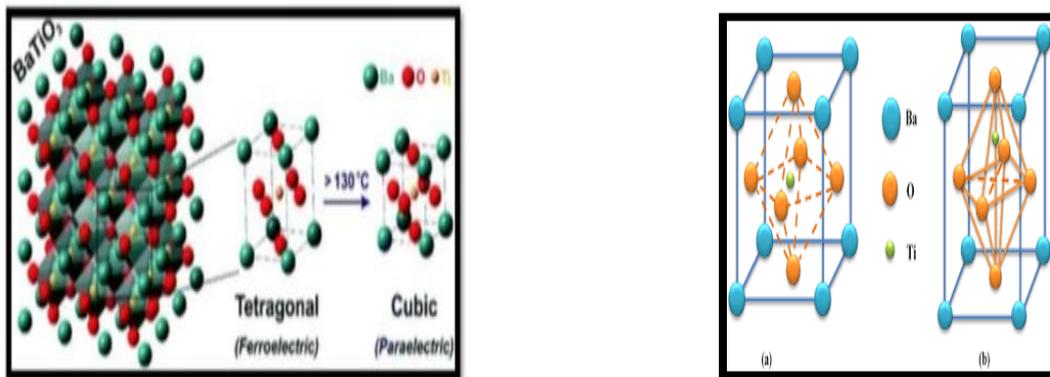


Figure [I.6] : Pérovskite BaTiO₃ quadratique et cubique [14].

I.3.3. Pérovskite Rhomboédrique:

La structure cristalline rhomboédrique est due à une rotation des octaèdres BO₆ autour de la direction cubique [111]. La maille élémentaire d'une maille rhomboédrique est une maille primitive hexagonale contenant six unités formulaires de ABO₃ avec les paramètres de maille : $a_H = b_H = \sqrt{2} a_C$, $c_H = 2\sqrt{3} a_C$, ou a_C est le paramètre de la maille cubique . En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique (Figure [I.8]). Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha \sim 90^\circ$ où $\alpha \sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha \sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont ZnAgF₃, LaNiO₃ et LaCoO₃ [15].

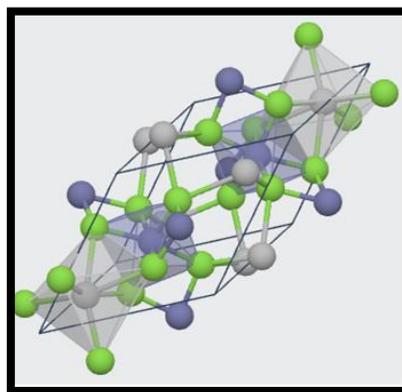


Figure [I.7]: Structure rhomboédrique de cristal ZnAgF₃ [16].

I.3.4. Pérovskite orthorhombique:

Cette structure est généralement décrite soit dans le groupe d'espace Pbnm soit celui de Pnma. Cette structure est due à la distorsion de la structure cubique idéale le long de la diagonale de la face du cube ce qui nous amène à une maille élémentaire unités formulaires ($Z=4$) d' ABO_3 . Comme exemples des matériaux adoptants la structure orthorhombique distordue c'est le $LaMnO_3$, $NaMgF_3$, $SrRuO_3$, etc... La structure $SrRuO_3$ est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pnma et les paramètres de mailles sont : $a = 5.615 \text{ \AA}$, $b = 5.660 \text{ \AA}$ et $c = 7.928 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$ [17].

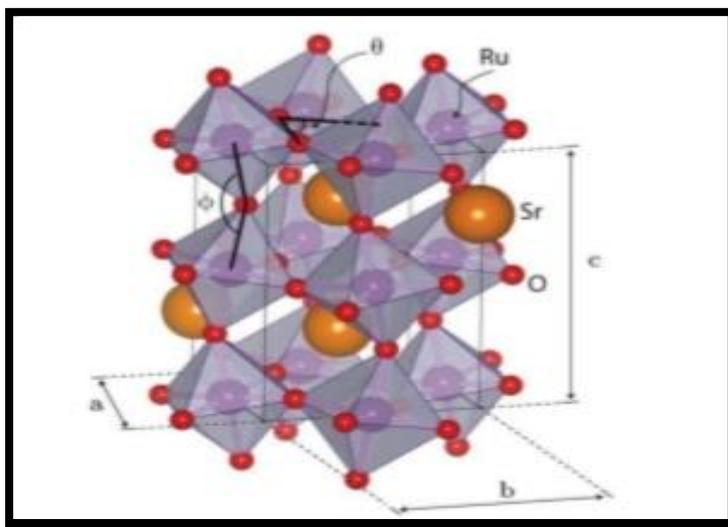


Figure [I.8] : structure orthorhombique de cristal $SrRuO_3$ [18].

I.3.5. Les pérovskites monocliniques et tricliniques:

Les mailles unitaires tricliniques ($AgCuF_3$, $CsPbI_3$, $PbSnO_3$, $BiCrO_3$, etc.) ou monocliniques ($BiMnO_3$, $BiSCO_3$) ont été rapportées dans plusieurs cas. Dans d'autres cas ces mailles se sont avérées être des pseudo -mailles d'une vraie maille multiple prenant l'exemple des phases de type $GdFeO_3$ ont été classées sur les bases d'un pseudo- maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [19].

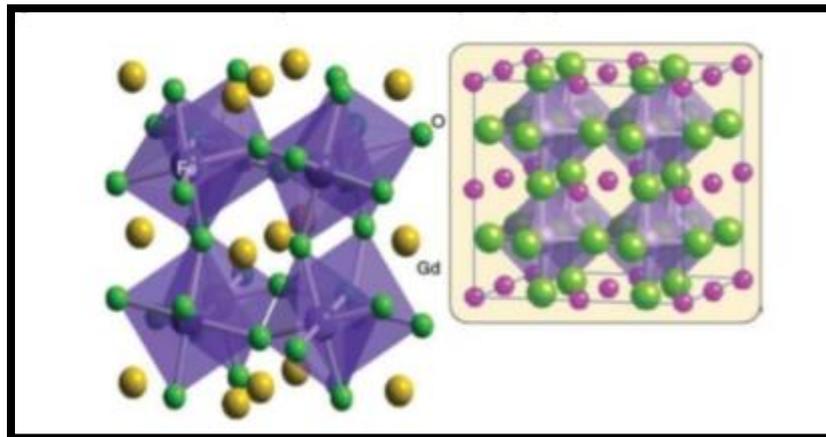


Figure [I.9]: Présentation de la maille monoclinique de cristal $GdFeO_3$ [20].

I.3.6. Polymorphisme:

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux de type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes pour les propriétés physiques et à leurs applications.

Par exemple, dans $BaTiO_3$ et $KNbO_3$ on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a' \sim 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température[21].

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

La structure pérovskite cubique de symétrie dans le cas idéal est déformée et présente des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques. Si on évalue les mécanismes responsables de ces déformations, On trouve:

- Déformations des octaèdres (BO_6).
 - Déplacements des cations (B) dans les octaèdres. Inclinaison des octaèdres.
- Les deux premiers sont la conséquence des instabilités électroniques telle que la

distorsion de Jahn-Teller pour laquelle la déformation de la structure peut être due à la compression des octaèdres BO_6 . Le troisième peut être réalisé par inclinaison (tilting en anglais) des octaèdres BO_6 reliés par le sommet. Ce type de distorsion est observée lorsque le noyau du cation A est faible [22]. Les raisons de la stabilité de la structure pérovskite dépendent principalement de deux facteurs : Le facteur de tolérance « t », et le facteur ionicité des liaisons anions-cations[23].

- ✓ La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

I.4.1 Facteur de tolérance t :

Goldschmidt a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite[24].

La flexibilité de la structure pérovskite se prête à une grande variété de substitutions, selon le choix des atomes sur les sites A et B. Particulièrement la relation entre les longueurs des sous-réseaux A et B joue un rôle important dans la détermination des propriétés de ces matériaux. Cette relation est souvent caractérisée par le facteur de tolérance de Goldschmidt, t . Dans la structure idéale, où les atomes se touchent les uns les autres, la distance (la maille aux rayons ioniques des atomes B et O) B-O est égale à $a/\sqrt{2}$ (où a désigné le paramètre de la maille cubique), tandis que la distance A-O est $a/\sqrt{2}$, donnant lieu à cette relation entre les rayons ioniques $r_A+r_O = (r_B+r_O)/\sqrt{2}$. (Comme le montre la Figure [I.11]) :

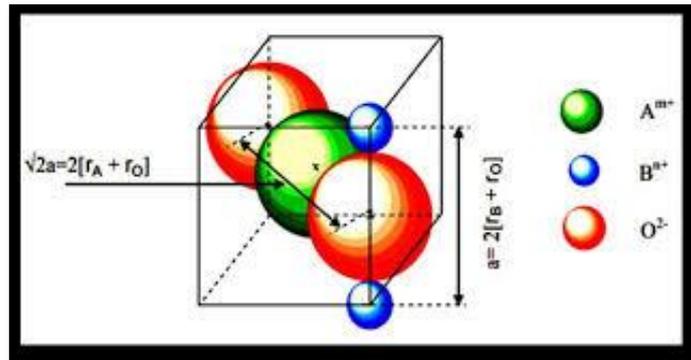


Figure [I.10]: Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique [11].

Cette égalité n'est cependant pas exactement obéie dans les composés ABO_3 . Le facteur de tolérance de Goldschmidt mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes et permet d'avoir une idée de la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons des ions A, B et O :

$$t = \frac{r_A + r_O}{(r_B + r_O) / \sqrt{2}}$$

(I.1)

Expérimentalement, la structure pérovskite est stable pour $0,88 < t < 1,10$ ce qui permet une grande variété de substitutions sur les sites A et B et par conséquent l'existence d'un grand nombre de composés ayant cette structure. Selon la valeur de t , on observe des modifications structurales plus ou moins importantes par rapport à la structure prototype cubique.

On peut alors écrire :

Soit :

$$2(r_B + r_O)^2$$

(I.2).

Et :

$$t = \frac{(r_A + r_{O/F})}{(r_B + r_{O/F}) * \sqrt{2}}$$

(I.3).

Chapitre I : Etude Bibliographique

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} \cdot d_{B-O}}$$

(I.4).

Pour les fluor-pérovskites du type ABF_3 , le facteur de Goldschmidt peut être aussi déterminé à partir des rayons ioniques des atomes qui forment la structure de ces composés

$$t = \frac{(r_A + r_F)}{(r_B + r_F) \cdot \sqrt{2}}$$

(I.5).

Où :

r_A , r_B , r_O et r_F sont les rayons ioniques associés respectivement aux cations A, B et de l'ion oxygène ou fluore, regroupés dans les tables de Shanon, d_{A-O} et d_{B-O} sont les distances cation-oxygène. « le facteur de tolérance » « t » est une mesure de l'ajustement du cation du site A au coin cubique partageant l'octaèdre réseau. Dans une pérovskite cubique, deux fois la longueur de la liaison B-X est le bord de la cellule et deux fois la longueur de la liaison A-X est égale à la diagonale du visage. Le facteur de tolérance de Goldschmidt est introduit pour évaluer la stabilité des pérovskites et rend compte des distorsions présentes dans la structure (déformations, rotations, basculement d'octaèdres...) [25].

La structure de pérovskite cubique pouvait être maintenue pendant $0,95 < t < 1,04$. Alors que, si t supérieur à 1,05, le composé sera cristalliser en structure hexagonale, et si $0,75 < t < 0,9$ il adoptera une structure orthorhombique et lorsqu'il se trouve entre $0,95 \leq t \leq 0,99$, la structure sera rhomboédrique. Si $t < 0,75$ le composé n'est pas une pérovskite. Cependant, il existe d'autres facteurs (par exemple, la température, l'atmosphère) qui affectent la structure cristalline d'un matériau, ne sont pas pris en compte dans le calcul du facteur de tolérance [26].

On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance comme le montre le Tableau [I.1].

$t < 0.75$ ilménite	$0.75 < t < 1.06$ pérovskite			$t > 1.06$ hexagonal
	$0.75 < t < 0.95$ Distorsion Orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ cubique	

Tableau [I.1] : L'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [27].

L'utilisation du facteur de tolérance t n'est pas limitée uniquement à fournir des indications sur la stabilité des structures, mais permet également d'obtenir de précieuses informations concernant les propriétés physiques des matériaux.

- Si $t > 1$, lorsque le cation positionné sur le site A, la cavité cuboctaédrique devenue entièrement rempli, le cation présent sur le site B se déplace hors du centre de la cavité afin de minimiser les distances B-O et diminuer la coordinance du cation B. Observé par exemple pour les composés BaSnO_3 ($t = 1,025$) et CaCrO_3 ($t = 1.001$) à température ambiante.

- Si $t < 1$, le cation présent sur le site B comble la cavité octaédrique et le cation situé en A est plus petit que la cavité cuboctaédrique. On observe alors une déformation de celle-ci afin de les réduire distances A-O la coordinance du cation présent sur le site A. C'est le cas du composé pérovskite BiFeO_3 ($t = 0.913$) et PrCoO_3 ($t=0,956$). En effet, de nombreuses études basées sur le calcul du facteur de tolérance, se sont associées à prédire et inventorier les évolutions structurales de plusieurs composés [28].

I.4.2. L'ionicité des liaisons anions-cations:

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion-cation. Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling :

Où : sont respectivement les différences d'électronégativité entre A et O, B et O. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO₃ [29].

Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling :

$$\Delta E = (X_{A-O} + X_{B-O})/2 \quad (\text{I.6})$$

Où :

X_{A-O} : la différence d'électronégativité entre A et O.

X_{B-O} : le différence d'électronégativité entre B et O.

Des valeurs de ΔE élevées favorisent la stabilité thermique de la structure pérovskite [30].

I.5. Les propriétés des pérovskites:

Les pérovskites sont un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques: elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité, accélèrent les réactions chimiques et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique. Mais ce ne sont pas là leurs seuls avantages, il est encore possible de manipuler les propriétés des pérovskites. Pour cela on procède à la substitution de certains éléments de leur grille cristalline, comme dans un jeu de construction, ce qui permet d'obtenir des matériaux fonctionnels aux caractéristiques «sur mesure»[31].

I.5.1. Propriétés électriques:

Les pérovskites isolantes sont généralement décrites comme diélectriques, piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques. Ces noms décrivent la réponse

du matériau, qui est toujours une polarisation électrique, à un stimulus externe appliqué.

Il existe une hiérarchie bien établie entre ces propriétés et la structure cristalline de la phase Figure [I.12]. Les ferroélectriques sont un sous-ensemble non Centrosymétriques des pyroélectriques qui montrent une polarisation électrique spontanée P_s , même en l'absence d'un champ électrique [32].

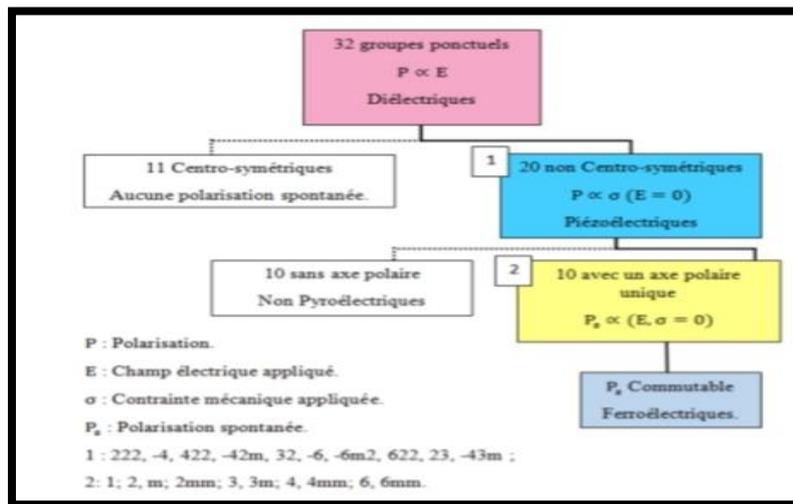


Figure [I.11] : la relation entre la symétrie des groupes ponctuels cristallins et les propriétés diélectriques [30].

Les propriétés électroniques peuvent être représentées par la théorie des bandes par un diagramme de bande d'énergie, cette théorie issu de la théorie des orbital moléculaires celui-ci est établi à partir des niveaux atomiques des éléments composant le solide et comprend une bande de valence qui est formé par les orbitales liantes ,et complètement remplie la plus haute en énergie et une bande de conduction qui formé par les orbital anti-liantes ,cette bande est la première bande inoccupée séparées par un gap de largeur (EG) représentant l'écart énergétique entre les niveaux supérieurs et inférieurs des deux bandes ou appelée énergie de bande interdite la Figure [I.13] représente les positions des bandes d'énergie [25].

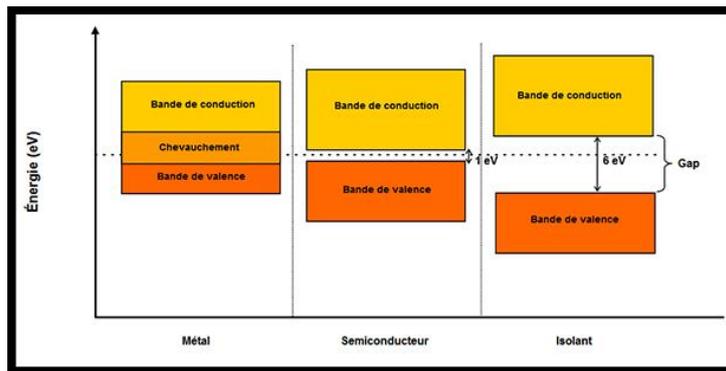


Figure [I .12]: Diagramme des bandes d'énergie des matériaux conducteur, semi-conducteur, isolant.

L'occupation par les électrons de ces bandes et l'énergie du gap définissent la nature du solide : isolant si elles sont séparées de plusieurs (eV), semi-conducteur si elles sont séparées de l'ordre de 1 eV, métallique si elles se chevauchent, les pérovskites ABO_3 peuvent être considérées comme la combinaison de deux oxydes : un oxyde d'un élément à caractère ionique (le cation A) et un oxyde d'élément de transition à caractère plus covalent (le cation B) [33]. Le plus souvent, le diagramme de bande est celui de l'oxyde de l'élément de transition. Il met en commun les électrons des couches supérieures de l'oxygène et de l'élément de transition, ce dernier d'une part son nombre d'électrons, possède une couche électronique supérieure d composée de 5 orbitales tandis que les oxygènes possèdent une couche électronique supérieure 2p composée de 3 orbitales [34], Enfin les valeurs de bande interdite sont importantes pour un certain nombre d'applications des pérovskites comme les composants isolants à grand gap sont utilisés dans la réalisation des condensateurs pour le stockage d'énergie.

I.5.2. La piézoélectricité :

La piézoélectricité est un phénomène correspondant à l'apparition de charges et donc d'une polarisation sous l'influence d'une contrainte mécanique. C'est l'effet piézoélectrique direct. L'effet piézoélectrique inverse correspond à la déformation d'un matériau sous champ électrique. Cette propriété n'est observée que dans les cristaux appartenant à une classe non-centrosymétrique [35].

Les matériaux pérovskites piézoélectriques de formule générale $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) sont élaborés à partir du titanate de plomb, $PbTiO_3$, ferroélectrique, et du zirconate de

plomb, PbZrO_3 anti-ferroélectrique. En toutes proportions, ce mélange de composés forme une solution solide totale étendue de zircono-titanate de plomb. Les propriétés piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures aux autres matériaux piézoélectriques[36].

I.5.3. Propriétés magnétiques:

L'occupation particulière d'un orbital spécifique que permet d'optimiser non seulement les propriétés de transport, mais aussi l'état magnétique des oxydes de métaux de transition (OMT) ; La nature de l'ordre magnétique dans les solides est étroitement liée au caractère des interactions d'échange entre les atomes magnétiques. Ces interactions sont décrites par un hamiltonien d'Heisenberg [37] :

$$\mathbf{H} = -2 \sum_{j,i} j_i \vec{s}_i \vec{s}_j$$

(I.10)

Où :

J : présente l'interaction magnétique entre les spins $\sim S_i$ et $\sim S_j$ sur les sites i et j , la constant d'échange J dépendent de la variation d'énergie d'échange d'état singulet et triplet.

$$J = E_s - E_t$$

(I.11)

Si $\left\{ \begin{array}{l} J > 0, E_s > E_t : \text{couplage ferromagnétique, } \uparrow\uparrow \\ J < 0, E_s < E_t : \text{couplage antiferromagnétique, } \uparrow\downarrow \end{array} \right\}$

De plus, d'après le modèle de Heitler-London l'échange est intra-atomique lorsque les états triplet sont favorisé et interatomique si l'état singulet est favorisé[38] .

I.5.4. Les propriétés mécaniques:

Les propriétés mécaniques des matériaux peuvent être comprises en utilisant les constantes élastiques. La détermination des propriétés mécaniques dans la physique des matériaux joue un rôle important, car elle permet de recueillir des informations telles que :

- ✓ La dureté qui signifie la résistance de la surface de l'échantillon à la pénétration d'un poinçon. S'il résiste bien, il est dur sinon il est ductile. Les indicateurs de la dureté sont le module de compressibilité (B) et le module de cisaillement (G).
- ✓ La rigidité qui signifie la capacité d'un corps solide à des déformations lorsqu'il soumit à des dislocations mécaniques. Elle dépend principalement de la pièce et des modules d'élasticité des matériaux. L'indicateur de la rigidité est le module de Young (E).
- ✓ La ductilité qui signifie la capacité d'un système ou matériaux à se déformer plastiquement sans se rompre. les indicateurs de ductilité sont : le rapport $B/G > 1,75$ et $C_{12}-C_{44} > 0$ (la pression de Cauchy).

I.5.5. Propriétés photocatalytique:

Les oxydes pérovskites parmi les nombreux matériaux photocatalytiques qui se sont révélés très prometteurs et efficaces comme photocatalyseurs sous irradiation de la lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés pérovskites influe fortement sur la séparation des porteurs de charge photogénèses. Plusieurs travaux de recherches ont été menés sur les matériaux de pérovskites tels que les titanates [26,27], les tantalites [28,29], les pérovskites à base de vanadium et de niobium [30,31], et les ferrites [32,33] ont montré une excellente activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis [40].

I.6. Domaine d'application des Pérovskites:

La famille des cristaux de pérovskite est un groupe de matériaux qui ont attiré l'attention ces dernières années en raison de leurs propriétés exceptionnelles et de leurs applications potentielles en nanotechnologie. L'un des domaines de recherche les plus passionnants est leur utilisation dans le développement de cellules solaires nanostructurées. Ces matériaux ont le potentiel d'améliorer considérablement l'efficacité et la rentabilité de la production d'énergie solaire, ce qui en fait un domaine de recherche très prometteur pour les scientifiques et les ingénieurs. Avec leurs caractéristiques physiques et chimiques uniques,[41] les pérovskites ont le potentiel de révolutionner la façon dont nous exploitons et utilisons l'énergie solaire.

Les pérovskites trouvent une large application dans l'électronique moderne en raison de leur forte permittivité diélectrique[42], de leur coefficient piézoélectrique élevé, de leur ferroélectricité, de leur semi-conductivité, de leur activité catalytique et de leur thermoélectricité.

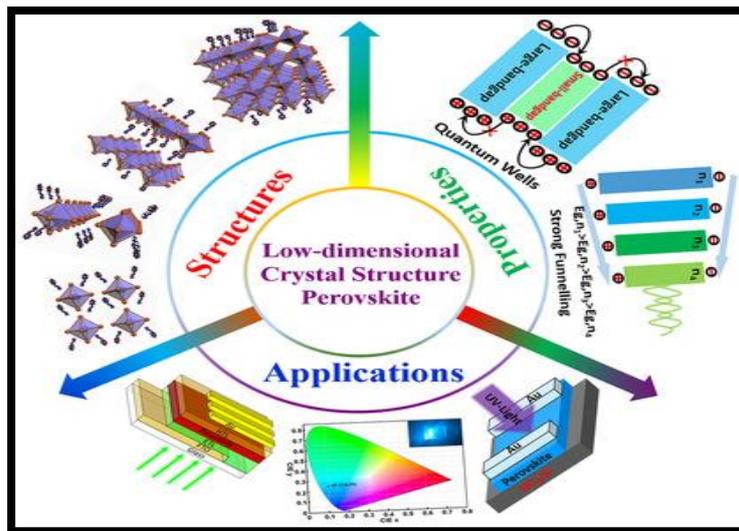


Figure [I.13] : Structure cristalline émergente de faible dimension des matériaux et dispositifs optoélectroniques aux halogénures métalliques et à la pérovskite [43].

Ces propriétés se prêtent à de nombreuses applications technologiques dont les guides d'ondes optiques, les sondes à oxygène à haute température, les dispositifs d'onde

Chapitre I : Etude Bibliographique

acoustique de surface, les mémoires dynamiques à accès sélectif, les doubleurs de fréquence, les matériaux piézoélectriques déclencheurs et les condensateurs high-K

Dans le domaine de l'optoélectronique, une utilisation en tant que diélectrique pour la fabrication des condensateurs multicouches, des thermistances, des transducteurs, et aussi en tant que capacité intégrée dans le circuit CMOS (Complementary Metal Oxyde Semiconductor) pour gagner en compacité dans les téléphones mobiles, les microsystèmes résonants pour scanners optiques, résonateur acoustique pour les communications, capteur infrarouge pour caméras nocturnes ou encore mémoires de stockage non volatiles, mais aussi dans les appareils à microondes, et les manomètres[44].

Le domaine		Les applications
Pyroélectricité		Détecteurs thermiques Imageurs IR
Piézoélectricité	Directe	Déformation \longrightarrow Champ électrique : Générateurs d'impulsion haute tension (allumage des gaz, briquets) Capteurs (accéléromètres, imageurs IR, télécommande, microphones, hydrophones)
	inverse	Capteur sonar Filtres électromécaniques
		<ul style="list-style-type: none"> • les guides d'ondes optiques, les dispositifs d'onde acoustique de surface, • les sondes à oxygène à haute température, les mémoires dynamiques à accès sélectif, • les matériaux piézoélectriques

Chapitre I : Etude Bibliographique

Technologiques		<p>déclencheurs</p> <ul style="list-style-type: none"> • les condensateurs high-K • les doubleurs de fréquence
Ferroélectricité		<ul style="list-style-type: none"> • Condensateurs • Déphaseurs HF • Filtres ultrasonores • Transducteurs ultrasonores • Mémoires non volatiles • Diodes optiques • Doubleurs • Modulateurs
Antiferroélectricité		<ul style="list-style-type: none"> • Transducteurs • Condensateurs de stockage d'énergie
l'optoélectronique		<ul style="list-style-type: none"> • diélectrique pour la fabrication des condensateurs multicouches, des thermistances, des transducteurs • capacité intégrée dans le circuit CMOS (Complementary Metal Oxyde Semiconductor) pour gagner en compacité dans les téléphones mobiles, les microsystèmes résonants pour scanners optiques, résonateur acoustique pour les communications, • capteur infrarouge pour caméras nocturnes ou encore mémoires de stockage non volatiles,

Tableau [I.2] : Domaine d'application des pérovskites.

Les pérovskites de faible dimension ont été démontrées avec succès dans diverses applications électroniques et optoélectroniques. Ici, les structures cristallines, les propriétés optoélectroniques uniques et les développements récents dans les applications des pérovskites de faible dimension sont abordés. Il offre une meilleure compréhension des relations entre les structures et les propriétés, et ouvre plus de possibilités pour des applications optoélectroniques généralisées basées sur des pérovskites de faible dimension dans le futur [45].

I.7. Références:

- [1]: B. Yazid, « Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de lanthane », Université de JIJEL, 2007.
- [2]: O. Ben Mya, « Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ », Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.
- [3]: R.H. Mitchell, Perovskites: modern and ancient, Almaz Press, Thunder Bay, Ont., 2002.
- [4]: I. Aruna, B. R. Mehta, L. K. Malhotra, and S. M. Shivaprasad. Adv. Funct. Mater. 15, 131 (2005).
- [5]: J.C. Burfoot, G.W. Taylor, Polar Dielectrics and Their Applications, University of California Press, 1979.
- [6]: Melle CHENINE DJOHAR , Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites (2019) .
- [7]: Florent MARLEC , (2018), thèse de doctorat de l'université de rennes - nouveaux matériaux perovskites ferroelectriques : ceramiques et couches minces issues de la solution solide $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$.
- [8]: C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, Chem. Rev. 93 (1993) 1205.
- [9]: J.C. Burfoot, G.W. Taylor, Polar Dielectrics and Their Applications, University of California Press, 1979.
- [10]: C. Michel and B. Raveau, Rev. Chim. Miner.21, 407 (1984).
- [11]: C. Y. BENAÏSSA, « Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC₃ Etude du premier principe », UNIVERSITE DE MOSTAGANEM, 2018.
- [12]: H.M. Tütüncü, S. Duman, S. Bagci, and G.P. Srivastava, J. Phys : Conf. Ser. 92 (2007) 012140.

Chapitre I : Etude Bibliographique

- [13]: G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, DIELECTRIC POLARIZATION AND LOSSES OF SOME COMPLEX COMPOUNDS, Zhur Tekh Fiz. Vol: 28 (1958).
- [14]: N. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava, Nature 411 (2001) 54.
- [15] : H. Saoudi, (2018), Synthèse et caractérisation des matériaux $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{CO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) : Application dans le domaine de capteurs de gaz de NH_3 et CO , Thèse de doctorat, Université Aix Marseille et de l'Université de Sfax, Tunisie.
- [16]: Mme. ARRAR Amina , Synthèse Et Analyses Physiques De Surface Des Films Pérovskites Type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3 \pm \delta}$ Pour Des Applications Magnétiques (2019)
- [17]: <https://materialsproject.org/materials/mp-998537>.
- [18]: H. Saoudi, (2018), Synthèse et caractérisation des matériaux $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{CO}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.20$) : Application dans le domaine de capteurs de gaz de NH_3 et CO , Thèse de doctorat, Université Aix Marseille et de l'Université de Sfax, Tunisie.
- [19]: J. M. Rondinelli, N. M. Caffrey, Materials Department, University of California, Santa Barbara, California(2008) 93106-5050.
- [20]: Malika Diafi thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 03/07/2013
- [21] : Chahrazed Aouragh , Etude ab initio des propriétés structurales et électroniques de la pérovskite PbZrO_3 (2020) .
- [22]: F. Bouchareb, (2017), Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérostructure $\text{SrMnO}_3/\text{SrVO}_3$, Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen. Tlemcen.
- [23]: V. M. Goldschmit, Geochem, Vert. Elem. pp.7, 8 (1927).
- [24]: J.B. Phillip, P. Majewski, L. Alff, A.Erb, R. Gross, Phs. Rev.,B28, 2003, 1444 .p.13.

Chapitre I : Etude Bibliographique

- [25]: V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII* (1928).
- [26]: R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr.* 32, 751 (1976).
- [27]: L.M. Feng, L.Q. Jiang, M. Zhu, H.B. Liu, X. Zhou, C.H. Li, Formability of ABO₃ cubic perovskites, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (4) (2008) 967–974,
- [28] : Mahmoud Lebid, thèse de doctorat, Université Biskra, 21/02/2016.
- [29] : CHENINE DJOHAR, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites. (2019).
- [30]: R.L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1617.
- [31]: W.G. Cady, *Piezoelectricity*, McGraw-Hill, New York (USA), (1946).
- [32] : R.L. Moreira, A. Dias, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1617.
- [33]:MALIKA DIAFI, *Synthese-et-proprietes-physiques-d-oxyde-mixtes-a-base-de-lanthanecalcium-et-aluminium* (2013).
- [34]: C. Carrétéro, (2010), hétéro structures d'oxyde de structure pérovskite : propriétés structural et électronique de l'interface LaAlO₃ / SrTiO₃, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie, France.
- [35]: Farid Abdi , *Etude des propriétés électro-optiques de matériaux ferroélectriques (KDP,BaTi- O₃,PbTiO₃)*, en fonction de la température et de la fréquence de modulation (1992).
- [36]: h. Bergmann, *Hydride von Scandium, Yttrium, Lanthan und den Lanthaniden sowie Deuteride und Tritide*, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Seltenerdmetalle Teil C1, Sc, Y, La und Lanthanide, Springer-Verlag, Berlin, 1974
- [37]: TALLAB Mouna , *Mesure des constantes piézoélectrique de PZT par des moyens électriques* (2016).
- [38]: F. L. R. LEPRINCE-RINGUET, «*Matériaux ferromagnétiques usuels*,» Techniques de l'ingénieur, 1994.

Chapitre I : Etude Bibliographique

[39]: D. Benbella, (2019), modélisation des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des doubles pérovskites type A_2MnXO_6 , thèses de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mostaganem.

[40]: J. C.GADEA. Les terres rares dans l'industrie du verre, L'Industrie Céramique, (1990) 854

[41]: Nassima CHOUIT, Etude ab-initio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires ($CaLiF_3$ et $SrLiF_3$) par la méthode FP-LAPW (2014).

[42]: V. E. Henrichand et P. A. Cox, *The Surface Science of Metals Oxides*, Cambridge University Press, New York, (1994).

[43] : E. Mete, R. Shaltaf, et S. Ellialtioglu, « Phys. Rev. B 68 », 035119, (2003).

[44]: EMPA Dübendorf, « St-Gall », Thoune, 7 septembre 2005.

[45]: Guillan, J, Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ et $SrTiO_3/BaTiO_3$ déposées par pulvérisation par faisceau d'ions., Université Joseph Fourier, 2005, 266 p.

Chapitre 02

Méthodes de Calculs

II.1 Introduction:

Il ne suffit pas de stocker une multitude de données au sein d'une base spécialisée, Data Warehouse ou Big Data, encore faut-il les exploiter. C'est là le rôle du Data Mining qui, bien utilisé, saura tirer les enseignements contenus dans cette masse de données bien trop importante pour se contenter des seuls outils statistiques. Voyons, le principe, les méthodes utilisées, les outils et un cas concret mettant en évidence l'importance de la qualité des donnée [1].

Les premiers termes pour désigner la fouille de données sont apparus dans les années 1960. Les statisticiens utilisent des termes comme « Pêché de données » pour désigner ce qu'ils considéraient comme une mauvaise pratique de l'analyse de données sans hypothèse. Le mot « DATAMINING » est apparu dans les années 1990. Gregory priatesky-shapiro a inventé le « KNOWLEDGE Discover in DATASES ». Ce terme est devenu populaire en apprentissage communautaire. Quant au terme « Datamining », il apparaît en 1991 et plus utilisé dans les milieux d'affaires et de presse. Aujourd'hui, les termes Datamining et Knowledge Discover sont tous deux utilisés [2].

Le Datamining est le processus de découverte d'informations précieuses par la collecte et la comparaison de données provenant de plusieurs sources qui n'ont souvent aucun lien. Les processus informatiques permettent d'extraire ces informations qui peuvent ensuite servir aux organisations pour un large éventail de tâches, notamment pour mieux comprendre leurs clients, améliorer leur efficacité et prévoir certains comportements [3].

En français, ce processus porte différents noms :

- Exploration de données
- Fouille de données
- Forage de données
- Ou encore extraction de connaissances à partir de données

Le **Datamining** est un processus indissociable de **l'analyse Big Data**, de l'intelligence prédictive et de l'exploitation des données [4].

II.2. Objectifs:

Le Datamining n'est pas issu du milieu des statisticiens ni même de celui des spécialistes d'analyse des données, mais plutôt de celui des bases de données. Il s'est

Chapitre II : Les techniques D'exploitation des données

ainsi développé dans le domaine de l'intelligence artificielle chez les spécialistes de l'apprentissage (learning from data). Ainsi, la culture de ses pionniers et de ses promoteurs relève plus de l'informatique et surtout de l'intelligence artificielle que de la statistique et du calcul des probabilités.

La pertinence et l'intérêt du data mining sont conditionnés par les enjeux attachés à la démarche entreprise, qui doit être guidée par des objectifs directeurs clairement explicités :

- améliorer la performance commerciale ;
- mieux cibler les prospects ;
- fidéliser la clientèle ;
- mieux comprendre les performances de production...

Aujourd'hui, un grand nombre d'entreprises prennent conscience de la richesse contenue dans leurs données et s'interrogent quant à l'intérêt de la mise en œuvre de telles techniques. Ces méthodes répondent à des besoins de :

- prévision ;
- découverte de corrélations inattendues parmi des centaines de paramètres ;
- classification ;
- segmentation (de clientèle par exemple)[5].

II.3. Le principe:

Le Data Mining s'applique à la suite de la collecte de données, généralement auprès de ses clients et consommateurs. L'analyse des données est très important pour les entreprises possédant un data warehouse ou un stock de données conséquent. Cette technologie permet d'exploiter de larges volumes de données et les rendre intelligibles. La méthode d'exploration de données aura pour priorité d'extraire un maximum de connaissances utiles pour une entreprise.

A la fin de cette procédure, différentes options vous seront disponibles afin de les exploiter. Il sera plus facile de générer des KPI. Cela dépendra de la stratégie mise en place par l'entreprise [6].

Le processus de découverte des connaissances est une séquence des étapes suivantes:

1. **Nettoyage des données:** Cette étape supprime le bruit et les données incohérentes des données d'entrée.

2. **Intégration de données:** Cette étape combine plusieurs sources de données. Le nettoyage des données et l'intégration des données s'unissent pour former le prétraitement des données. Les données prétraitées sont ensuite stockées dans l'entrepôt de données.
3. **Sélection des données:** Ces étapes sélectionnent les données de la tâche d'analyse dans la base de données.
4. **Transformation des données:** Dans cette étape, diverses techniques d'agrégation de données et de résumé des données sont appliquées pour transformer les données en une forme utile pour l'exploration.
5. **Exploration de données:** Dans cette étape, les modèles de données sont extraits en appliquant des méthodes intelligentes.
6. **Évaluation du modèle:** Les modèles de données extraits sont évalués et reconnus en fonction des mesures d'intérêt.
7. **Représentation des connaissances:** Des techniques de visualisation et de représentation des connaissances sont utilisées pour présenter les connaissances extraites aux utilisateurs[7].

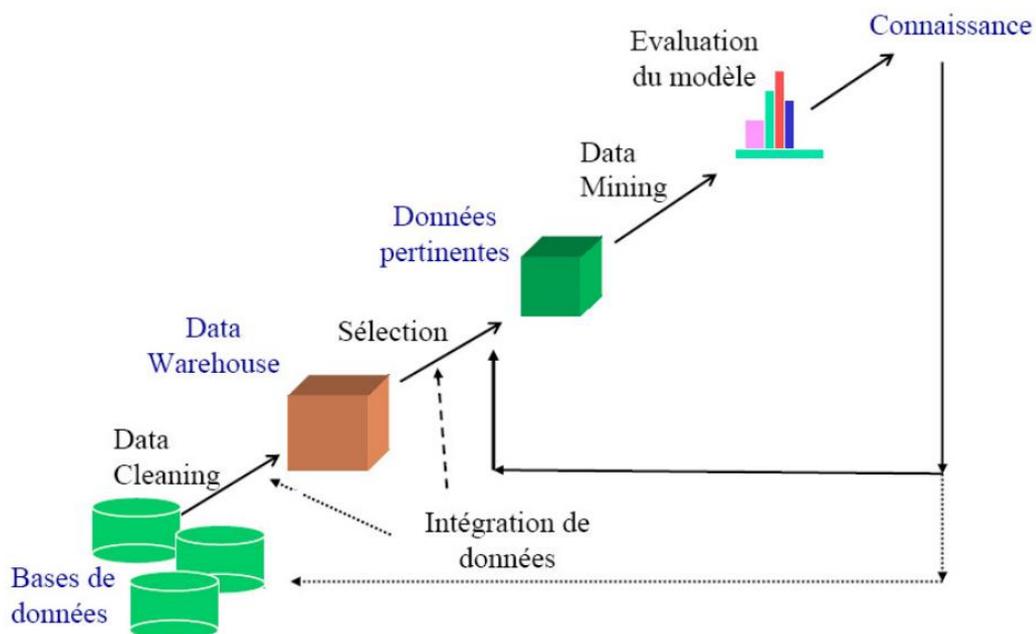


Figure [II.1] Le processus de Datamining.

II.4. Les algorithmes:

Généralement pour Résoudre une problématique avec un processus de Datamining, on impose l'utilisation d'un grand nombre de méthodes et algorithmes différents. On peut distinguer 3 grandes familles d'algorithmes :

- ✓ Les méthodes non-supervisées.
- ✓ Les méthodes supervisées.
- ✓ Les méthodes de réduction de données[8].

II.4.1. Les méthodes non- supervisées:

Elles permettent de travailler sur un ensemble de données dans lequel aucune des données ou des variables à disposition n'a d'importance particulière par rapport aux autres, c'est-à-dire un ensemble de données dans lequel aucune variable n'est considérée individuellement comme la cible, l'objectif de l'analyse. On les utilise par exemple pour dégager d'un ensemble d'individus des groupes homogènes (typologie), pour réaliser de la compression d'information. On peut citer quelques techniques disponibles pour ces méthodes:

- Techniques à base de Réseau neurones : réseau de kohonen, le réseaux Hebbinx
- Techniques utilisées classiquement dans le monde des statistiques : classification ascendante hiérarchique, k-means et les nuées dynamiques (Recherche des plus proches voisins), les classifications mixtes (Birch...), les classifications relationnelles...[9].

II.4.2. Les méthodes supervisées:

Leur raison d'être est d'expliquer et/ou de prévoir un ou plusieurs phénomènes observables et effectivement mesurés. Concrètement, elles vont s'intéresser à une ou plusieurs variables de la base de données définies comme étant les cibles de l'analyse. Voici une liste non exhaustive de techniques disponibles :

- ❖ Techniques à base d'arbres de décision (arbre de décision).
- ❖ Techniques statistiques de Régressions linéaires et non linéaires au sens large : Régression linéaire, Régression linéaire multiple, Régression logistique

Chapitre II : Les techniques D'exploitation des données

binaire ou multinomiale, Analyse discriminante linéaire ou quadratique, modèle linéaire généralisé ; régression PLS, régression non paramétriques...

- ❖ Techniques à base de Réseaux de neurones : perceptron mono ou multicouche avec ou sans rétro propagation des erreurs, les réseaux à fonction radiales de base.....
- ❖ Techniques à base d'algorithme génétique.
- ❖ Techniques à base d'Inférence bayésienne (Réseau bayésien) [10].

II.4.3. Méthodes de réduction de données:

Elles permettent de réduire un ensemble de données volumineux à un ensemble de taille plus réduite, épuré de ce que l'on considérera comme de l'information non pertinente ou non significative, comme du bruit. Elles sont ainsi très souvent, mais pas systématiquement, utilisées en amont des techniques supervisées ou non supervisées. Elles sont notamment très complémentaires des techniques non supervisées classiquement utilisées dans le domaine des statistiques.

- ❖ Techniques d'Analyse factorielle: Analyse en composantes principales, analyse factorielle des correspondances, analyse des correspondances multiples, analyses

Factorielles (maximum de vraisemblance, moindres carrés non pondérés, avec ou sans rotation orthogonale ou oblique)...

- ❖ Techniques de positionnement: positionnement multidimensionnel...

II.5. Les Techniques du Data Mining:

II.5.1. Techniques descriptives:

Les Techniques descriptives de forage de données cherchent à mettre en valeur des informations pertinentes, mais qui sont au départ noyées dans une masse de données. Voici les 3 types d'analyse descriptive issues du data mining :

- **Description** : ce type d'analyse a pour but de décrire les tendances et modèles cachés au sein des données à disposition. Cela sert à expliquer ou vérifier une hypothèse.

Chapitre II : Les techniques D'exploitation des données

- **Classification** : la classification consiste à créer des sous-ensembles de données similaires, afin d'obtenir une vision générale de l'ensemble **à l'aide de l'exploration de data**. Les informations sont classifiées selon des critères bien précis, en fonction d'une problématique définie.
- **Association** : cette **méthode de data mining** se concentre sur la possible corrélation entre deux événements. Elle s'efforce d'expliquer de quelle façon un fait est lié à un autre, afin de mieux comprendre des comportements ou des tendances [11].

En plus de quatre techniques descriptives disponibles:

- ✓ Analyse en composante principale (ACP).
- ✓ Analyse factorielle des correspondances .
- ✓ Analyse des correspondances multiples.
- ✓ Positionnement multidimensionnel....

II.5.2. Les Techniques prédictives:

Les Techniques prédictives de l'exploration de données s'appuient sur des informations connues pour deviner de futures données. On recherche ici une variable "cible", c'est-à-dire une donnée dont on souhaite connaître la valeur. Cette

Techniques de data mining se décompose en 3 phases :

- **Estimation** : l'estimation établit le lien entre une combinaison de critères et une valeur cible unique.
- **Segmentation** : il s'agit de classer des données en fonction de critères qui déterminent leurs valeurs. Les sociétés peuvent ainsi segmenter les consommateurs ou prospects selon leurs caractéristiques comme leur âge, sexe ou lieu d'habitation.
- **Prévision et prédiction** : vise à estimer et prédire des valeurs et tendances futures. Sa finalité : découvrir des structures qui peuvent mener à des prédictions et modèles vraisemblables [10].

On peut citer quelques techniques prédictives disponibles :

- ✓ Arbres de décision.
- ✓ Technique à base de réseaux neurone.
- ✓ Réseaux neuronaux.

- ✓ Méthodes SVM (support vector machine).
- ✓ Régression linéaire multiple.
- ✓ Régression PLS.

II.6 Les logiciels Data Mining:

Les logiciels de Data Mining analysent les relations entre les données et repèrent des patterns en fonction des requêtes des utilisateurs. Par exemple, un logiciel peut être utilisé pour créer des classes d'information. Par exemple, un restaurant peut utiliser le Data Mining pour déterminer à quel moment proposer certaines offres. Il faudra alors chercher dans les informations collectées, et créer des classes en se basant sur les moments auxquels ont lieu les visites de clients et ce qu'ils commandent [12].

Dans notre étude nous Avon utilisé le logiciel XLSTAT qui permet de gérer les données, réaliser des analyses statistiques et graphiques [13].

II.7. L'Analyse en Composantes Principales:

II.7.1 Introduction:

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) ou Principal Component Analysis (PCA) en anglais permet de visualiser un jeu de données contenant des individus décrits par plusieurs variables quantitatives. C'est une méthode statistique exploratoire permettant une description essentiellement graphique de l'information contenue dans des grands tableaux de données. Dans la plupart des applications, il s'agit d'étudier p variables mesurées sur un ensemble de n individus. Lorsque n et p sont grands on cherche à synthétiser la masse d'informations sous une forme exploitable et compréhensible. Grâce aux outils de la statistique descriptive, il est possible d'étudier une à une ou deux à deux les variables à travers notamment des résumés graphiques ou numériques (moyenne, variance, corrélation)[14]. Mais ces études préalables simples, si elles sont indispensables dans toute étude statistique, sont insuffisantes ici car elles laissent de côté les liaisons éventuelles entre les variables qui sont souvent l'aspect le plus important [15].

L'analyse en composantes principales est utilisée pour extraire et de visualiser les informations importantes contenues dans une table de données multivariées. L'ACP synthétise cette information en seulement quelques nouvelles variables appelées

composantes principales. Ces nouvelles variables correspondent à une combinaison linéaire des variables originels. Le nombre de composantes principales est inférieur ou égal au nombre de variables d'origine.

L'information contenue dans un jeu de données correspond à la variance ou l'*inertie totale* qu'il contient. L'objectif de l'ACP est d'identifier les directions (i.e., *axes principaux* ou composantes principales) le long desquelles la variation des données est maximale[16].

Le but de l'ACP est d'identifier la structure de dépendance entre des observations multivariées, afin d'obtenir une description ou une représentation compacte de ces dernières. L'idée de base de l'ACP est de réduire la dimension de la matrice des données, en retenant le plus possible les variations présentes dans le jeu des données de départ. Cette réduction ne sera possible que si les variables initiales ne sont pas indépendantes et ont des coefficients de corrélation entre elles non nuls. Ces variables initiales sont transformées en de nouvelles variables, appelés composantes principales. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des précédentes et sont ordonnées et non corrélées entre elles[17].

II.7.2. L'Objectif de L'Analyse en Composantes Principales :

L'ACP a trois grands objectifs :

- Comprendre la structure d'un ensemble de variables,
- Créer des instruments pour analyser des éléments à mesurer directement.
- Condenser l'information issue d'un grand nombre de variables dans un ensemble restreint en garantissant une perte minimale.

II.7.3. Principe de la méthode:

Le principe de l'ACP est de réduire la dimension des données initiales (qui est p) si l'on considère p variables quantitatives), en remplaçant les p variables initiales par q facteurs appropriés ($q < p$). Les q facteurs recherchés sont des moyennes pondérées des variables initiales. Leur choix se fait en maximisant la dispersion des individus selon ces facteurs (variance maximum). Des techniques mathématiques appropriées permettent de réaliser tout cela de façon automatique et optimal [18].

Chapitre II : Les techniques D'exploitation des données

On peut conclure le principe du l'ACP en deux étapes :

- **La première étape** : le centrage et la réduction de données et ceci en soustrayant leur moyenne et en divisant par leur écart type.
- **La deuxième étape** : le calcul de la matrice de covariance Σ ($m \times m$).

Considérons un vecteur de données aléatoire $x = [x_1, \dots, x_m]^T \in \mathfrak{R}^m$ à moyenne nulle et à matrice de covariance ou d'auto-corrélation :

$$\Sigma = (\mathbf{1} + x)^n + \dots \mathbf{x} \cdot \mathbf{x}^t \mathbf{x} = \in \mathfrak{R}^m \times m \quad (\text{II.1})$$

Où :

m : le nombre de lignes.

X^t : la matrice transposée de x .

Le problème de l'ACP, considéré sous l'angle de la maximisation de la variance de projection des données, est celui de la détermination des vecteurs propres de la matrice de covariance Σ [19].

II.7.4. Identification du modèle ACP:

Soit $x(k) = [x_1, \dots, x_m]^T$ un vecteur d'observations de m variables aléatoires. On notera \bar{x} le vecteur correspondant à la moyenne des observations de x et Σ la matrice de covariance de ces m observations. L'estimation des paramètres du modèle ACP se résume en une estimation des valeurs et vecteurs propres de la matrice de covariance Σ . Puisque la matrice de covariance Σ est carrée de dimension $m \times m$ et symétrique, on peut, selon l'algèbre linéaire, vérifier une relation de type :

$$P^t \Sigma P = L \quad (\text{II.2})$$

Où :

L est une matrice diagonale et P est une matrice orthonormale [13].

Les éléments diagonaux de $L = \{\lambda_1, \dots, \lambda_m\}$ sont les valeurs propres de la matrice de covariance Σ alors que les vecteurs colonnes de $P = [p_1, p_2, \dots, p_m]$ sont les vecteurs propres de Σ .

Chapitre II : Les techniques D'exploitation des données

Les valeurs propres λ_i peuvent être obtenues par la solution de l'équation caractéristique.

$$\text{Det}(\Sigma - \lambda \cdot \mathbf{I}) = 0 \quad (\text{II.3})$$

Où $\text{Det}(\cdot)$ est le déterminant d'une matrice carrée.

On peut déduire les vecteurs propres de la matrice de covariance par la solution de :

$$(\Sigma - \lambda_i \mathbf{I})P_i = \mathbf{0} \quad (\text{II.4})$$

Nous pouvons alors écrire :

$$\Sigma P_i = P_i \lambda_i, \quad i = 1, \dots, m \quad (\text{II.5})$$

Où:

P_i : vecteur propre de Σ (direction orthogonale de l'espace de données (variance de projections maximales) [fig. II.3].

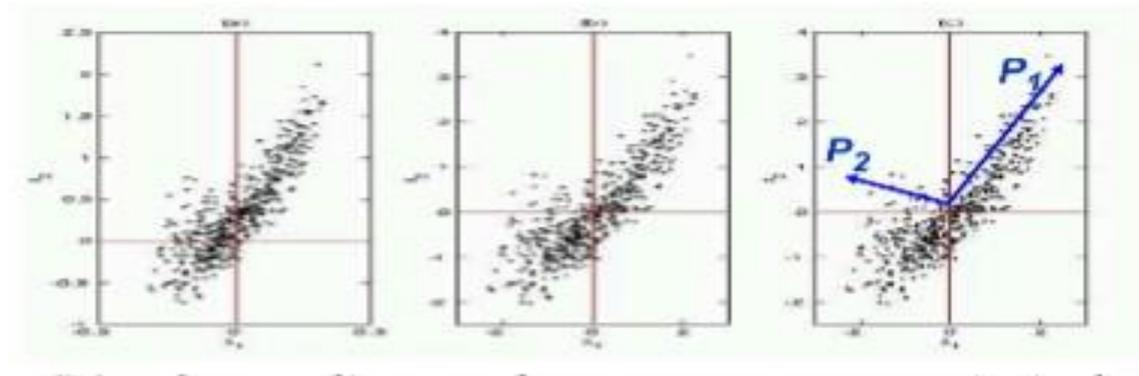


Figure [II.2] : Déroulement d'une analyse en composantes principales. (a) Distribution d'entrée. (b) Centrage et réduction de cette distribution. (c) Les deux axes principaux, correspondant aux vecteurs propres de la matrice de covariance de la distribution [12].

Les composantes principales t_i du vecteur de données x sont définies par :

$$t_i = p_i^T x = x^T p_i \quad (\text{II.6})$$

Chapitre II : Les techniques D'exploitation des données

Celles-ci sont dénommées composantes principales et sont statistiquement non corrélées.

La transposition matricielle des relations de projection de type [II.6] fournit l'expression analytique de l'analyse en composantes principales du vecteur de données x :

$$\mathbf{t} = \mathbf{P}^T \mathbf{x} \quad (\text{II.7})$$

Où \mathbf{P}^T représente la matrice de projection optimale des données au sens de l'analyse en composantes principales. [11-13]

Enfin, nous soulignons que l'on peut avoir une mesure de variabilité expliquée par chacune des composantes principales en utilisant les vecteurs transformés selon. [14] :

$$\text{var} \{ \mathbf{t} \} = \mathbf{p}_i^T \Sigma \mathbf{p}_i = \lambda_i, i = 1, \dots, m \quad (\text{II.8})$$

Les valeurs propres de la matrice de covariance Σ représentent les variances des projections t_i des données suivant les directions représentées par les vecteurs propres \mathbf{P}_i . L'estimation d'un vecteur de données x à partir de son vecteur de composantes principales associé t est triviale :

$$\mathbf{X} = \mathbf{P}\mathbf{t} = \sum_{i=1}^m t_i \mathbf{p}_i \quad (\text{II.9})$$

La direction suivante laquelle de variance de projection de X est maximale correspond au vecteur propre \mathbf{P}_i qui correspond à la valeur propre maximale λ [20].

II.7.5. Conclusion:

Dans cette partie nous avons présenté le principe de l'analyse en composantes principales. L'idée de base de l'ACP est de réduire la dimension de la matrice des données, en retenant le plus possible les variations présentes dans le jeu de données de départ. L'ACP nous a permis d'extraire rapidement une quantité d'informations très intéressantes à partir d'un jeu de données multidimensionnelles, grâce à des graphiques simples. L'ACP fonctionne sur des tableaux de variables quantitatives et d'autres méthodes équivalentes sont disponibles pour d'autres types de variables notamment l'analyse des correspondances multiples pour les variables qualitatives. Cette méthode est très utilisée par notre groupe de recherche pour étudier les

corrélations structure-activités de molécules possédant des activités biologiques (insecticides, bactériologiques, toxicologiques, pharmacologiques.....) [18].

II.8. La méthode des moindres carrés partiels (PLS):

II.8.1 Introduction:

Régression PLS (« Partial Least Squares Régression » ou « Projection to Latent Structure »). La régression PLS maximise la variance de la variable prédictive (X_i)= X et maximise la corrélation entre X et la variable Y à expliquer. L'algorithme s'appuie sur des méthodes d'analyse en composantes principales (ACP) et de régression multiple. Plus précisément, la régression PLS recherche des composants appelés variables latentes liées à X et Y qui expriment la régression de Y sur ces variables, et enfin la régression de Y sur X [21].

La régression PLS est une technique récente qui généralise et combine les caractéristiques de l'analyse sur composantes principales et de la régression multiple. Elle est particulièrement utile quand on a besoin de prédire un ensemble de variables dépendantes à partir d'un ensemble très grand de variables explicatives (prédicteurs) qui peut être très fortement corrélées entre elles.

La PLS est née de l'association de l'algorithme NIPALS (Non linear Iterative Partial Least Squares) développé par H.Wold (1966) pour l'analyse sur composantes principales et de l'approche PLS proposée par H. Wold (1975) pour l'estimation des modèles d'équations structurelles sur les variables latentes. Il en résulte une représentation "classique" de la régression PLS sous la forme d'un algorithme (remarquons qu'il y a plusieurs versions possibles de l'algorithme NIPALS aboutissant aux mêmes résultats). Une méthode d'estimation alternative pour les composantes de la régression est l'algorithme SIMPLS de Jong[22].

II.8.2. L'algorithme de régression PLS:

L'algorithme de régression PLS a été proposé initialement par Wold, Martens, Wold(1983) et Wold, Albano, Dunn III, Esbensen, Hellberg, Johansson, Sjostrom(1983)[23].

On utilise un algorithme itératif assez simple basé sur des composantes (pour ceux qui sont familiers avec l'analyse en composantes principales, il s'agit de composantes du même type) et des régressions linéaires entre ces composantes.

II.8.3. Objectif:

L'intérêt principal des méthodes de cette vignette réside dans leur capacité à prendre en compte des données de grande dimension et même de très grande dimension lorsque le nombre de variables p est largement plus grand que le nombre d'individus n : $p \gg n$. La sélection de variables devient inefficace et même ingérable par les algorithmes usuels. La construction d'un modèle de régression requiert alors une pénalisation (ridge, Lasso, elastic net) ou une réduction de dimension : régression sur composantes principales ou régression PLS.

II.8.4 Intérêt de la régression PLS La régression PLS:

La régression PLS est donc une extension du modèle de régression linéaire multiple. Dans sa forme la plus simple, un modèle linéaire spécifie la relation (linéaire) entre une (ou des) variables dépendantes (réponses) Y et un ensemble de variables prédictives X telles que :

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_p X_p \quad (\text{II.10})$$

Où les b_i sont les coefficients de régression.

La régression PLS est une technique récente qui généralise et combine les caractéristiques de l'analyse sur composantes principales et de la régression multiple. Elle est particulièrement utile quand on a besoin de prédire un ensemble de variables dépendantes à partir d'un ensemble très grand de variables explicatives (prédicteurs) qui peuvent être très fortement corrélées entre elles.

Quand les prédicteurs sont peu nombreux, non significativement colinéaires et ont une relation connue avec les réponses, alors la régression linéaire multiple est la meilleure méthode pour utiliser les données. Cependant si l'une de ces trois conditions n'est pas vérifiée, la régression linéaire multiple peut être inefficace et inappropriée.

PLS est donc une méthode pour construire des modèles de prédiction quand les facteurs sont nombreux et très colinéaires.

Notons que cette méthode met l'accent sur la prédiction de la réponse et pas nécessairement sur la mise en évidence d'une relation entre les variables. Ce qui signifie que PLS n'est pas appropriée pour désigner les variables ayant un effet négligeable sur la réponse, mais quand le but est la prédiction et qu'il n'y a pas besoin de limiter le nombre de variables mesurées, PLS est un outil très utile[17].

II.8.5. Principe:

Comme son nom l'indique, la régression PLS est une méthode de régression avec laquelle on va tenter d'expliquer des variables Y par des variables X.

On utilise un algorithme itératif assez simple basé sur des composantes (pour ceux qui sont familiers avec l'analyse en composantes principales, il s'agit de composantes du même type) et des régressions linéaires entre ces composantes. L'algorithme de la régression PLS est né des recherches de Svante Wold au début des années 1980 qui lui-même s'est inspiré des travaux de son père Herman Wold[24].

$$\mathbf{Y} = \mathbf{XB} + \mathbf{E} \quad (\text{II.11})$$

Où :

$\mathbf{B}_{p \times c}$: coefficients de régression,

$\mathbf{E}_{n \times c}$: terme de bruit pour le modèle.

Les variables dans X et Y sont centrées en soustrayant leur moyenne, et réduites en divisant par leur écart type. Supposons que nous ayons un ensemble de données pour des variables réponses Y et un grand nombre de variables prédictives X, dont certaines sont très fortement corrélées. Une régression utilisant l'extraction des facteurs pour ce type de données calcule la matrice de facteurs score :

$$\mathbf{T} = \mathbf{XW} \quad (\text{II.12})$$

Où :

T : combinaison linéaire des variables prédictives.

W : matrice de poids. Les Poids sont calculés de telle façon qu'ils maximisent la covariance entre la réponse et les facteurs de score correspondants. La première étape consiste à créer deux matrices E et F avec :

$$\mathbf{E} = \mathbf{X} \quad \text{et} \quad \mathbf{F} = \mathbf{Y} \quad (\text{II.13})$$

Chapitre II : Les techniques D'exploitation des données

Ces matrices sont centrées et normalisées (transformée en scores). Cette étape fournit les composantes des facteurs scores :

$$t_k = E_{k-1} w_k \quad \text{et} \quad U_k = F_{k-1} q_k \quad (\text{II.14})$$

Où :

t, u : combinaisons linéaires colonnes des matrices centrées E et F, associées respectivement aux vecteurs des poids W et q.

t : facteur de scores des variables prédictives X.

u : facteur du score des variables réponses Y. w,

q : vecteur de poids de X et Y respectivement% [25].

II.8.6. Les avantages de la régression PLS:

Les avantages de la régression PLS sont nombreux :

Tout d'abord, dans le cas régression PLS multivariée (régression PLS2), il peut y avoir plusieurs variables expliquées. Nous n'évoquerons malheureusement pas ce cas.

- Dans le cas où une des variables explicatives serait une stricte combinaison linéaire des autres, la régression linéaire ne peut avoir lieu sans enlever au moins une variable explicative de l'analyse. La régression PLS ne présente pas cet inconvénient.

- La régression PLS peut traiter des cas où les individus seraient moins nombreux que les variables explicatives. La régression linéaire ne peut le faire.

- La régression PLS, étant basée sur l'algorithme NIPALS, permet de travailler sur des échantillons même si certaines données manquent pour certains individus pour certaines variables, et ce sans même à avoir à estimer au préalable les données en question. Néanmoins, nous nous limiterons dans ce mémoire aux formules de la régression sans données manquantes, car elles sont plus faciles à interpréter.

- Lorsque les variables explicatives sont fortement corrélées entre-elles, la régression linéaire devient très peu pertinente, au sens où les coefficients qui en ressortent deviennent très instable lorsque l'on « bruite » les données (on fait varier, de manière aléatoire et très légère, les données de l'échantillon). La régression PLS, basée sur des critères de covariance, est considérée comme étant plus robuste. Les coefficients demeurent stables et gardent une certaine significativité, même en présence de corrélations fortes entre les variables[26] .

II.8.7. Conclusion :

La méthode des moindres carrés partiels PLS (Partial Least Squares), est une méthode prédictive de régression linéaire à plusieurs variables. Nous a permis de conserver toutes les variables explicatives tout en obtenant une équation de régression cohérente. Il permet de rapprocher le statisticien du chercheur dans les problèmes de modélisation [27].

II.9. Références:

- [1]: M.A. Chikh, "Analyse du signal ECG par les réseaux de neurones et la logique floue : Application à la reconnaissance des battements ventriculaires prématurés", Thèse présentée devant l'Université de Tlemcen, 2005.
- [2]: Mohamed NEMICHE, « Data mining », Faculté des Sciences d'Agadir, Master MASI, 2014.
- [3] : Hotelling K .Analysis of a Complex of Statistical Variables Into Principal Components, Journal of Educational Psychology pp.417 -441 , (1933) .
- [4] : Besse, P., and Ferre, L. 'Sur l'usage de la validation croisée en analyse en composantes principales', Revus de Statistique Appliquée, XLI(1), pp.71-76, (1993) .
- [5]: The elements of statistical learning –Data Mining, Inference and Prediction », T.Hastie, R.Tibshirani, J .Friedman, Springer (2001).
- [6]: I.T. Jolliffe "Principal component analysis", Springer-Verlag, New York, (1986).
- [7]: K.I. Diamantaras, S.Y. Kung, "Principal component neural networks. Theory and Applications", John Wiley and Sons, (1996).
- [8]: H. Hotelling "Analysis of a complex of statistical variables into principal components", Journal of Educational Psychology , 417- 441, 24 (1933).
- [9]: J. F. MacGregor, T. Kourti, "Statistical process control of multivariate process control" Engineering Practice, 403-414, 3 (1995).
- [10]: C. Duby, S. Robin, "Analyse en Composantes Principales", Département O.M.I.P(2006).

Chapitre II : Les techniques D'exploitation des données

- [11]: M. F. Harkat, "Détection et localisation de défauts par Analyse en Composantes Principales ", Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2003).
- [12]: S. Valle and al., "Selection of the number of principal components : The variance of The reconstruction error criterion with a comparison to other methods", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 4389-4401.
- [13]: S. J. Qin , R. Dunia , "Determining the number of principal components for best Reconstruction ", *Symposium on Dynamics and Control of process Systems*, (1998) 359-364.
- [14]: S. Wold, K. Esbensen, P. Geladi, "Principal component analysis ", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37-52, 2(1987).
- [15]: L. Ferre, "Selection of components in principal component analysis : A comparaison Of methods", *Computational Statistics and Data Analysis* 669-682 , (1995).
- [16]: J. Pages, B. Escofier : *Analyses factorielles simples et multiples : Objectifs, méthodes et interprétation*. DUNOD, (1990).
- [17]: Hotelling K (1933). *Analysis of a Complex of Statistical Variables Into Principal Components*, *Journal of Educational Psychology* pp. 417.
- [18]: M. Tenenhaus, "Analyse en composantes principales d'un ensemble de variables I.T. Jolliffe "Principal component analysis", Springer-Verlag, New York, 1986 nominales ou numériques", *Revue de statistique appliqué* 2 (1977) 39-56.
- [19]: P.R.C. Nelson, P.A. Taylor, J.F. MacGregor, "Missing data methods in PCA and PLS : score calculations with incomplete observation", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 35 (1996) 45–65.
- [20]: J.V. Kresta, J. F MacGregor, T.E. Marlin, "Multivariate statistical monitoring of process operating performance", *Chemometrics Engineering*, 69 (1991) 35-47.
- [21]: P. Bastien, V. Esposito. Vinzi, M. Tenenhaus, " PLS generalised linear regression", *Computational Statistics Data Analysis* 17-46 , 48 (2005).
- [22]: Michel. Tenenhaus, "La regression PLS : Théorie et pratique", Edition TECHNIP (1998).

Chapitre II : Les techniques D'exploitation des données

- [23]: S. Wold, A. Ruhe, H. Wold, W.J. Dunn, "The collinearity problem in linear regression", *Computational Statistics Data Analysis* 735–743 , 5 (1984).
- [24]: S.Jong, " SIMPLS : An alternative approach to partial least squares regression", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 251-263 , 18 (1993) .
- [25]: Renaud Decremer, « La régression PLS », Université Paul VERLAINE de METZ - M1, 2006.
- [26]: H.Abdi, (in press 2003), "Partial Least Squares (PLS) Regression", In M.Lewis-Beck, A.T. Bryman, Futing (Eds): *Encyclopedia for Research methods for the Social Sciences*. Thousand Oaks (CA).
- [27] R.Manne, "Analysis of two partial least squares algorithms for multivariate calibration" *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 1 (1987) 187–197.

Chapitre 03

Résultats et discussions

III.1 Introduction:

Afin d'étudier la formabilité de nouveaux Fluoropérovskites, l'utilisation de connaissances provenant de bases de données peut aider à orienter le choix des matériaux. Dans cette section, nous présentons les résultats obtenus grâce à l'application de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et de la régression par la méthode des moindres carrés de partielle (PLS) sur les Fluoropérovskites, dans le but de prédire de nouveaux matériaux.

Les pérovskites possèdent d'excellentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques, ce qui justifie l'intérêt de les étudier. Les calculs ont été réalisés en utilisant les techniques de l'ACP et de la régression PLS via le logiciel XLSTAT.

Afin d'identifier les tendances des propriétés des matériaux, nous avons construit deux bases de données pour plusieurs pérovskites. La première base de données regroupe les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, les rayons atomiques, le facteur de tolérance et le facteur octaédrique. La deuxième base de données comprend les propriétés mécaniques telles que le paramètre du réseau, les constantes élastiques, le module de cisaillement (G), le module de compressibilité (B), le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (ν).

III.2 Etude de La formabilité des fluoropérovskites:

Dans cette étude, nous proposons une approche de sélection et d'évaluation de la formabilité des fluoropérovskites en utilisant l'ACP et la technique PLS. Pour ce faire, nous avons créé une base de données comprenant 36 fluoropérovskites et 7 variables prédictives. Les données ont été recueillies à partir de la littérature [1-18] et sont répertoriées dans le Tableau [III-1].

Chapitre III : Résultats et Discussions

ABX₃	a (Å)	r_A (Å)	r_B (Å)	r_X (Å)	T	μ
BaAgF ₃ [1]	4.58	1.61	0.95	0.50	1.029	1.9
BaCuF ₃ [1]	4.29	1.61	0.73	0.50	1.213	1.46
NaMgF ₃ [2]	3.07	1.39	1.6	0.50	0.636	3.2
NaZnF ₃ [2]	3.13	1.39	1.38	0.50	0.711	2.76
AlCuF ₃ [3]	3.855	1.43	1.92	0.50	0.564	3.84
AlMnF ₃ [3]	4.257	1.43	0.53	0.50	1.325	1.06
TlAuF ₃ [4]	4.699	0.885	0.85	0.50	0.725	1.7
TlGaF ₃ [4]	4.543	0.885	0.62	0.50	0.874	1.24
RbHgF ₃ [5]	4.65	0.87	1.02	0.50	0.637	2.04
TlCdF ₃ [6]	4.33	1.24	1.31	0.50	0.680	2.62
TlCaF ₃ [6]	4.37	0.885	1.34	0.50	0.532	2.68
RbTiF ₃ [7]	4.3	0.87	0.605	0.50	0.877	1.21
CsTiF ₃ [7]	4.38	0.79	0.605	0.50	0.825	1.21
KCaF ₃ [8]	4.527	1.64	1.34	0.50	0.822	2.68
CSCaF ₃ [8]	3.23	0.79	1.34	0.50	0.496	2.68
RbCdF ₃ [9]	4.496	0.27	1.31	0.50	0.301	2.62
SrLiF ₃ [10]	3.871	1.44	0.87	0.50	1.001	1.74
RbZnF ₃ [11]	4.1977	0.27	1.38	0.50	0.290	2.76
HgBiF ₃ [12]	4.78	1.02	1.38	0.50	0.980	2.76
XeBiF ₃ [12]	4.82	1.08	1.38	0.50	0.930	2.76
NaSrF ₃ [13]	4.78	1.39	1.44	0.50	0.689	2.88
RbRhF ₃ [14]	4.303	0.87	0.6	0.50	0.96	1.2
RbOsF ₃ [14]	4.325	0.87	1.2	0.50	0.94	2.4
RbIrF ₃ [14]	4.35	0.87	0.625	0.50	0.92	1.25
InCaF ₃ [15]	4.69	1.55	1.34	0.50	0.788	2.68
InCdF ₃ [15]	4.61	1.55	1.31	0.50	0.801	2.62
InHgF ₃ [16]	4.51	1.55	1.02	0.50	0.954	2.04
GaBaF ₃ [16]	5.091	0.62	1.61	0.50	0.375	3.22
InBaF ₃ [16]	5.103	1.55	1.61	0.50	0.687	3.22
AgBeF ₃ [17]	3.659	0.95	1.57	0.50	0.495	3.14
AgMgF ₃ [17]	3.934	0.95	1.6	0.50	0.488	3.2
AgCaF ₃ [17]	4.337	0.95	1.34	0.50	0.557	2.68
AgSrF ₃ [17]	4.628	0.95	1.44	0.50	0.529	2.88
NaNiF ₃ [18]	3.976	1.39	0.48	0.50	1.364	0.96
NaCoF ₃ [18]	3.962	1.39	0.61	0.50	1.204	1.22
NaBeF ₃ [18]	3.667	1.39	1.57	0.50	0.646	3.14

Tableau [III.1] : Le paramètre de maille et les rayons atomiques, le facteur de tolérance t et le facteur octaédrique μ des pérovskites.

III.2.1 Le modèle ACP (Analyse en composantes principales):

La première étape de notre analyse consistait à déterminer si l'analyse en composantes principales (ACP) permettait de capturer les corrélations entre les

Chapitre III : Résultats et Discussions

différentes pérovskites. Nous avons examiné le graphique de score plot (observations) dans la Figure [III.1], qui représente les résultats de cette analyse. La composante principale PC1 capture environ 54,07% de la variance, tandis que PC2 capture 20,23% de l'information. Ces deux composantes principales capturent ensemble environ 24,85% de la variance des données du Tableau [III.1]. Ainsi, même en réduisant la dimensionnalité de l'ensemble initial de données (qui comprend 7 descripteurs), nous sommes en mesure de conserver le maximum de l'information originale. Cette réduction de dimensionnalité nous permet de visualiser et de décrire facilement les tendances et les corrélations "cachées" dans les données, comme illustré dans la Figure [III.1].

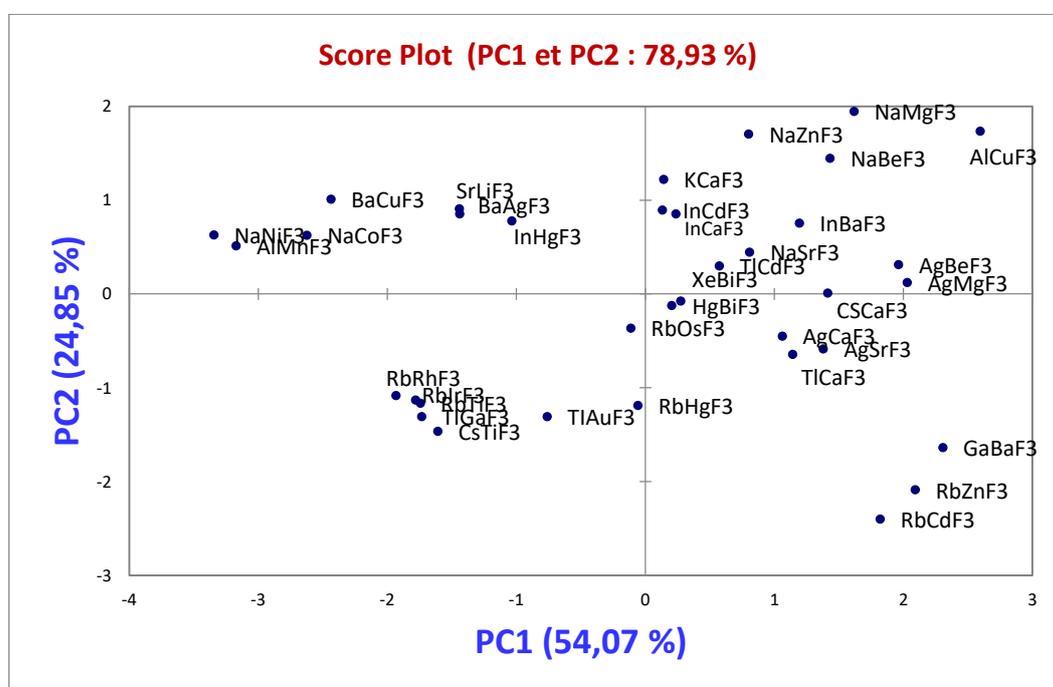


Figure [III.1] : Graphe des observations pour les fluoropérovskites.

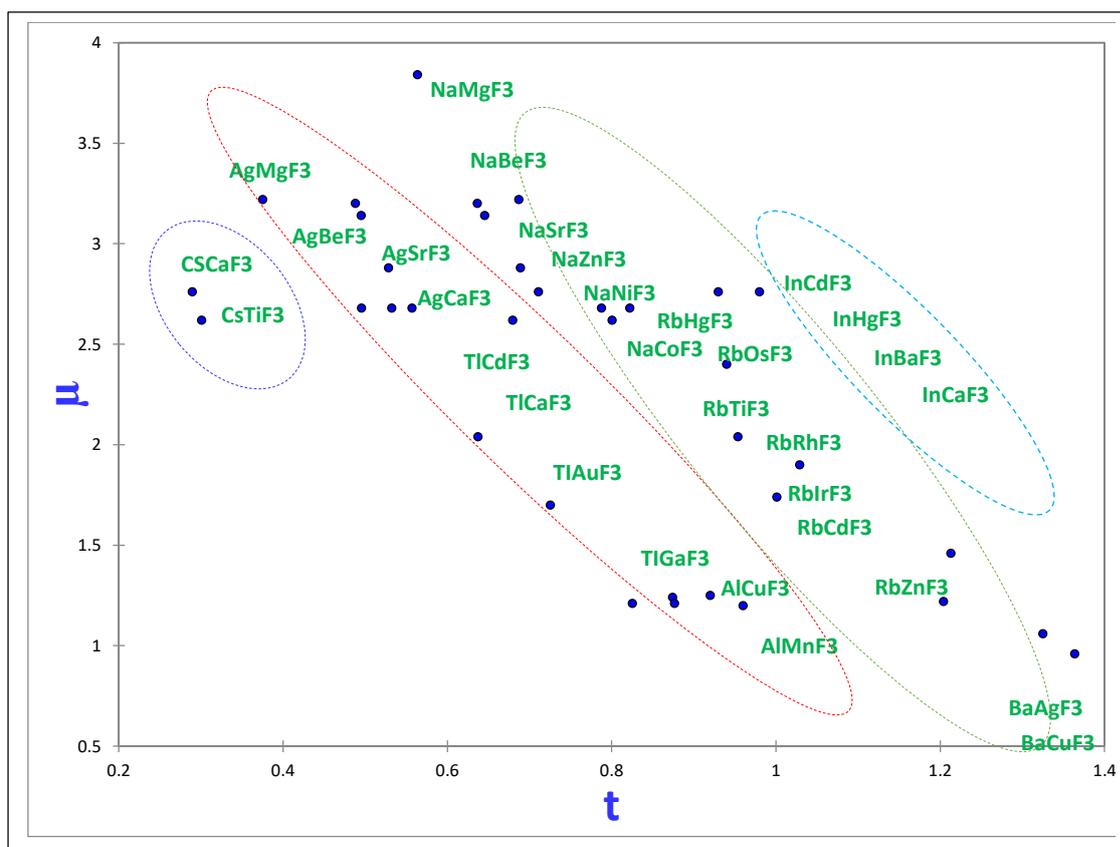
Une observation intéressante que l'on peut faire est que les fluoropérovskites ABF_3 avec le même "A-cation" mais différents "B-cations" sont regroupées très près les unes des autres sur le graphique de score plot.

En examinant la figure, nous pouvons identifier quatre regroupements importants. Le premier regroupement (cluster 1) correspond aux pérovskites avec (A = In), le deuxième regroupement (cluster 2) correspond à (A = Na), le troisième regroupement (cluster 3) correspond à (A = Ag), et le quatrième regroupement (cluster 4) correspond à (A = Cs). Il semble que la variation de PC1 de bas en haut

Chapitre III : Résultats et Discussions

soit similaire à celle du tableau périodique, tandis que la variation de PC2 de gauche à droite présente une tendance similaire au tableau périodique.

En observant La Figure [III.2], nous remarquons que CsCaF₃ présente le facteur de tolérance (t) le plus bas, tandis que BaCuF₃ a le facteur de tolérance le plus élevé ce qui est validé dans la figure [III.2]. Cependant, il est important de noter que la tolérance est une condition nécessaire mais pas suffisante pour la formation de ces systèmes, selon divers auteurs. Ces auteurs suggèrent d'inclure les valeurs du facteur octaédrique $\mu = rB/rX$ dans la discussion. La limite inférieure du facteur octaédrique pour la formation de pérovskites cubiques est de 0,96, tandis que la limite supérieure pour les pérovskites cubiques est de 3,84. Les valeurs de μ pour les 36 composés sont indiquées dans le tableau [III.1]. La Figure [III.2] représente la variation du facteur de tolérance (t) par rapport au facteur octaédrique (μ) pour les 36 pérovskites. Cette figure présente une image miroir de la Figure [III.1] et [III.2]. Ainsi, les composantes principales décrivent clairement le comportement du facteur de tolérance pour les composés pérovskites.



Graphe [III-2] : La variation du facteur de tolérance versus le facteur octaédrique pour les Fluoro Pérovskites.

À partir de cette figure, nous pouvons déterminer quels composés parmi les 36 seraient des composés pérovskites ou des pérovskites inverses. Cependant, bien que la variation du facteur de tolérance (t) et du facteur octaédrique (μ) donne une bonne image qualitative, la relation quantitative entre ces paramètres et la nature pérovskite ou pérovskite inverse n'a jamais été signalée, et les problèmes fondamentaux sous-jacents ne sont pas clairs.

La question clé est de savoir s'il existe une tendance à la stabilité des pérovskites. Est-ce que le facteur de tolérance (t) ou le facteur octaédrique (μ) constituent de bons descripteurs quantitatifs de la stabilité ? Un bon descripteur de stabilité devrait non seulement fournir des indications quantitatives pour stabiliser ces structures lors d'expériences, mais il devrait également être un paramètre clé pour la recherche de nouvelles pérovskites stables émergentes ou de pérovskites inverses à travers des calculs massifs et plusieurs synthèses expérimentales.

D'autre part, la Figure [III.3] montre le graphique des variables (Loading) correspondant aux échantillons (Score plot) illustrés à la Figure [III.1].

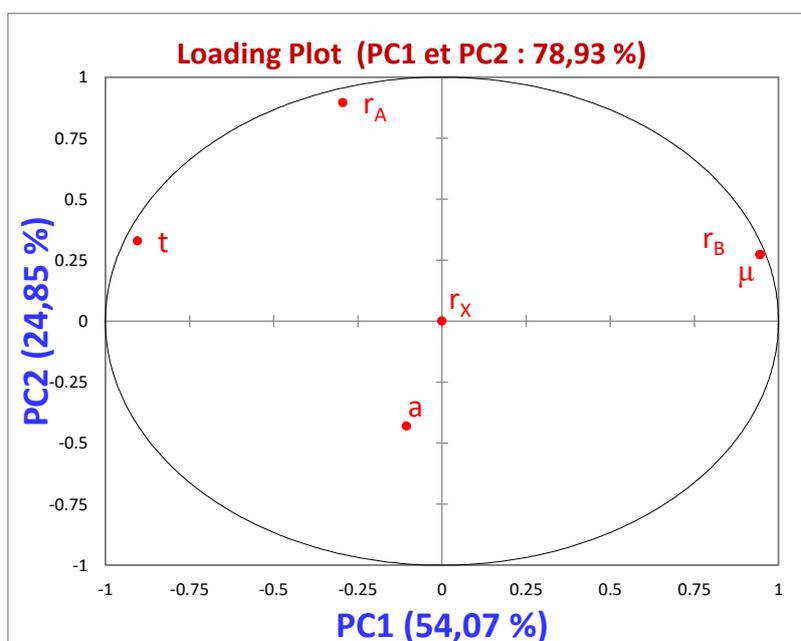


Figure [III.3] : Graphe des variables (Loading Plot) pour les fluoropérovskites.

D'après la figure des variables (Loading), les axes du graphique des observations et du graphique des variables sont identiques, ce qui nous permet de comparer directement les informations des deux graphiques. Les angles entre les vecteurs indiquent la corrélation entre les différentes caractéristiques. Lorsque deux vecteurs sont proches, formant un petit angle, cela signifie que les variables qu'ils représentent sont positivement corrélées. Lorsqu'ils se croisent à un angle de 90 degrés, il est peu probable qu'ils soient corrélés. En revanche, lorsque les vecteurs divergent et forment un angle important (proche de 180 degrés), ils sont inversement corrélés. À partir de la Figure [III.3], nous pouvons observer que le facteur octaédrique (μ) est inversement corrélé au facteur de tolérance (t), tandis que les rayons atomiques r_A et r_B sont fortement corrélés avec le facteur octaédrique (μ) et inversement corrélés avec le facteur de tolérance (t). Cela indique que lorsque les rayons atomiques sont faibles, le facteur de tolérance diminue et le facteur octaédrique augmente. De plus, l'importance relative de chaque descripteur dans le score de chargement est identifiée en mesurant la distance absolue par rapport à l'origine.

III.2.2 Le modèle PLS (Partial Least Square):

À partir des résultats de l'ACP et en utilisant la méthode des moindres carrés partiels (PLS), nous examinons à nouveau la relation entre le paramètre de maille et les différents rayons ioniques des fluoropérovskites. Plusieurs modèles empiriques ont été développés pour prédire le paramètre de réseau des pérovskites en utilisant les propriétés atomiques sélectionnées de leurs éléments constitutifs. Parmi ces modèles, celui développé par Li et al. [19] permet de prédire la constante de réseau des pérovskites cubiques en utilisant les rayons ioniques connus et les électronégativités des cations et de l'anion. La régression des moindres carrés partiels (PLS) est une méthode qui présente des similitudes avec la régression des composantes principales. Au lieu de trouver des hyperplans de variance minimale entre les réponses et les variables indépendantes, la PLS trouve un modèle de régression linéaire en projetant les variables prédites et les variables observées dans un nouvel espace.

Le modèle de prédiction a été appliqué sur la base de données du Tableau [III.1], qui a été désignée comme l'ensemble de test. En utilisant la méthode PLS, nous avons établi une connexion entre la matrice X des variables prédictives et la

Chapitre III : Résultats et Discussions

matrice Y des variables prédites (ou réponses). L'algorithme SIMPLS a été utilisé en conjonction avec la méthode Leave-one-out pour la validation en PLS. En d'autres termes, le modèle a été utilisé pour prédire les structures des fluoropérovskites dans l'ensemble de test (Tableau [III.1]) sans avoir accès à ces informations au préalable. Ainsi, le modèle a généré des prédictions pour les fluoropérovskites.

Le modèle prédit pour les Fluoropérovskites est :

$$a = 4,537 - 0,115 * r_A - 0,104 * r_B$$

Grâce au modèle de prédiction développé, il a été possible de prédire ces quantités en utilisant l'ensemble de données disponible, comprenant les constantes de réseau expérimentales et théoriques répertoriées dans la littérature. Le modèle a été en mesure de fournir des estimations précises pour ces paramètres en se basant sur les informations contenues dans la base de données.

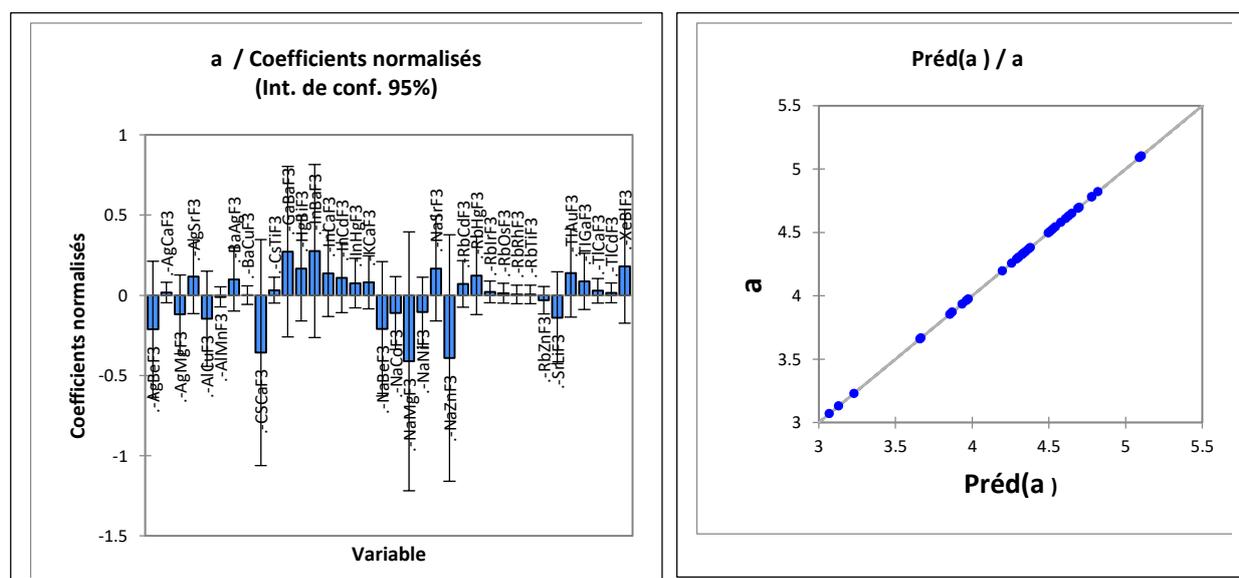


Figure [III.4] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable a_0 .

➤ L'analyse du modèle correspondant à la première variable, à savoir le paramètre de maille (**a**), nous conduit à la conclusion que les ensembles de pérovskites suivants [AgCaF₃, AgSrF₃, BaAgF₃, BaCuF₃, CsTiF₃, GaBaF₃, HgBiF₃, InBaF₃, InCaF₃, InCdF₃, InHgF₃, KCaF₃, NaSrF₃, RbCdF₃, RbHgF₃, RbIrF₃, RbOsF₃,

Chapitre III : Résultats et Discussions

RbRhF₃, RbTiF₃, TlAuF₃, TlGaF₃, TlCaF₃, TlCdF₃, XeBiF₃] ont une influence significative sur le modèle.

➤ De plus, nous remarquons dans le graphe des prédictions que la relation entre les valeurs prédites du paramètre de maille (a_0) et celles utilisées en entrée est linéaire, ce qui confirme la qualité du modèle. Les paramètres de maille prédits par notre modèle PLS ont été comparés aux valeurs mesurées ou calculées, et les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Les fluoropérovskites	A	a prédit	Δa
BaAgF ₃	4.58	4.253	0.327
BaCuF ₃	4.29	4.276	0.014
AlCuF ₃	3.855	4.172	0.317
AlMnF ₃	4.2575	4.317	0.060
TlAuF ₃	4.699	4.347	0.352
TlGaF ₃	4.543	4.371	0.172
RbHgF ₃	4.65	4.331	0.319
TlCdF ₃	4.33	4.258	0.072
TlCaF ₃	4.37	4.296	0.074
RbTiF ₃	4.3	4.374	0.074
CsTiF ₃	4.38	4.383	0.003
KCaF ₃	4.527	4.209	0.318
RbCdF ₃	4.4964	4.370	0.127
SrLiF ₃	3.871	4.281	0.410
RbZnF ₃	4.1977	4.362	0.165
HgBiF ₃	4.78	4.276	0.504
XeBiF ₃	4.82	4.269	0.551
NaSrF ₃	4.78	4.227	0.553
RbRhF ₃	4.3039	4.375	0.071
RbOsF ₃	4.3255	4.312	0.014
RbIrF ₃	4.35	4.372	0.022
InCaF ₃	4.69	4.219	0.471
InCdF ₃	4.61	4.222	0.388
InHgF ₃	4.51	4.252	0.258
GaBaF ₃	5.0913	4.298	0.793
InBaF ₃	5.1035	4.191	0.913
AgBeF ₃	3.6599	4.264	0.604
AgMgF ₃	3.9344	4.261	0.327
AgCaF ₃	4.3378	4.288	0.050
AgSrF ₃	4.6287	4.278	0.351
NaNiF ₃	3.976	4.327	0.351
NaCoF ₃	3.962	4.314	0.352

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau [III.2] : Les paramètres de mailles prédits pour les fluoropérovskites.

III.3 Etude des propriétés mécaniques:

Les pérovskites suscitent un vif intérêt en raison de leurs excellentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Afin d'étudier les tendances des propriétés des matériaux, nous avons créé une base de données comprenant plusieurs Fluoropérovskites, avec des informations telles que le paramètre du réseau, les rayons atomiques, les constantes élastiques, le module de cisaillement (G) et le module de compressibilité (B). Cette base de données a été construite en recueillant des données à partir de la littérature scientifique [1-18].

III.3.1 Bases de données:

Fluoro-pérovskites	Types	a	C11	C12	C44	B	G	C _{12-C44}	B/G	E	ν	A
BaAgF3	Cubique	4,58	104,85	29,24	-6,58	54,5	7,18	35,82	7,51	20,63	0,44	-0,17
BaCuF3	hexagonal	4,29	98,92	50,92	3,52	66,98	7,79	47,4	8,59	22,49	0,45	0,14
NaMgF3	orthorhombic	3,07	136,91	31,8473	51,01	66,86	51,61	-19,163	1,296	123,15	0,193	0,85
NaZnF3	orthorhombic	3,13	135,04	39,6591	41,95	71,45	44,17	-2,2909	1,62	109,86	0,243	0,84
AlCuF3	orthorhombic	3,855	155,96	79,03	31,38	172,03	34,05	47,65	5,05	96,26	0,407	0,816
AlMnF3	hexagonal	4,2575	48,1	39,6	5,32	172,03	4,888	34,28	35,19	14,607	0,486	1,24
TlAuF3	orthorhombic	4,699	86,88	30,29	1,7	172,03	3,68	28,59	46,78	30,3	0,47	-0,06
TlGaF3	orthorhombic	4,543	85,28	24,27	0,29	172,03	6,43	23,98	26,74	36,3	0,47	0,01
RbHgF3	orthorhombic	4,65	87,65	31,62	9,03	50,29	14,5	22,59	3,4683	39,83	0,37	0,44
TlCdF3	orthorhombic	4,33	114,34	32,57	15,08	172,03	22,78	17,49	7,549	72,631	0,43	0,369
TlCaF3	orthorhombic	4,37	220,81	40,32	30,28	172,03	-347	10,04	-0,96	505,08	-4,39	-0,016
RbTlF3	orthorhombic	4,3	114,91	36	18,4	62,3	1,7	17,6	36,64	5	0,69	0,4
CsTlF3	orthorhombic	4,38	96,37	37,33	19,07	57	0,5	18,26	114	1,5	0,74	0,6
KCaF3	orthorhombic	4,527	140,28	22,21	20,7	61,56	32	1,51	1,92	81,81	0,28	-0,35
CSCaF3	orthorhombic	3,23	126,58	34,07	32,59	64,9	37,5	1,48	1,73	94,34	0,26	0,7
RbCdF3	orthorhombic	4,4964	109,6	29,14	23,76	54,66	28,36	5,38	1,927	72,35	0,28	0,64
SrLiF3	Cubique	3,871	151,74	37,353	49,447	74,481	52,55	-12,094	1,417	127,36	0,215	0,8645
RbZnF3	orthorhombic	4,1977	95,22	52,02	32,07	66,264	27,37	19,95	2,421	72,2	0,32	1,48
HgBiF3	orthorhombic	4,78	96,63	16,73	19,51	43,36	26,11	-2,78	1,66	65,23	0,34	0,49
XeBiF3	orthorhombic	4,82	104,18	30,11	19,47	54,8	25,26	10,64	2,169	65,69	0,42	0,53
NaSrF3	orthorhombic	4,78	43,9	-5,75	2,75	10,8	7,924	-8,5	1,363	19,101	0,28	0,305
RbRfF3	rhomboédric	4,3039	152,88	35,65	23,7	74,72	34,36	11,95	2,17	89,4	0,42	0,4043
RbOsF3	orthorhombic	4,3255	143,7	50,73	6,84	81,72	16,51	43,89	4,94	46,4	0,59	0,147

Tableau [III.3] : Bases de données des propriétés mécaniques des Fluoropérovskites.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Fluoro-pérovskites	Types	a	C11	C12	C44	B	G	C12-C44	B/G	E	v	A
RbIrF3	orthorhombic	4,35	130,99	130,99	4,15	92,9	13,27	126,84	7	37,99	0,633	0,145
NaNiF3	Hexagonal	3,976	95,34	28,72	12,85	53,61	19,04	15,87	2,82	51,07	0,49	0,39
NaCoF3	Hexagonal	3,962	113,85	38,28	23,55	76,06	28,48	14,73	2,35	74,85	0,44	0,62
NaBeF3	orthorhombic	3,667	98,02	59,61	87,88	72,41	48,29	-28,27	1,5	118,52	0,31	4,58
InCaF3	orthorhombic	4,69	107,36	25,47	17,24	52,77	24,57	8,23	2,14	63,82	0,41	0,42
InCdF3	orthorhombic	4,61	71,21	26,02	12,3	41,08	15,73	13,72	2,61	41,85	0,46	0,54
InHgF3	orthorhombic	4,51	121,18	52,09	4,77	75,12	11,98	47,32	6,26	34,14	0,62	0,13
GaBaF3	orthorhombic	5,0913	76,758	12,152	3,628	33,7	10,36	8,524	3,254	28,186	0,517	0,112
InBaF3	orthorhombic	5,1035	75,584	14,58	8,419	35,009	14,52	6,161	2,412	38,26	0,449	0,277
AgBeF3	orthorhombic	3,6599	120,34	104,729	68,76	122,78	38,7	35,969	2,841	105,07	0,357	3,616
AgMgF3	orthorhombic	3,9344	156,76	50,079	30,024	85,641	37,87	20,055	2,262	99,012	0,307	0,407
AgCaF3	orthorhombic	4,3378	132,47	19,259	6,895	56,994	18,7	12,364	3,047	50,577	0,352	7,598
AgSrF3	orthorhombic	4,6287	111,52	13,977	2,303	46,49	12,31	11,674	3,778	33,923	0,378	23,071

**Tableau [III.4] : Base de données des propriétés mécaniques des pérovskites
(Suite).**

III.3.2 Techniques de calculs :

III.3.2.1 L'analyse en composantes principales (ACP) :

- résultat intéressant à identifier dans l'analyse en composantes principales est la matrice des corrélations : les deux tableaux suivants correspondent aux matrices de corrélations des fluoropérovskites :

Variables	C11	C12	C44	B	G	C12-C44	B/G	E	v	A
C11	1	0.345	0.349	0.279	-0.422	0.063	-0.242	0.716	-0.569	0.004
C12	0.345	1	0.354	0.373	0.035	0.692	-0.012	0.115	0.022	-0.103
C44	0.349	0.354	1	0.067	0.107	-0.430	-0.180	0.420	-0.161	0.010
B	0.279	0.373	0.067	1	-0.341	0.308	0.190	0.350	-0.321	-0.132
G	-0.422	0.035	0.107	-0.341	1	-0.049	-0.028	-0.788	0.935	0.059
C12-C44	0.063	0.692	-0.430	0.308	-0.049	1	0.727	-0.213	0.146	-0.107
B/G	-0.242	-0.012	-0.180	0.190	-0.028	0.727	1	-0.289	0.181	-0.082
E	0.716	0.115	0.420	0.350	-0.788	-0.213	-0.289	1	-0.944	-0.067
v	-0.569	0.022	-0.161	-0.321	0.935	0.146	0.181	-0.944	1	0.042
A	0.004	-0.103	0.010	-0.132	0.059	-0.107	-0.082	-0.067	0.042	1

Tableau [III.5] : Matrice des corrélations des pérovskites.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Après avoir examiné les deux tableaux, il est observé que le B/G et le C12-C44 présentent une forte corrélation positive (0,727) respectivement pour les fluoropérovskites, tandis qu'une corrélation inverse est observée entre le B/G et le G (-0,028). L'analyse en composantes principales (ACP) permet d'identifier les axes principaux, où la première composante principale (PC1) correspond au vecteur propre associé à la plus grande valeur propre, et la PC2 correspond au vecteur propre associé à la deuxième plus grande valeur propre.

Dans notre étude, nous nous intéressons à comprendre les tendances des propriétés mécaniques et élastiques des différents composés pérovskites en utilisant les techniques d'exploration de données, telles que l'ACP et la PLS.

Le rapport B/G est considéré comme un critère de mesure de la ductilité. Un rapport B/G élevé ($> 1,75$) indique une ductilité élevée, tandis qu'un faible rapport B/G indique la fragilité du matériau.

Un autre critère physique utilisé pour évaluer la ductilité est la pression de Cauchy (C12-C44), qui est basée sur le degré de caractère angulaire de la liaison chimique. En général, les matériaux ductiles présentent une pression de Cauchy positive, ce qui correspond à une liaison métallique plus isotrope. En revanche, les matériaux fragiles présentent des valeurs négatives de la pression de Cauchy, résultant d'un caractère plus angulaire de la liaison.

La première analyse effectuée à l'aide de l'ACP consiste à examiner les corrélations entre les 36 différentes Fluoropérovskites, comme indiqué dans le Tableau [III.3] et le Tableau [III.4]. Les résultats de cette analyse sont représentés dans la Figure [III.5].

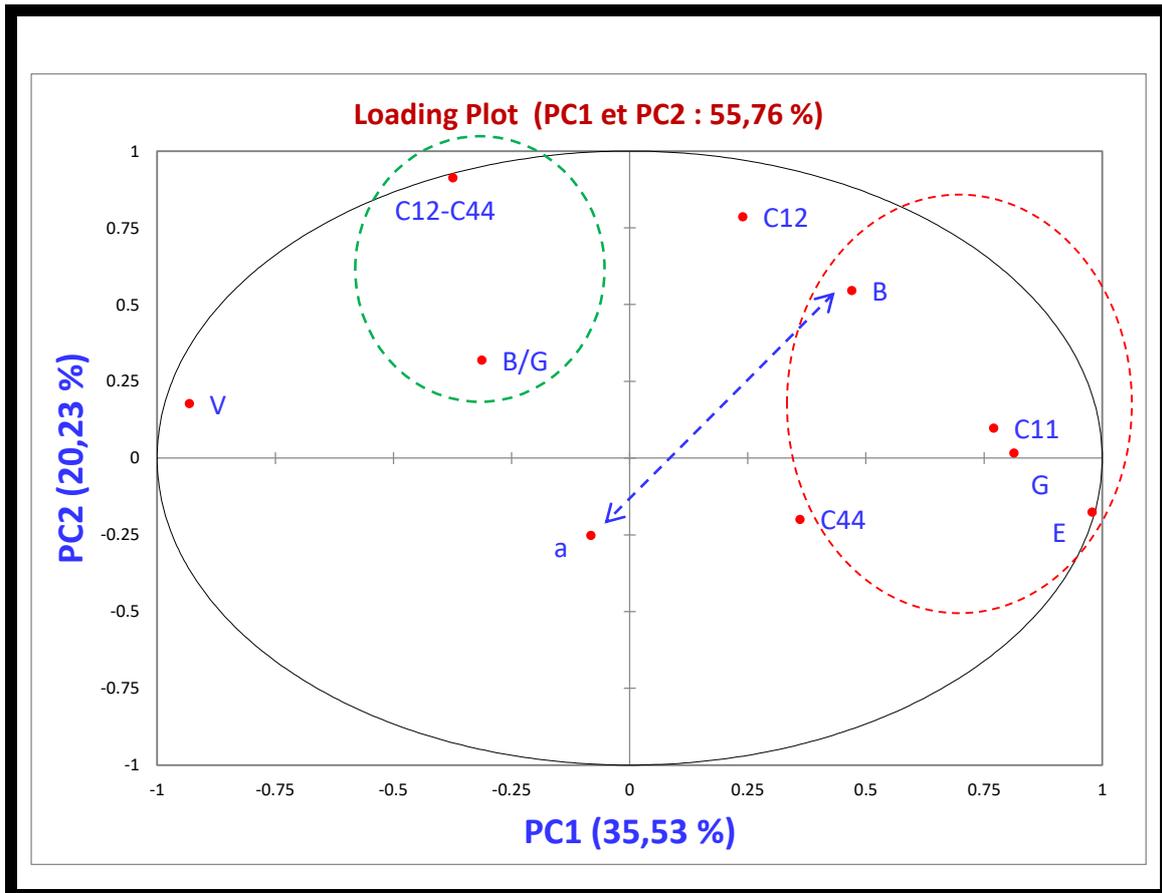


Figure [III.5] : Graphe des variables (Loading Plot) pour les pérovskites.

En analysant la figure des variables (Loadings), on peut observer la présence de deux clusters distincts. L'un présente des valeurs négatives sur le PC1 (B/G, C12-C44, G, V), tandis que l'autre présente des valeurs positives sur le PC1 (B, C44, C11, C12, E). Les paramètres du premier groupe semblent représenter les caractéristiques de la ductilité, tandis que ceux du deuxième groupe semblent représenter la dureté.

Plusieurs corrélations entre les propriétés ne sont pas évidentes à première vue. Cependant, une corrélation notable est celle entre B/G et B. B et B/G sont inversement corrélés pour les pérovskites, ce qui indique que lorsque la dureté augmente, la ductilité diminue, ce qui est en accord avec les observations expérimentales. Par ailleurs, on observe une forte corrélation entre B et C44, ainsi qu'entre C12 et E.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Pour obtenir plus de détails, il est conseillé de consulter le tableau suivant des cosinus carrés :

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
C11	16.707	0.465	5.235	1.993	0.003	8.975	63.041	2.997	0.584
C12	1.614	30.461	17.294	0.317	0.054	3.215	10.060	0.039	0.081
C44	3.663	1.978	39.658	14.124	4.674	0.344	7.400	4.267	0.305
B	6.223	14.689	0.971	5.204	8.469	60.459	3.444	0.473	0.068
G	18.622	0.012	18.216	0.584	0.012	2.258	8.340	44.853	7.103
C12-C44	0.063	41.149	0.720	11.878	2.087	1.633	0.924	1.976	0.023
B/G	1.520	5.021	12.211	24.639	30.550	22.613	0.869	2.575	0.002
E	26.966	1.545	0.034	0.091	0.060	0.015	0.558	35.196	35.536
V	24.436	1.541	4.865	0.193	0.043	0.280	4.865	7.523	56.254
A	0.187	3.141	0.795	40.978	54.047	0.207	0.499	0.101	0.044

Tableau [III.6] : Cosinus carrés des variables (Pérovskites).

La relation entre une variable et un axe est d'autant plus forte (en valeur absolue) que le cosinus est élevé. Dans notre cas, l'axe PC1 est clairement associé aux variables C11, G, C12-C44, E et v, avec des cosinus respectifs de 16.707, 18.622, 26.966 et 24.436. En revanche, l'axe PC2 est principalement lié à la variable C12, ainsi qu'à B et C12-C44, avec des cosinus respectifs de 30.461, 14.689 et 41.149.

La Figure [III.5] représente le graphe des observations (scores) qui correspond aux échantillons (matériaux) et est basé sur la Figure de Loading [III.4]. Les axes des deux graphiques (Loadings et Scores) sont identiques, ce qui permet de comparer directement les informations présentes dans les deux graphiques.

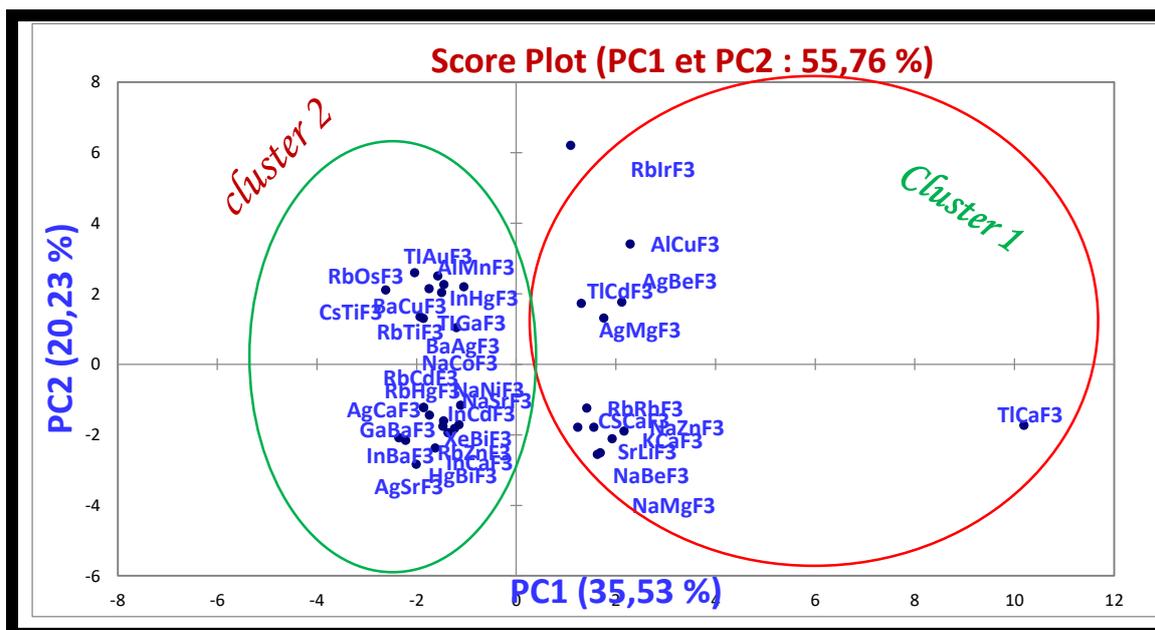


Figure [III.6] : Graphe des observations (Score Plot) pour les pérovskites.

➤ Dans notre cas, l'axe PC1 capture 35,53 % du désaccord total dans l'ensemble des données, tandis que PC2 capture 20,23 % du désaccord, comme on peut le voir dans les figures [III.5] et [III.6]. Aucune autre composante principale n'est incluse dans cette analyse car elles ne fournissent pas d'informations significatives.

➤ En examinant la figure [III.6] des scores pour les fluoropérovskites, on peut observer l'émergence de deux groupes ou clusters importants. Le premier groupe, que nous appelons cluster 1, présente un PC1 positif et correspond aux composés de fluoropérovskites métalliques tels que RbIrF3, AgMgF3, TICdF3, etc. Le deuxième groupe, que nous appelons cluster 2, présente un PC1 négatif et comprend des composés tels que TlAuF3, AgCaF3, AlMnF3, BaAgF3, etc.

➤ À première vue, il semble que le premier cluster soit composé de fluoropérovskites ayant un module de cisaillement élevé (G), un grand module de compressibilité (B) et un module de Young (E) élevé. Cela indique que ces matériaux sont durs et rigides. En revanche, le cluster 2 comprend des matériaux ayant un faible B et G et un grand rapport B/G, ce qui suggère une ductilité de ces matériaux.

➤ Les résultats précédents peuvent être confirmés en regardant le graphe ci-dessous de "Biplot" superposant les matériaux et les propriétés :

Chapitre III : Résultats et Discussions

En recherchant des matériaux qui se situent dans cette région d'équilibre entre dureté et ductilité, nous pourrions identifier des candidats potentiels qui pourraient répondre à nos besoins. Ces matériaux devraient avoir à la fois un module de cisaillement élevé (G) et un module de compressibilité élevé (B).

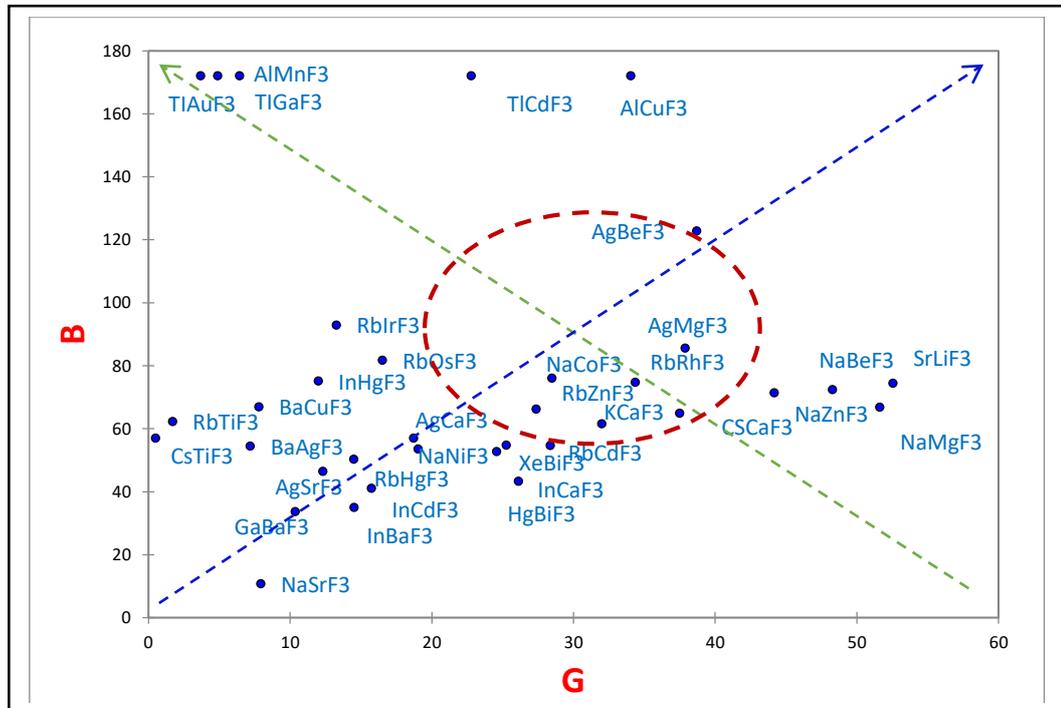


Figure [III.8] : variation du B en fonction de G pour les différentes pérovskites

En observant la Figure [III.8] des pérovskites, nous pouvons constater que les composés AgBeF_3 , AgMgF_3 , RbRhF_3 , NaCoF_3 , RbZnF_3 et KCaF_3 présentent des valeurs élevées pour B, G et en particulier pour le rapport B/G. Cela suggère que ces matériaux sont à la fois durs et ductiles. En conséquence, nous pouvons envisager qu'ils soient utilisés dans des applications industrielles où une combinaison de dureté et de ductilité est nécessaire.

III.3.2.2 Le modèle PLS (Partial Least Square)

❖ Mesures de l'importance de variables

Dans le modèle PLS (Partial Least Squares), une variable X_k peut jouer un rôle important dans la modélisation de Y si elle présente de grands coefficients de

Chapitre III : Résultats et Discussions

régression bk. Pour évaluer l'importance d'une variable X à la fois pour X et Y, nous utilisons le graphe des VIP (Variable Importance for the Projection) pour chaque variable explicative sur chaque composante. Ce graphe, présenté dans la figure [IV.8], permet d'identifier rapidement les variables explicatives les plus importantes pour l'ensemble des modèles.

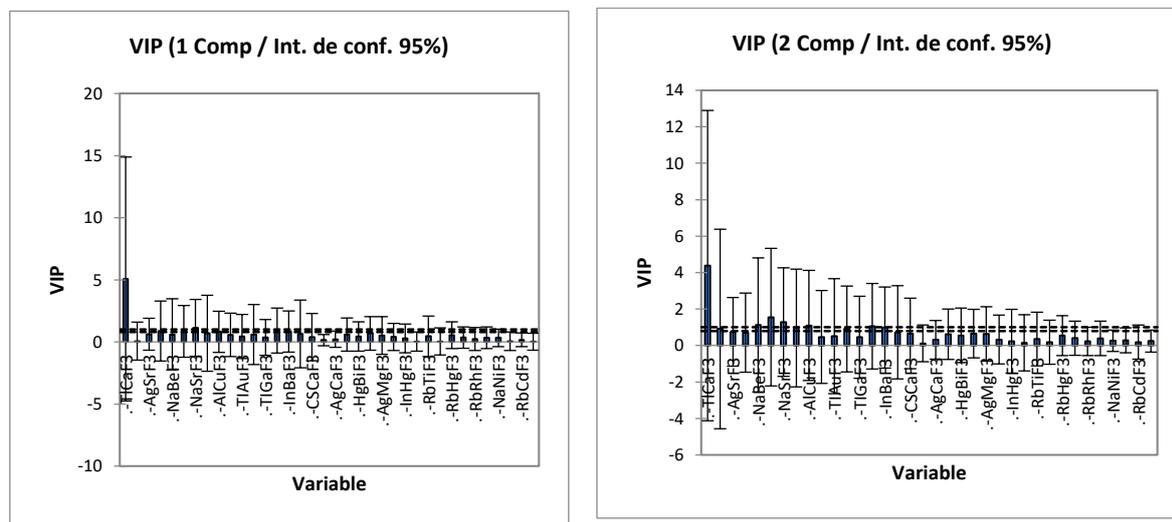


Figure [III.9] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable E.

D'après les figures ci-dessus on remarque que sur la première composante les Fluoropérovskites, TlCaF_3 , NaBeF_3 , AlCuF_3 , apparaissent comme étant influentes. Tandis que pour la deuxième composante c'est les fluoropérovskites, qui influent le modèle.

❖ Les résidus et prédictions :

Le modèle PLS fournit également des graphes représentant les coefficients normalisés, ainsi que des graphes des résidus et des prédictions, ce qui permet d'évaluer la qualité du modèle. Pour obtenir des résultats plus détaillés, nous pouvons examiner les graphiques ci-dessous qui représentent les coefficients normalisés pour le modèle avec la variable a.

❖ La variable a_0 :

➤ L'analyse du modèle concernant la première variable nous conduit à la conclusion que les ensembles de pérovskites suivants [AgCaF_3 , AgSrF_3 , BaAgF_3 , BaCuF_3 , CsTiF_3 , GaBaF_3 , HgBiF_3 , InCdF_3 , InHgF_3 , KCaF_3 , NaSrF_3 , RbCdF_3 ,

Chapitre III : Résultats et Discussions

RbHgF₃, RblrF₃, RbOsF₃, RbRhF₃, RbTiF₃, TlAuF₃, TlGaF₃, TlCaF₃, TlCdF₃, XeBiF₃] sont significatifs et exercent une influence sur le modèle.

➤ De plus, nous pouvons observer dans le graphe des prédictions une variation linéaire entre les valeurs prédites de a_0 et celles utilisées en entrée, ce qui témoigne de la grande qualité du modèle.

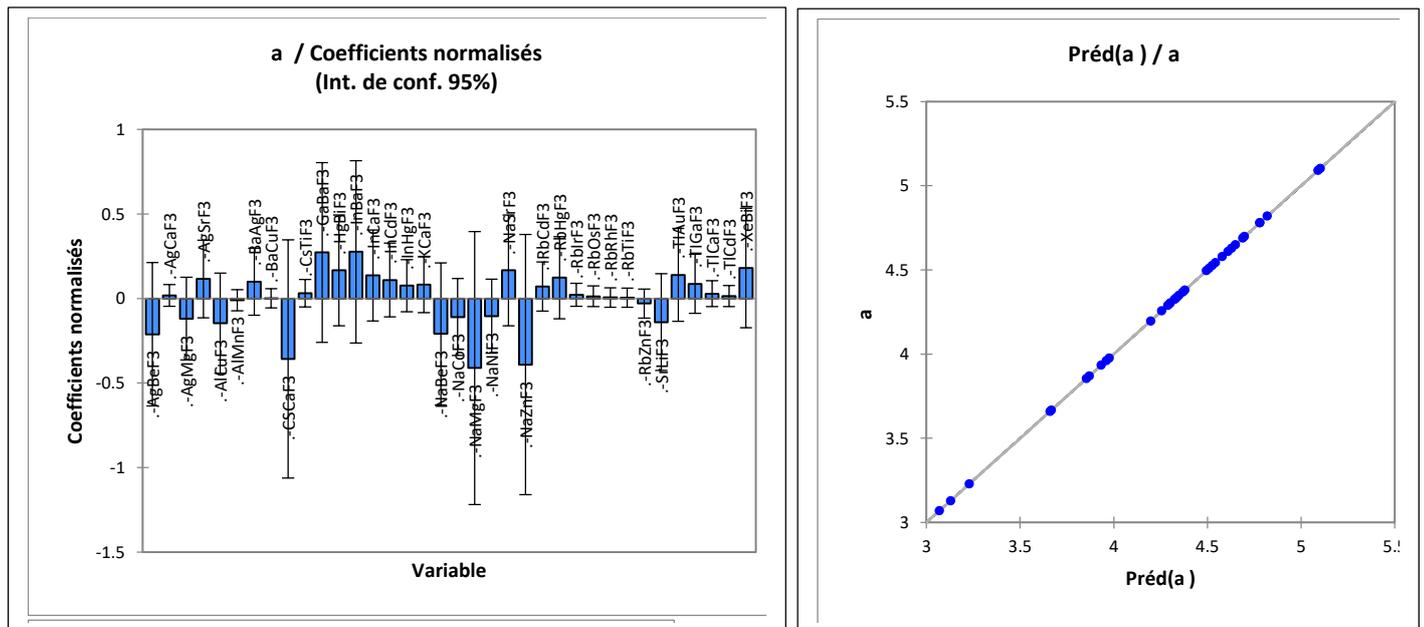


Figure [III.10] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable a_0 .

❖ La variable B :

➤ L'analyse du modèle correspondant à la première variable B nous conduit à conclure que les ensembles de pérovskites suivants [AgBeF₃, AgMgF₃, AlCuF₃, AlMnF₃, RblrF₃, RbOsF₃, TlAuF₃, TlGaF₃, TlCaF₃, TlCdF₃] sont significatifs et exercent une influence sur le modèle.

➤ De plus, nous pouvons observer dans le graphe des prédictions une variation linéaire entre les valeurs prédites de B et celles utilisées en entrée, ce qui témoigne de la grande qualité du modèle.

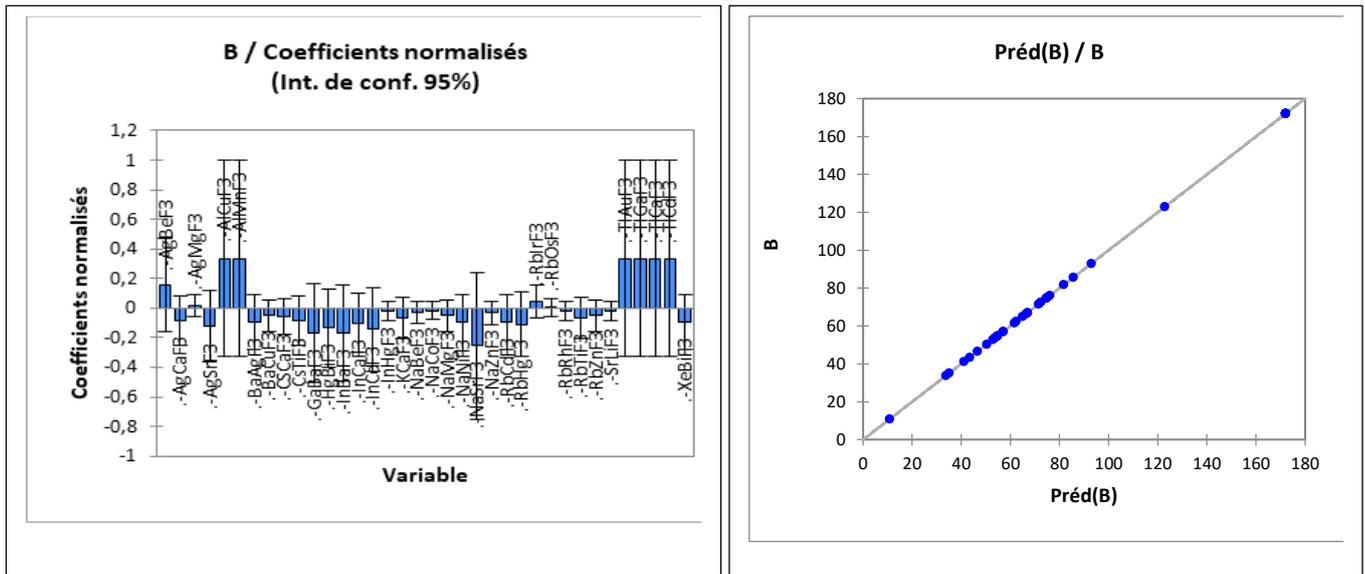


Figure [III.11] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable B.

❖ La variable G :

➤ L'analyse du modèle associé à la première variable G conduit à la conclusion que les ensembles de pérovskites suivants [AgBeF₃, AgCaF₃, AgMnF₃, AgSrF₃, CsCaF₃, HgBiF₃, InBaF₃, InCaF₃, InCdF₃, KCaF₃, NaCaF₃, NaBeF₃, NaCoF₃, NaMgF₃, NaNiF₃, NaZnF₃, RbCdF₃, RbHgF₃, RbIrF₃, RbOsF₃, RbRhF₃, RbZnF₃, SrLiF₃, TiCdF₃, XeBiF₃] sont significatifs et influencent le modèle.

➤ De plus, on peut observer dans le graphe des prédictions une relation linéaire entre les valeurs prédites de G et celles utilisées en entrée, ce qui confirme la qualité élevée du modèle.

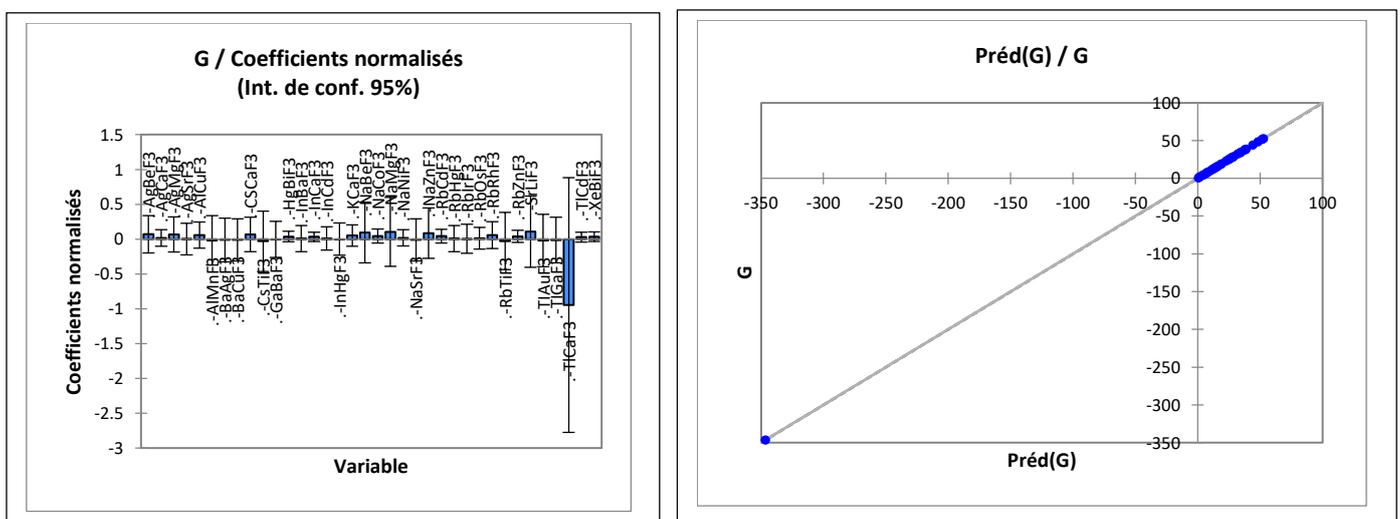


Figure [III.12] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable G.

❖ La variable E:

➤ L'analyse du modèle correspondant à la première variable E nous permet de conclure que les ensembles des pérovskites [AgBeF_3 , AgMnF_3 , AlCuF_3 , CsCaF_3 , KCaF_3 , NaBeF_3 , NaCoF_3 , AgMgF_3 , NaZnF_3 , RbCdF_3 , RbRhF_3 , RbZnF_3 , SrLiF_3 , TlCaF_3 , TlCF_3] sont significatives et influencent le modèle.

➤ Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les Valeurs de E prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

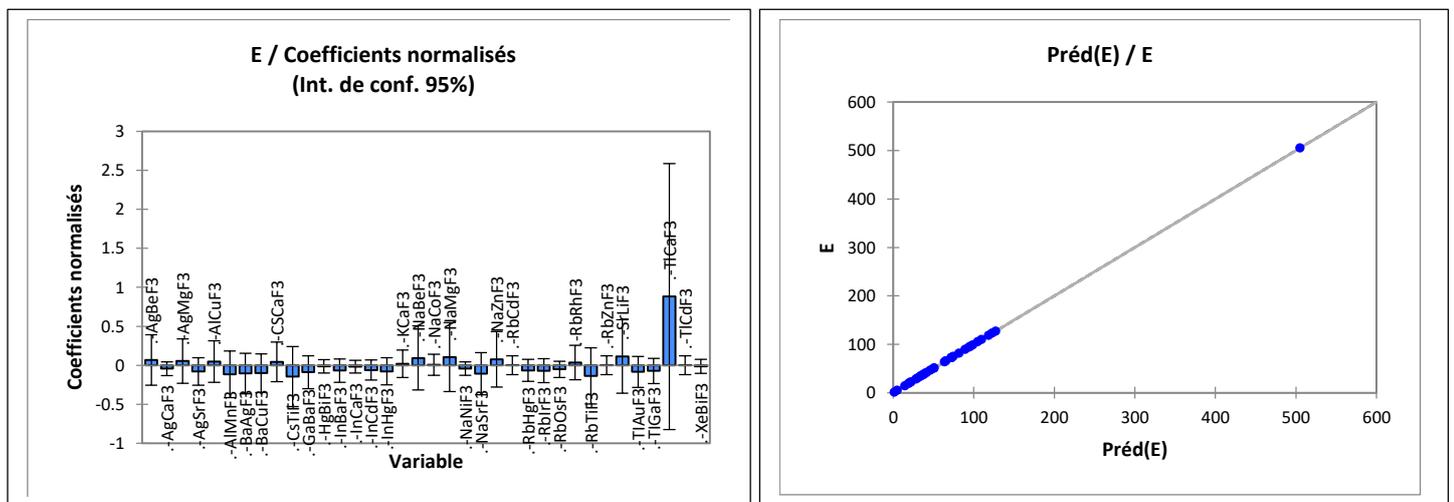


Figure [III.13] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable E.

III.4 Les references:

[1] : Nasir Rahman , Mudasser Husain , Rajwali Khan , Mohammad Sohail , Tahir Zaman , Abid Ali Khan , First-principles calculations to investigate structural, elastic, optical, and thermoelectric properties of narrow band gap semiconducting cubic ternary fluoroperovskites barium based BaMF_3 ($M = \frac{1}{4} \text{Ag}$ and Cu) compounds, 2022,21:2168 e2177.

[2]: R. Arar, T. Ouahrani, D. Varshney, n, R. Khenata , G. Murtaza , D. Rached f, A. Bouhemadou . Structural, mechanical and electronic properties of sodium based fluoroperovskites NaXF_3 ($X = \frac{1}{4} \text{Mg}$, Zn) from first-principle calculations, (2015) 127–135.

[3] : Hukam Khan , Mohammad Sohail , Nasir Rahman , Rajwali khan , Asad ullah , Mudassir Hussain , Theoretical study of different aspects of Al-based

Chapitre III : Résultats et Discussions

fluoroperovskite $AIMF_3$ ($M = Cu, Mn$) compounds using TB-MBJ potential approximation method for generation of energy. (2022) 105982.

[4]: Hukam Khan, Mohammad Sohail, Muhammad Shoaib Arif, and Kamaleldin Abodayeh. Insight into the Physical Properties of Fluoro-Perovskites Compounds of Tl-Based $TlMF_3$ ($M = Au, Ga$) Compounds Studied for Energy Generation Utilizing the TB-MBJ Potential Approximation Approach. 10 January 2023.

[5]: M. Atikur Rahman, Md. Majibul Haque Babu, Syeda Karimunnesa, Properties of $RbHgF_3$ fluoro-perovskite under growing hydrostatic pressure from first-principles calculations. 11, 115201 (2021).

[6]: Redi Kristian Pingak. A DFT study of structural and electronic properties of cubic thallium based fluoroperovskites $TlBF_3$ ($B = Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba$). Computational Condensed Matter (2022) e00747.

[7]: D. Joseph Daniel, P. Ramasamy, R. Ramaseshan, H.J. Kim, Sunghwan Kim, G. Bhagavannarayana. Crystal growth, structural, low temperature thermoluminescence and mechanical properties of cubic fluoroperovskite single $ATiF_3$ ($A = Rb, Cs$). (2017) 559e564.

[8]: Gunjan Arora, Manisha Sharma, Study of $KCaF_3$ and $CsCaF_3$ Using Hybrid Density Functionals. 29 (2020) 267–274.

[9]: Iqra Ilyas, Abrar Ahmad Zafar, Hafiz Muhammad Naeem Ullah, Muhammad Rizwan, Pressure-induced elastic, mechanical and opto-electronic response of $RbCdF_3$: A comprehensive computational approach. 165 (2022) 110642.

[10]: Nazia Eruma, Muhammad Azhar Iqbal. Study of pressure variation effect on structural, opto-electronic, elastic, mechanical, and thermodynamic properties of $SrLiF_3$. 525 (2017).

[11]: Meena Kumari, Jisha Annie Abraham, Ramesh Sharma, Suwarna Datar. Insights into structural, elastic, mechanical, opto-electronic, and thermoelectric properties of rubidium-based fluoroperovskites $RbXF_3$ ($X = Zn, Cd, Hg$). 178 (2023) 111357.

[12]: Muhammad Usman, Jalil ur Rehman, M. Bilal Tahir, Abid Hussain, Hussein Alrobei, Meshal Alzaid. First-principles calculations to investigate structural, electronics, optical, and mechanical properties of Bi-based novel fluoroperovskites $TBiF_3$ ($T = Hg, Xe$) for optoelectronic applications Materials. (2023) 107399.

Chapitre III : Résultats et Discussions

- [13]: Jalil ur Rehman , Muhammad Usman , M. Bilal Tahir First-principles calculations to investigate structural, electronic and optical properties of Na based fluoroperovskites NaXF_3 ($X = \text{Sr, Zn}$)r , Abid Hussain , M. Awais Rehman , Naseeb Ahmad , Hussein Alrobei , Khurram Shahzad . (2021) 114396.
- [14]: Umar Ayaz Khan , Abdullah , Mahidur R. Sarker , Naimat Ullah Khan d , Sajid Khan e , Jehan . Al-Humaidi f, Vineet Tirth, Investigation of structural, opto-electronic, mechanical and thermoelectric properties of Rb based fluoro-perovskites RbXF_3 ($X = \text{Rh, Os, Ir}$) via first-principles calculations.(2023) 27, 101627.
- [15]: Sajid Khan, Rashid Ahmad, Nasir Mehmood, Faryal Hina, Alarf Ur Rehman. First-principles investigation of the physical properties of indium based fluoroperovskites InAF_3 ($A = \text{Ca, Cd and Hg}$). 121 (2021) 105385.
- [16] :Jaffer Saddique , Mudasser Husain , Nasir Rahman , Rajwali Khan , Zulfiqar , Anwar Iqbal , Mohammad Sohail , Shaukat Ali Khattak , Saima Naz Khan , Modeling structural, elastic, electronic and optical properties of ternary cubic barium based fluoroperovskites MBaF_3 ($M = \text{Ga and In}$) compounds based on DFT. (2022) 10634.
- [17]: Jianghao Yu, Shanjun Chen, Yan Chen, Jie Hou a, Song Li, Zaifa Shi. First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of cubic perovskite AgXF_3 ($X = \text{Be, Mg, Ca and Sr}$) compounds. (2023) 105258.
- [18]: Zhenhang Jin, Yiman Wu, Song Li, Qingfeng Wu, Shanjun Chen. Electronic structure, elastic, optical and thermodynamic properties of cubic perovskite NaBaF_3 with pressure effects: First-principles calculations. (2021) 103860.
- [19]: Chonghe Li, Kitty Chi Kwan Soh, Ping Wu, Formability of ABO_3 perovskites, J. Alloy. Compd. 372 (1-2) (2004) 40–48.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

En conclusion, notre travail met en évidence les motivations principales de notre étude. À l'heure actuelle, la conception et la prédiction de nouveaux matériaux assistés par ordinateur sont devenues essentielles en raison des avancées technologiques rapides à tous les niveaux. Notre étude se concentre sur la conception de nouveaux composés fluoropérovskites en analysant leur formabilité, leur stabilité et leurs propriétés mécaniques. Les pérovskites sont reconnues pour leur résistance mécanique, leur dureté et leur rigidité, ce qui en fait des matériaux largement utilisés dans divers domaines.

L'utilisation de l'analyse en composantes principales (ACP) et de la régression PLS (Partial Least Squares) dans cette étude démontre comment l'informatique peut être exploitée pour extraire des informations pertinentes et utiles, lesquelles peuvent être ensuite utilisées pour la conception de nouveaux revêtements ultra-durs sous forme de super-réseaux.

Nos objectifs se divisent en deux parties distinctes. Dans la première partie, nous avons examiné la stabilité et la formabilité des fluoropérovskites, mettant en évidence le rôle crucial des techniques multivariées associées à certaines règles empiriques. Nous avons également établi une nouvelle relation empirique entre les rayons ioniques et le paramètre de réseau, qui peut être généralisée à l'ensemble des composés pérovskites.

La deuxième partie de notre étude se concentre sur l'évaluation critique des propriétés mécaniques des fluoropérovskites, avec pour objectif de prédire des matériaux à la fois durs, rigides et présentant une ductilité appréciable. Nous avons construit une base de données comprenant 36 fluoropérovskites, en utilisant des données recueillies dans la littérature. Ensuite, nous avons exploré les techniques de datamining, notamment l'ACP et la régression PLS, pour réduire et analyser cette base de données.

Nos résultats montrent clairement qu'une simple observation visuelle des graphiques de l'ACP, représentant les positions des différents pérovskites, permet de conclure que les composés AgBeF_3 , AgMgF_3 , RbRhF_3 , NaCoF_3 , RbZnF_3 et KCaF_3 présentent des valeurs élevées de B/G, indiquant ainsi leur dureté et leur ductilité. Ces matériaux sont donc prometteurs pour des applications industrielles. En résumé, nos résultats confirment que les composés pérovskites présentent des propriétés mécaniques très intéressantes.

Abstract:

For several years, many studies have been carried out on ABF_3 perovskite-like fluorides, which have exhibited a wide variety of physical properties. Our results highlight the importance of using multivariate methods in conjunction with empirical principles, which can be very beneficial. The formability and stability of perovskite structures have always been fascinating areas of study. Thanks to our research, we were able to use the Datamining approach with two computer techniques, which were applied to predict new hard coatings: Main Component Analysis (PCA) and Partial Least Square Regression (PLS), using the elastic properties, the compressibility module and the shear module of fluoroperovskites. In addition, we have demonstrated that certain combinations of geometric descriptors are suitable for specific search spaces and can lead to precise results. On the basis of the content presented in this work, it has been shown that by using data mining techniques and by drawing on a range of available knowledge, whether experimental or theoretical, concerning perovskite compounds, it becomes possible to predict new compounds with intriguing properties, all without the need for further experimentation or calculation.

Key words: fluoroperovskite, Principal component analysis, partial least squares regression (PLS), Formability, stability, Mechanical properties.

Résumé:

Depuis plusieurs années, de nombreuses études ont été menées sur les fluoro-pérovskites ABF_3 , qui ont révélé une grande variété de propriétés physiques. Nos résultats mettent en évidence l'importance de l'utilisation de méthodes multivariées en conjonction avec des principes empiriques, ce qui peut être très bénéfique. La formabilité et la stabilité des structures pérovskites ont toujours été des domaines d'étude fascinants. Grâce à nos recherches, nous avons pu utiliser l'approche de l'exploration de données en utilisant deux techniques informatiques, l'analyse en composantes principales (PCA) et la régression par moindres carrés partiels (PLS), pour prédire de nouveaux revêtements durs : en utilisant les propriétés élastiques, le module de compressibilité et le module de cisaillement des fluoropérovskites. De plus, nous avons démontré que certaines combinaisons de descripteurs géométriques sont adaptées à des espaces de recherche spécifiques et peuvent conduire à des résultats précis. Sur la base du contenu présenté dans ce travail, il a été démontré qu'en utilisant des techniques d'exploration de données et en s'appuyant sur une gamme de connaissances disponibles, qu'elles soient expérimentales ou théoriques, concernant les composés pérovskites, il devient possible de prédire de nouveaux composés aux propriétés intrigantes, sans avoir besoin d'expérimentation ou de calcul supplémentaires.

Mots clés : fluoropérovskite, Analyse en composantes principales, la régression aux moindres carrés partiels (PLS), Formabilité, stabilité, Les propriétés mécaniques.

ملخص:

منذ عدة سنوات، أجريت العديد من الدراسات على فلوريدات (pérovskites) من الشكل ABF_3 ، والتي تتمتع بتنوع كبير في الخصائص الفيزيائية. وتبرز نتائجنا أهمية استخدام أساليب متعددة المتغيرات بالاقتران مع المبادئ التجريبية، التي يمكن أن تكون مفيدة للغاية. لطالما كانت تشكيلة واستقرار هياكل (pérovskites) مجالات دراسة رائعة. بفضل بحثنا، تمكنا من استخدام نهج Datamining مع تقنيتين حاسوبيتين، تم تطبيقهما للتنبؤ بالطلاء الصلب الجديد: تحليل المكون الرئيسي (PCA) والانحدار الجزئي الأقل تربيعاً (PLS)، باستخدام الخصائص المرنة ووحدة الانضغاط ووحدة القص من (fluoropérovskite). تعتبر وحدة القص (G) وقابلية الانضغاط (B) معيارين لقياس صلابة وضغط كوشي (C 12-C44)، وتعتبر نسبة B/G كمعايير لقياس الليونة. لا تقتصر فائدة نهج حوسبة المواد على تفسير الملاحظات التجريبية الموجودة، ولكن يمكن استخدامها لتصميم طلاءات جديدة لم تتم دراستها تجريبياً. بالإضافة إلى ذلك، أثبتنا أن مجموعات معينة من الواصفات الهندسية مناسبة لمساحات بحث محددة ويمكن أن تؤدي إلى نتائج دقيقة. سياق الطلب. على أساس المحتوى المعروف في هذه المقالة، تبين أنه باستخدام تقنيات استخراج البيانات والاعتماد على مجموعة من المعارف المتاحة، سواء كانت تجريبية أو نظرية، فيما يتعلق بمركبات (pérovskites) ، يصبح من الممكن التنبؤ بمركبات جديدة ذات خصائص مثيرة للاهتمام، كل ذلك دون الحاجة إلى مزيد من التجارب أو الحساب.

الكلمات الرئيسية: Fluoropérovskite، تحليل المكون الرئيسي (PCA) والانحدار الجزئي الأقل تربيعاً (PLS)، خصائص مرنة، خصائص ميكانيكية.