



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} BENAÏSSA Wissam

Sur le thème

Utilisation des techniques de Datamining pour la conception des propriétés structurales et mécaniques des Pérovskites

Soutenu publiquement le **14 juin 2021** à Tlemcen devant le jury composé de :

| | | | |
|----------------------|------------|------------------------------|------------|
| Mme ZAIR Latifa | MCB | Université de Tlemcen | Présidente |
| Mme SAIDI Fatiha | MCA | ESGEE - Oran | Encadrante |
| Mr ZENASNI Hocine | MCB | Centre universitaire Maghnia | Examineur |
| Mr SAHLAOUI Mohammed | Professeur | ESSAT - Tlemcen | Examineur |

Année Universitaire : 2020 ~ 2021

Remerciements

Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout puissant qui m'a offert santé, courage, patience et volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Ce mémoire a été réalisée 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 M^{lle} **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 m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, ses qualités humaines et pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent malgré les obstacles imposés par la pandémie Corona (COVID- 19), ses lectures attentives, 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 **ZAIR Latifa** , Maitre de conférences (classe B) à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire.

Mr **ZENASNI Hocine**, Maitre de conférences (classe B) au Centre universitaire Maghnia, d'avoir accepté d'être examinateur de ce mémoire.

Mr **SAHLAOUI Mohammed**, Professeur à l'Ecole Supérieure des Sciences Appliquées (**ESSAT**)– Tlemcen, d'avoir accepté de faire partie du jury en tant qu'examineur.

Je tiens à remercier Mr **BENAISSA MOHAMED**, doctorant en physique de la matière condensée, pour son accueil, sa patience, sa présence permanente, et surtout de m'avoir initié sur les techniques de calcul *ab initio*, qui me permet de présenter ce travail.

Mes derniers remerciements vont à ma famille qui a toujours été à mes côtés, et à tous les étudiants du master sans oublier les membres du laboratoire (**LEPM**).

Dédicace

Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce modeste travail

à mes très chères parents « ZINE EDDINE » et « AMINA »

*qui m'ont Encouragé à donner le meilleur de moi-même, et qui m'ont
fourni Les moyens d'être ce que je suis aujourd'hui. Quoique je dise,
quoique je fasse, et quoique j'écrive, je ne saurais Exprimer ma gratitude,
mon amour et l'affection que j'ai pour vous. Ma grande joie est de vous
voir heureux et fière dans ce jour.*

à mon frère « RAYENE » spécialement et à ma chère petite sœur« AYA »

*Que dieu vous bénisse et vous prête une vie pleine de santé, de succès et
de bonheur.*

Un spéciale dédicace à ma très chère copine « BENHEROUAL NOURIA »

*Que j'ai passé avec elle mes meilleurs moments ainsi les mauvais temps
je vous souhaite Une carrière pleine de succès.*

Que la vie ne puisse jamais nous séparer

Que dieu les garde tous.

Je le dédie toute la famille « BENAISSA » et « BENMOSTEFA »

A tous mes amis sans exception A toute mes collègues de promotion

2020-2021

Je le dédie aussi A tous les êtres chers à mon cœur.

WISSEM

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

CHAPITRE I : Généralités sur Pérovskites

| | |
|--------------------------------------------------------------|----|
| I.1. Introduction..... | 4 |
| I.2. La structure cristalline des pérovskites..... | 5 |
| I.3. Les type des pérovskites | 8 |
| I.3.1 Pérovskite tétragonale (quadratique)..... | 9 |
| I.3.2 Pérovskite rhomboédrique | 9 |
| I.3.3 Pérovskite orthorhombique | 10 |
| I.3.4 Les pérovskites monocliniques et tricliniques | 11 |
| I.4. Condition de stabilité de la structure pérovskite | 12 |
| I.4.1 Facteur de tolérance..... | 12 |
| I.5. Les propriétés des pérovskites | 14 |
| I.5.1 Propriété électronique..... | 14 |
| I.5.2 Propriété électro-optique | 15 |
| I.5.3 Propriété piézoélectrique | 16 |
| I.5.4 Propriété ferroélectrique | 16 |
| I.5.5 Propriété ferromagnétique | 17 |
| I.5.6 Les propriétés mécaniques..... | 18 |
| I.6. Domaine d'application des Pérovskites | 19 |
| I.7. Références | 22 |

CHAPITRE II: Les techniques d'exploitation des données

| | |
|---------------------------------------------------|----|
| II .1 Introduction..... | 25 |
| II.2 Le principe | 25 |
| II.3 Les algorithmes | 26 |
| II.3.1 Les méthodes non- supervisées..... | 27 |
| II.3.2 Les méthodes supervisées | 27 |
| II.3.3 Les méthodes de réduction de données | 27 |

| | |
|---------------------------------------------------------|----|
| II.4 Les techniques du Datamining..... | 27 |
| II.5 Les principales applications du Data Mining | 28 |
| II.6 L'Analyse En Composantes Principale | 29 |
| II.6.1 Introduction..... | 29 |
| II.6.2 Principe | 30 |
| II.6.3 Identification du modèle ACP..... | 31 |
| II.6.4 Conclusion | 34 |
| II.7 La méthode des moindres carrées partiel(PLS) | 34 |
| II.7.1 Introduction..... | 34 |
| II.7.2 Intérêt de la régression PLS | 35 |
| II.7.3 Principe | 35 |
| II.7.4 Interprétation du modèle PLS | 36 |
| II.7.5 Conclusion | 37 |
| II.8 Références | 38 |

CHAPITRE III: Résultats et Discussions

| | |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| III .1 Introduction..... | 40 |
| III.2 La formabilité des pérovskites oxydes..... | 40 |
| III.2.1 Le modèle ACP (Analyse en composantes principales) | 42 |
| III.2.2 Le modèle PLS (Partial Least Square) | 46 |
| III.3 Etude des propriétés mécaniques..... | 49 |
| III.3.1 Bases de données | 49 |
| III.3.2 Techniques de calculs..... | 51 |
| III.3.2.1 L'analyse en composantes principales (ACP)..... | 51 |
| III.3.2.2 Le modèle PLS (Partial Least Square) | 57 |
| III.4 Les références..... | 62 |

| | |
|----------------------------------|-----------|
| Conclusion générale | 67 |
|----------------------------------|-----------|

Liste des Figures

Chapitre I : Généralités sur les Pérovskites

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure [I.1] La pérovskite | 04 |
| Figure [I.2] Représentation générale des pérovskites simple ABX_3 | 05 |
| Figure [I.3] Structure pérovskite cubique $pm3m$ représentée par 8 mailles (a) vue en 2D, (b) vue en 3D | 06 |
| Figure [I.4] Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO_3 , avec B au centre de la maille..... | 06 |
| Figure [I.5] Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO_3 , avec A au centre de la maille et X est l'oxygène (O)..... | 07 |
| Figure [I.6] Cellule d'Antipérovskite cubique. Les atomes verts(A) au coin et atome bleu(X) au centre du corps sont des anions alors que les atomes rouges(M) au centre de faces sont des cations | 08 |
| Figure [I.7] Pérovskite $BaTiO_3$ quadratique et cubique..... | 09 |
| Figure [I.8] Structure rhomboédrique de cristal $ZnAgF_3$ | 10 |
| Figure [I.9] Structure orthorhombique de cristal $SrRuO_3$ | 11 |
| Figure [I.10] Passage entre les différentes mailles à partir de la structure cubique idéale..... | 11 |
| Figure [I.11] Présentation de la maille monoclinique de cristal $GdFeO_3$ | 12 |
| Figure [I.12] Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique..... | 12 |
| Figure [I.13] Diagramme des bandes d'énergie des matériaux conducteur, semi-conducteur,isolant..... | 16 |
| Figure [I.14] Effet piézoélectrique d'un matériau suivant l'axe vertical :a) direct b) inverse... | 17 |
| Figure [I.15] Polarisation dans les ABO_3 : Déplacements atomiques correspondant à une transition de phase FE dans la direction z | 18 |
| Figure [I.16] Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique..... | 19 |

Chapitre II: Les techniques d'exploitation des données

| | |
|------------------------------------------------------|----|
| Figure [II.1] Le processus de Datamining..... | 26 |
|------------------------------------------------------|----|

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure [II.2] choix d'origine..... | 31 |
| Figure [II.3] 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..... | 33 |

Chapitre III : Résultats et Discussions

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure [III.1] Graphe des observations pour les pérovskites oxydes..... | 42 |
| Figure [III.2] La variation du facteur de tolérance versus le facteur octaédrique pour les Pérovskites oxydes..... | 44 |
| Figure [III.3] Graphe des variables pour les pérovskites oxydes..... | 45 |
| Figure [III.4] Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable a_0 | 47 |
| Figure [III.5] Graphe des variables (Loading Plot) pour les pérovskites..... | 53 |
| Figure [III.6] Graphe des observations (Score Plot) pour les pérovskites..... | 55 |
| Figure [III.7] Graphe superposant les échantillons et les propriétés (Pérovskites)..... | 56 |
| Figure [III.8] Variation du B en fonction de G pour les différentes pérovskites..... | 57 |
| Figure [III.9] VIP pour les deux premières composantes pour les pérovskites..... | 58 |
| Figure [III.10] Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable a_0 | 59 |
| Figure [III.11] Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable B..... | 60 |
| Figure [III.12] Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable G..... | 61 |
| Figure [III.13] Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable E..... | 62 |

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] : Valeurs de la compressibilité $\beta = 1/ B$ (GPa), l'anisotropie A, module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et le coefficient de Poisson ν calculées par la LDA et GGA pour les composés CaLiF ₃ et SrLiF ₃ | 19 |
| Tableau [I.3] : Domaine d'application des pérovskites..... | 21 |

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 | 41 |
| Tableau [III.2] : Les paramètres de mailles prédits pour les pérovskites oxydes..... | 48 |
| Tableau [III.3] : Bases de données des propriétés mécaniques des pérovskites | 50 |
| Tableau [III.4] : base de données des propriétés mécaniques des pérovskites (la suite) | 51 |
| Tableau [III.5] : Matrice des corrélations des pérovskites..... | 51 |
| Tableau [III.6] : Cosinus carrés des variables (Pérovskites)..... | 54 |

Introduction

Générale

La matière dont est formé le monde qui nous entoure est composée de particules discrètes, ayant une taille submicroscopique, dont les lois de comportement sont décrites par les théories atomiques. Le désordre complet des atomes ou des molécules d'un gaz sous faible pression ainsi l'ordre quasi parfait des atomes dans un monocristal conduit à la variation des états d'organisation de la matière [1]. En effet les propriétés des matériaux sont définies par l'arrangement atomique, la nature des liaisons chimiques et la microstructure. L'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux constituent le domaine de la science des matériaux qui est actuellement un domaine très actif [2] .

Les matériaux de nos civilisations sont ceux qui permettent de construire des voitures ou des avions circulant à grande vitesse, ou encore des ustensiles de cuisine qui ne rouillent pas quand on les chauffe ou quand on y met des liquides. Ce sont également les matériaux qui constituent nos aliments (le pain par exemple, dont les propriétés de « souplesse » ou de « dureté » évoluent avec le temps). Ces matériaux de notre environnement utilisés après des transformations plus ou moins élaborées : la laine des animaux pour fabriquer des vêtements le bois pour construire des maisons et élaborer des outils ou des meubles, les plantes textiles . Par la suite, La transformation des matériaux naturels a été tel (purification chimique, invention d'alliages de plusieurs matériaux, invention de molécules qui n'existent pas dans la nature telles que les matières plastiques, élaborées, par exemple, à partir du charbon ou du pétrole...) que l'on peut considérer que les matériaux résultants n'ont plus de rapport direct avec ceux de notre environnement naturel [3].

Cette évolution de la maîtrise, par l'humanité, de la transformation des matériaux naturels, a conduit à la très grande diversité de matériaux actuellement disponibles, permettant de répondre à une plus grande variété de besoin. La prise de conscience de ce rôle des matériaux dans le « progrès technique » fait que chaque ingénieur ou chaque artisan qui veut réaliser un objet répondant à un besoin nouveau (un immeuble plus haut ou moins difficile à chauffer, une voiture plus légère moins consommatrice de carburant,...) doit se poser la question des propriétés du matériau (ou des matériaux) qu'il convient d'utiliser, d'essayer d'identifier, le cas échéant, les matériaux connus possédant ces propriétés, ou alors de tenter d'en élaborer de nouveaux[3]. Cette maîtrise a été une des clés du « progrès » qui fait que chacun dispose d'un confort de vie plus important qu'au cours des siècles.

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

plusieurs combinaisons possibles 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 ou H [4]. Un bon nombre de ces phases ABO_3 acceptent des sous stoechiométries plus ou moins importantes qui se traduisent par des lacunes sur les deux sites cationiques mais aussi sur le site anionique. Ainsi la facilité de change la nature des cations A et B présents dans la structure, les propriétés intrinsèques du matériau pérovskite peuvent changer par modifications de leurs éléments, cette caractéristique unique permet d'atteindre des états de valence mixtes qui confère aux phases pérovskites des propriétés chimiques ou physiques remarquables. D'autres parts, les combinaisons possibles des alliages pérovskites avec l'introduction des divers atomes peuvent être exploitées dans divers domaines d'applications technologiques s'accompagne naturellement d'un intérêt sans cesse renouvelé pour la connaissance des propriétés de cette famille de matériaux [5].

Ce travail a pour but d'étudier la formabilité de pérovskites et ceci en réexaminant la corrélation entre les rayons ioniques et le paramètre de réseau, une nouvelle relation empirique est dérivée pour les composés de pérovskites oxydes.

Nous tentons aussi dans ce mémoire de concevoir de nouveaux composés de Pérovskites oxydes avec des propriétés mécaniques intéressantes, et qui peuvent être utilisés pour différentes 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 [6].

Dans ce mémoire, nous avons utilisé les techniques de Datamining tels que l'analyse en composante principale (ACP), et la régression PLS comme outil de prédiction de nouveaux matériaux avec des propriétés désirées, et ceci en exploitant les données déjà existantes tant sur le plan expérimental que théorique.

Le manuscrit de ce mémoire en plus de l'introduction générale et de conclusion est divisé en trois grands chapitres :

- Le premier chapitre c'est l'état de l'art, on présente les notions générales des Pérovskites, leur structure cristalline, leurs propriétés, et un aperçu sur leurs applications.
- Le deuxième chapitre présentera les deux techniques du Datamining, l'analyse en composantes principales (ACP) et la régression PLS (Partial Least Square). Un aperçu sur l'historique, le développement et le principe de ces méthodes est présenté.
- 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 appliqué sur des Pérovskites oxydes afin d'étudier la formabilité et les propriétés mécaniques prédire de ces composés.

Références

- [1] Jean P. Mercier, Gérald Zambelli, Wilfried Kurz , Introduction à la science des matériaux.
- [2] Ben abdallah Sofiane , Etude physico-chimique d'un oxyde mixte (2019).
- [3] Equipe La main à la pâte , Pourquoi s'intéresser aux propriétés des matériaux .
- [4] Ciprian Bogdan JURCA , Synthèse et caractérisation de pérovskites double Magnéto-résistives dérivées de Sr_2FeMoO_6 , thèse doctorat, Université Paris XI (2004).
- [5] BOUZNIT YAZID , Synthèse et caractérisation de pérovskites à base de Lanthane (2007).
- [6] 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 I

Généralités sur les pérovskites

I.1 Introduction

Les différentes études effectuées depuis les années cinquante jusqu'à nos jours sur les matériaux de type pérovskite démontrent la richesse de cette famille, ces matériaux possèdent des propriétés physico-chimiques variées et notables permettant leur utilisation dans de nombreux domaines et c'est pourquoi ils intéressent les scientifiques.

Les oxydes mixtes sont classés en pérovskites qui présentent la structure idéale cubique du groupe spatial dont $pm\bar{3}m$ le nom provient du minéral $CaTiO_3$, ce composé fut décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe « Lev Aleksevich von Perovski ». Par la suite, ce terme a été généralisé à un nombre extrêmement important de composés possédant une structure cristalline similaire.

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 [1].



Figure [I.1]: La pérovskite [2]

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite ABO_3 , depuis plusieurs décennies, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. De ce fait cette modifications des éléments entraîne un changement des propriétés du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques (demi-métallicité,

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

conductivité ioniques , semi-conductivité , supraconductivité et métallicité) en fonction de la nature électronique et chimique des deux atomes (A et B) .

1.2 La structure cristalline des pérovskites

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[3].

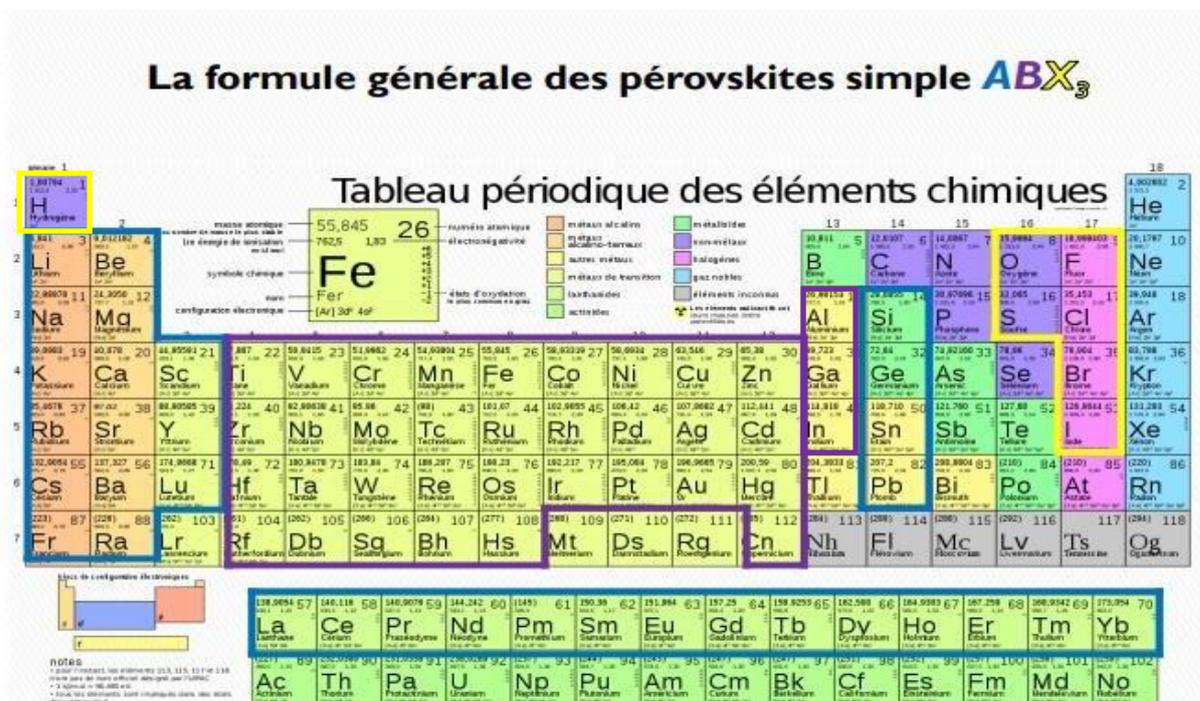


Figure [I.2]: Représentation générale des pérovskites simple ABX_3 .

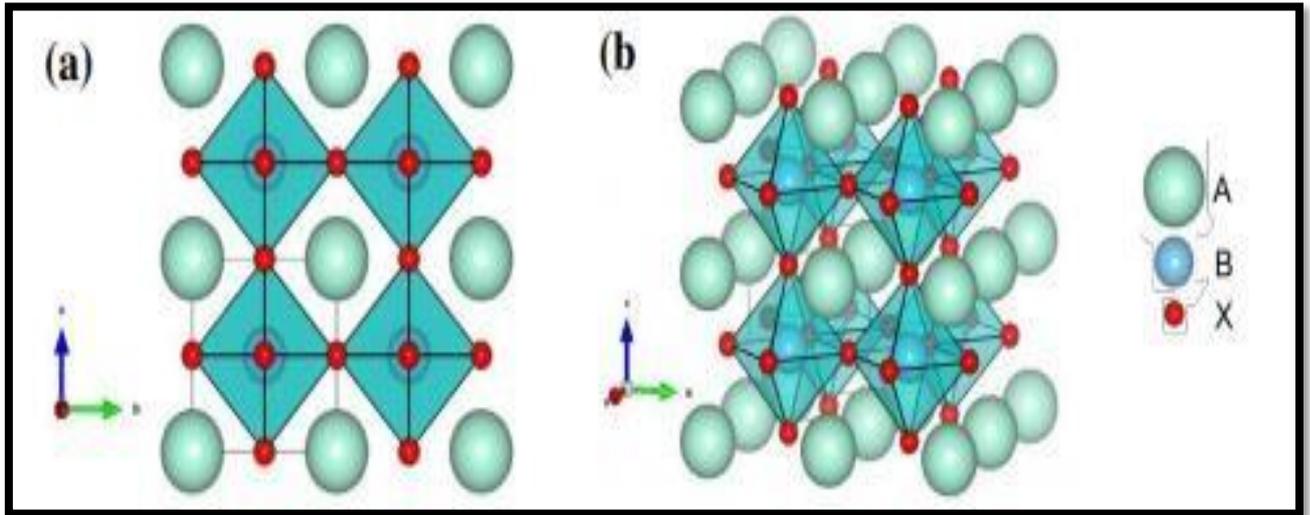


Figure [I. 3] : Structure pérovskite cubique $pm\bar{3}h$ représentée par 8 mailles (a) vue en 2D, (b) vue en 3D [4].

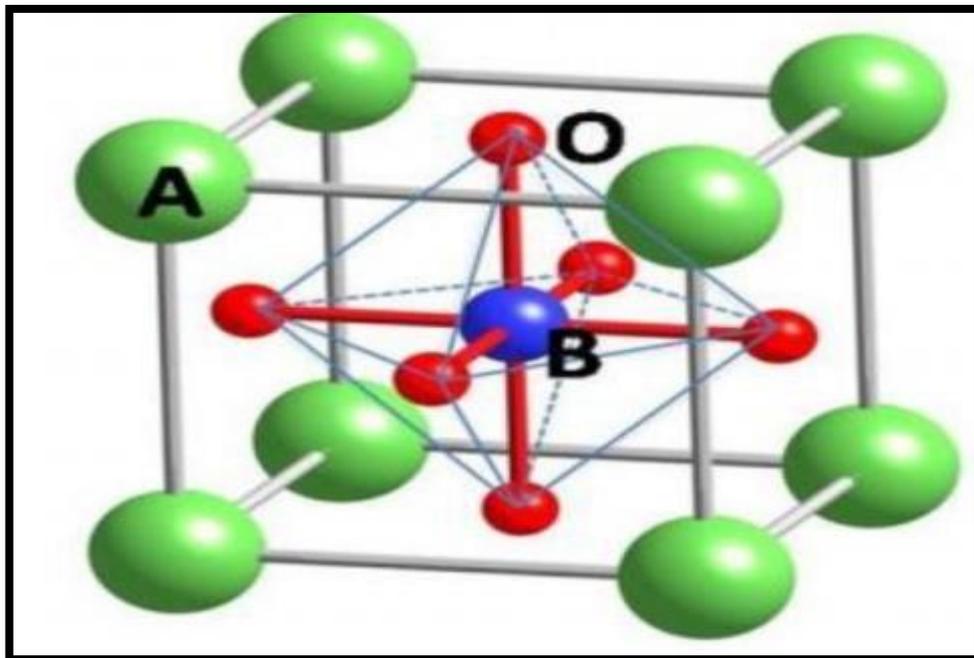
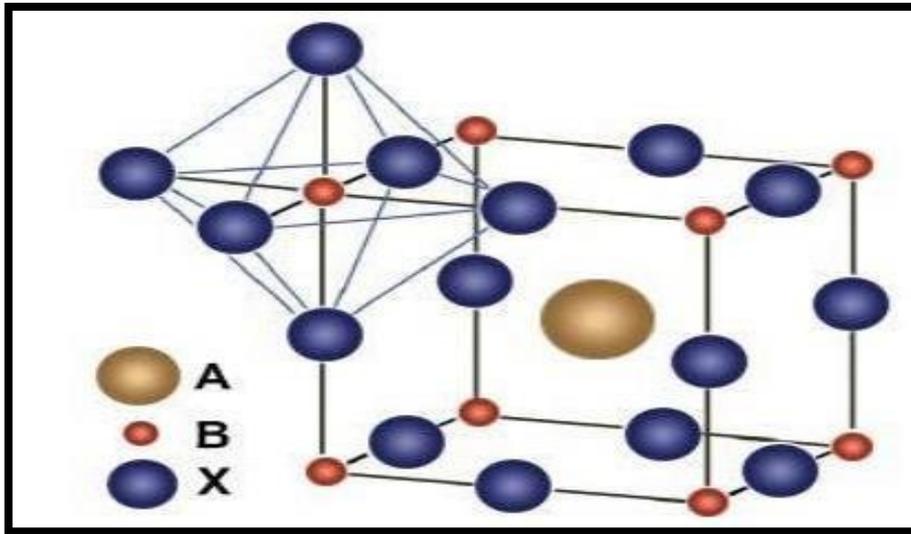


Figure [I.4] : Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO_3 , avec B au centre de la maille [5].

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

Les plus petit cations B sont placés aux sommets du cube $(0, 0, 0)$; le plus grand cation A au centre de cube $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; et les anions X situés au centre de chaque face du cube $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [5]



Figure[I.5] : Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO_3 , avec A au centre de la maille et X est l'oxygène (O) [4].

On distingue généralement deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B:

- Les pérovskites simples dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaLiF_3$, $AgZnF_3$, $NaVF_3$, $NaCoF_3$, $PbHfO_3$, ...). Ces derniers font l'objet de notre étude.
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, ...) [4].

Une structure similaire à la structure pérovskite est également trouvée dans quelques matériaux et alliages de compositions AXM_3 appelées les Antiperovskites (ou pérovskites-inverses).

En générale, l'étude des Antiperovskites est devenue un objet de recherche intéressant et croissant. Ces composés sont technologiquement très importants à cause de leur grande stabilité et dureté, ce qui les rend utiles pour les environnements à haute température et pour les applications comme outils de coupe et les revêtements durs. Les propriétés remarquables

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

Des Antiperovskites et ses différentes applications technologiques font des Antiperovskites un domaine de recherche vivant, productif et attirant des chercheurs physiciens et chimistes.

Les composés Antiperovskites constituent une classe importante de matériaux, car ils présentent des propriétés physiques intéressantes et utiles, ces matériaux présentent aussi différentes possibilités de combinaisons chimiques, comme dans le cas des pérovskites.

Les Antiperovskites (ou pérovskites inverses) sont des composés de formule AXM_3 , où A et B sont généralement des atomes métalliques et X est un anion ou un élément représentatif (C, N, B, O,...). Par contre aux pérovskites, les composés Antiperovskites se composent de deux types d'anions coordonnés avec un type de cation. [6]

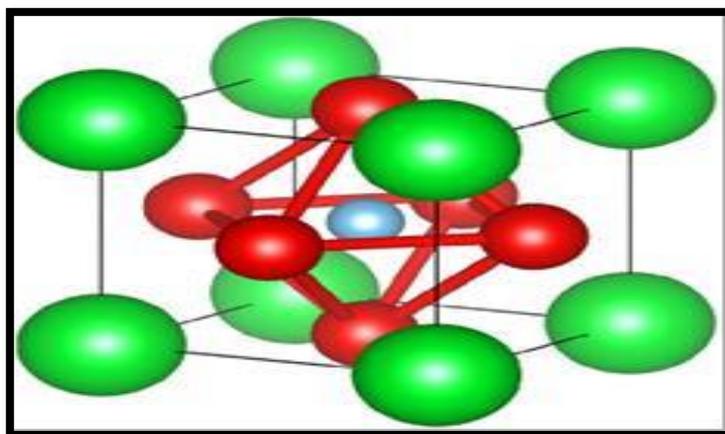


Figure [I.6] : Cellule d'Antipérovskite cubique. Les atomes verts(A) au coin et atome bleu(X) au centre du corps sont des anions alors que les atomes rouges(M) au centre des faces sont des cations [7].

1.3 Les type des pérovskites

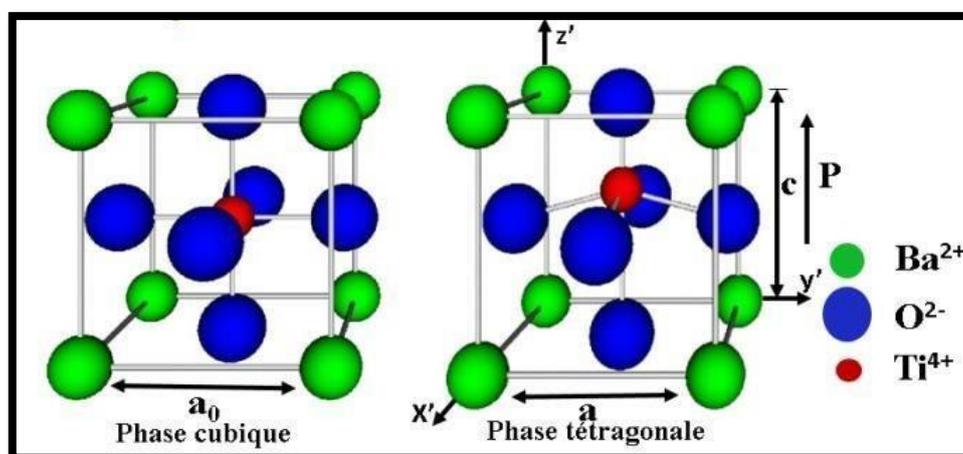
Les études menées sur les pérovskites montrent une symétrie idéale cubique, sauf les cas où le matériau est traité à très haute température [8]. Ainsi, la symétrie de la majorité de ces oxydes est

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

~~orthorhombique ou rhomboédrique, et dans des cas plus rares,~~
tétragonale ou monoclinique [9]. A cause de divers paramètres, la symétrie idéale cubique subit des distorsions (élongation, déformation)

1.3.1 Pérovskite tétragonale (quadratique)

Le titanate de baryum BaTiO_3 est l'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale, c'est un matériau ferroélectrique dont la structure à température ambiante est quadratique [10] de groupe d'espace $P4mm$ avec les paramètres de maille : $a = 3,986 \text{ \AA}$ et $c = 4,026 \text{ \AA}$. Cette structure dérive de la phase cubique par de légères déformations au niveau des octaèdres dues aux déplacements des atomes Ti [11].



Figure[I.7] :Pérovskite BaTiO_3 quadratique et cubique [12]

1.3.2 Pérovskite rhomboédrique

La structure cristalline rhomboédrique est due à une rotation des octaèdres BO_6 autour de la direction cubique [111]. La maille élémentaire d'une maille rhomboédrique est une maille primitive hexagonale contenant six unités formulaires de ABO_3 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 [12]. 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 ZnAgF_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 [13].

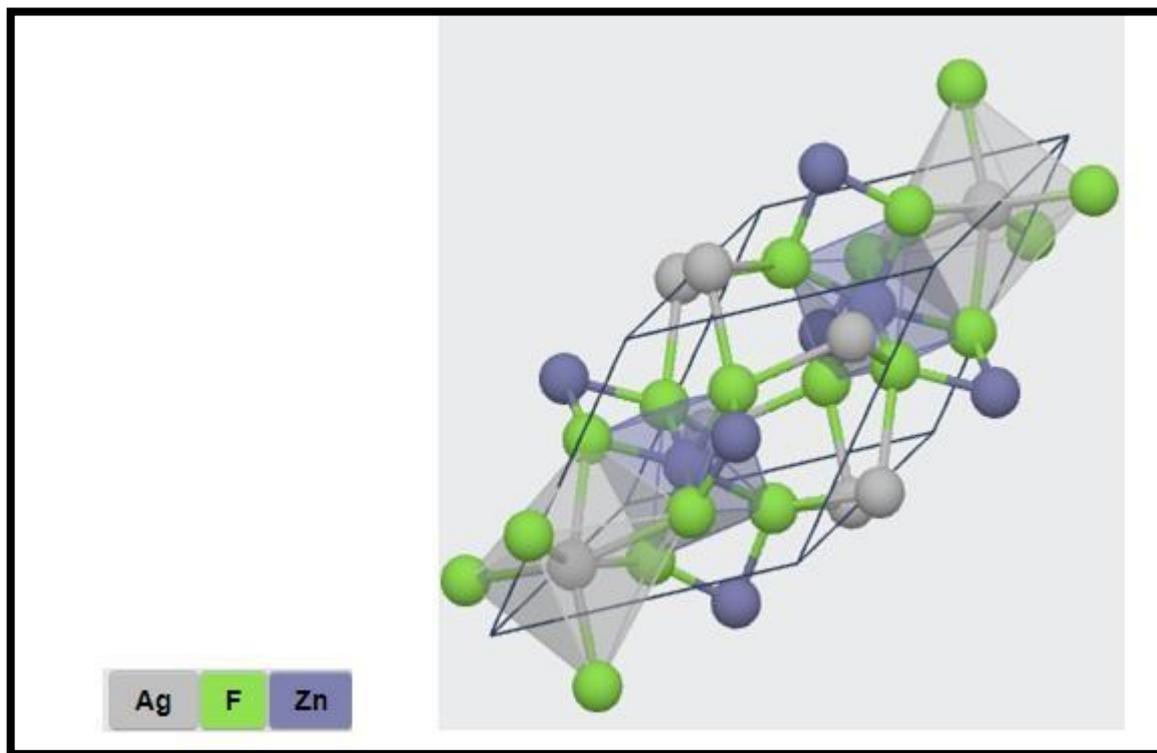


Figure [I.8] : Structure rhomboédrique de cristal ZnAgF_3 [14]

1.3.3 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 ($Z=4$) de ABO_3 (figure [I.9])[15]. 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 $Z = 4$ [14].

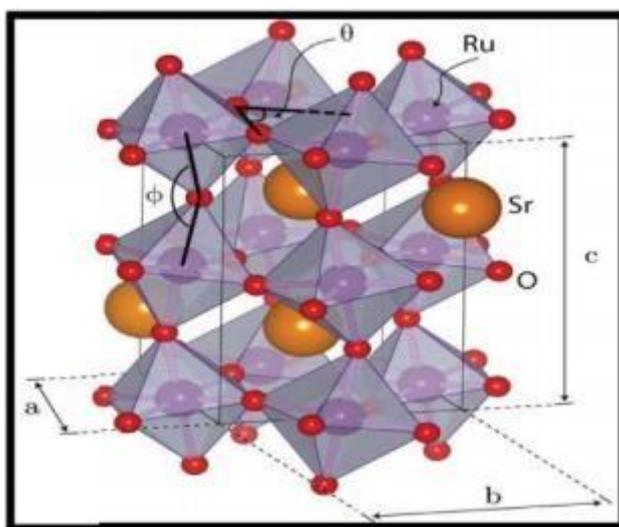


Figure [I.9]: Structure orthorhombique de cristal SrRuO_3 [16]

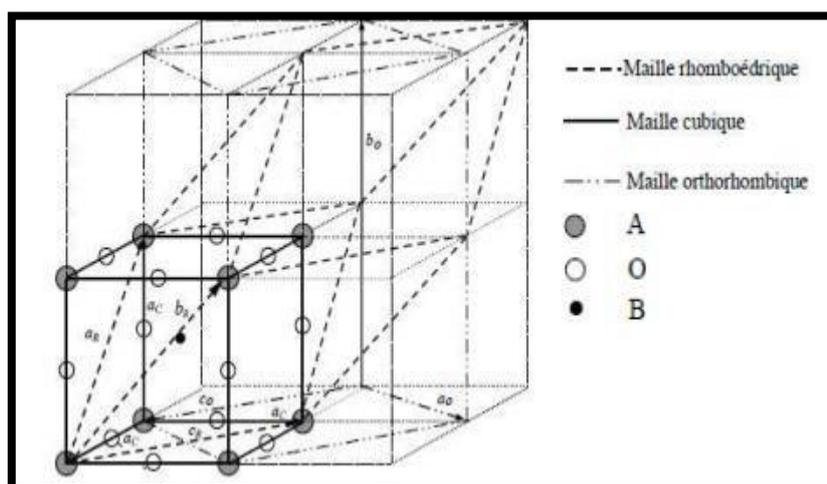


Figure [I.10]: Passage entre les différentes mailles à partir de la structure cubique idéale [16]

1.3.4 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 fréquemment classées sur les bases d'un pseudo-maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\beta \sim 90^\circ$ [17].

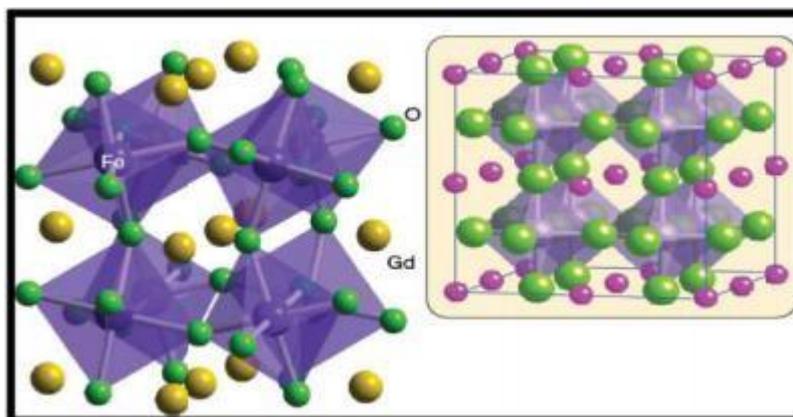


Figure [I.11] : Présentation de la maille monoclinique de cristal GdFeO_3 [18]

1.4 Condition de stabilité de la structure pérovskite

Il existe trois facteurs principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite, nous avons étudié l'un de ces facteurs c'est celui de tolérance.

1.4.1 Facteur de tolérance

Le facteur de tolérance de Goldschmidt (t), permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons ioniques. En considérant les ions comme des sphères rigides, il est possible, dans une structure pérovskite idéale, de relier la longueur d'une arête de la maille aux rayons ioniques des atomes B et O, pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté $r_B + r_O$ et celle de l'hypoténuse $r_A + r_O$ (comme le montre la **Figure [I.12]**)[19].

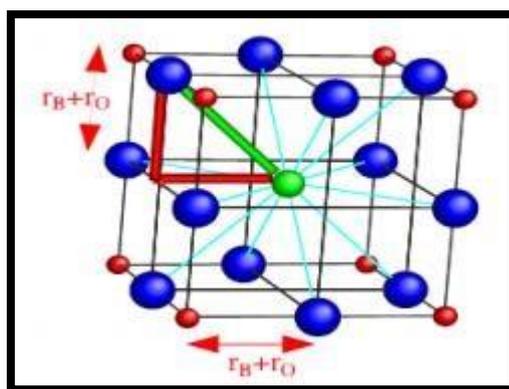


Figure [I.12]: Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.

On peut alors écrire :

$$2(r_B + r_O)^2 \quad (\text{I.1})$$

Soit :

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

Et

$$t = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} * d_{B-O}} \quad (\text{I.3})$$

Pour les fluoro-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

$$t = \frac{(r_A + r_F)}{\sqrt{2} * (r_B + r_F)} \quad (\text{I.4})$$

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...) [20].

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 [21].

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 | | | t > 1.06 hexagonale |
| | Pérovskite | | | |
| | 0.75 < t < 0.96 | 0.96 < t < 0.99 | 0.99 < t < 1.06 | |
| | Distorsion orthorhombique | Distorsion rhomboédrique | Distorsion cubique | |

Tableau [I.1] : L'évolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [22]

L'utilisation du facteur de tolérance t n'est pas limité 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 [23].

I.5 Les propriétés des pérovskites

Les valeurs des paramètres de maille pour les pérovskites sont d'importance reconnue, cela est dû au développement de nouveaux solides utilisés pour différentes applications, telles que les couches minces ferroélectriques, micro-onde et la technologie des semi-conducteurs... etc. [24].

I.5.1 Propriété électronique

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 (E_G) 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 [18].

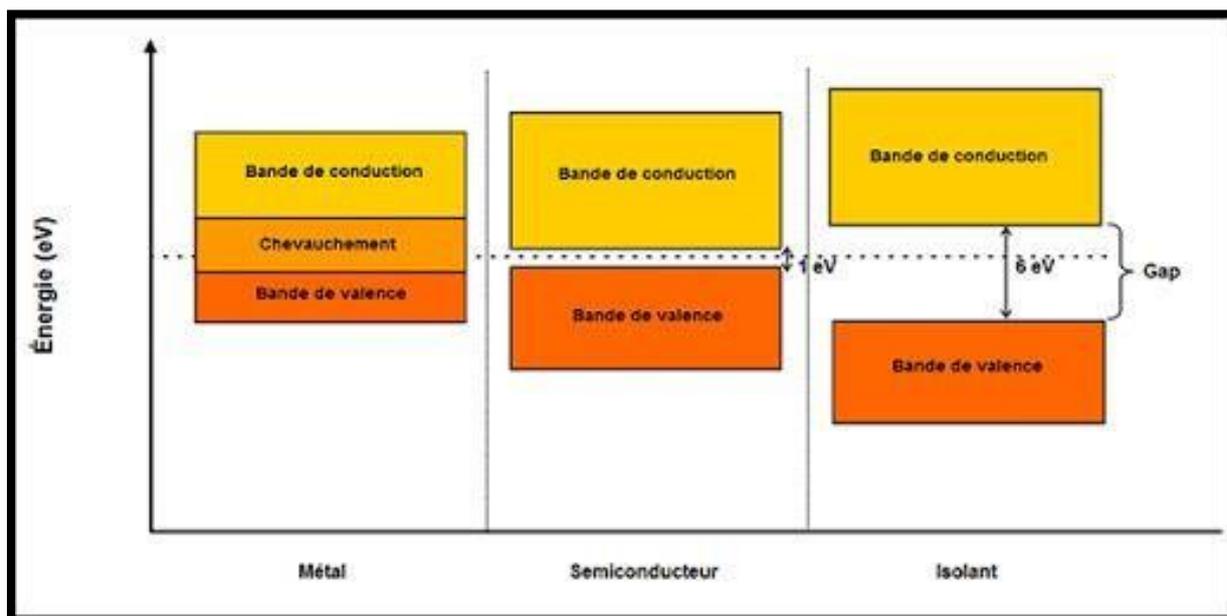


Figure [I.13]: Diagramme des bandes d'énergie des matériaux conducteur, semi-conducteur, isolant.

L'occupation par les électrons de ces bandes et l'énergie du gap définiront 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) [25]. 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 [26], Enfin les valeurs de bande interdite sont importantes pour un certain nombre d'applications des pérovskites comme les

composants isolant à grand gap sont utilisés dans la réalisation des condensateurs pour le stockage d'énergie.

1.5.2 Propriété électro-optique

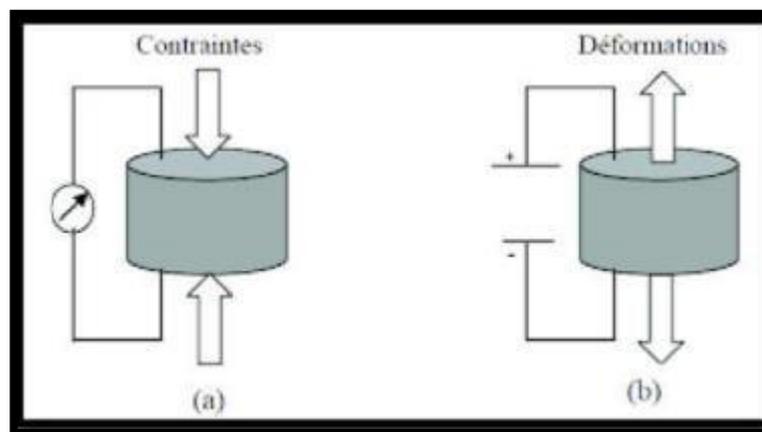
Le couplage entre un champ électrique et un champ optique nous donne l'effet électro-optique. Autrement dit, il décrit la variation de l'indice de réfraction d'un milieu sous l'effet d'un champ électrique appliqué[27].

La propriété électro-optique de certaines pérovskites s'exprime par la modification de la propagation d'une onde électromagnétique à travers un matériau, les effets électro-optiques sont intensivement étudiés sur les pérovskites ((Pb, La) (Zr, Ti) O₃). Cet effet est appliqué aux dispositifs de guide d'ondes, micro-miroir déformable, doubleur de fréquence [28].

1.5.3 Propriété piézoélectrique

La piézoélectricité se base sur la faculté de certains cristaux à concevoir une charge électrique quand ils sont soumis à une charge mécanique de pression ou tension. Alors ceci est l'effet piézoélectrique direct. Ces cristaux subissent par contre une déformation contrôlée quand ils sont exposés à un champ électrique, on parle ici de l'effet piézoélectrique inverse. La piézoélectricité peut se définir comme un phénomène de couplage entre énergie élastique et énergie électrique [29]. La **Figure [I.14]** présente les effets direct et inverse. Les matériaux piézoélectriques sont utilisés dans des nombreux domaines d'applications par exemple:

- Effet direct: capteur de pression ou de contraintes, bouton poussoir, accéléromètres, allumage.
- Effet inverse: ajustement laser, nettoyage par ultra son micro positionnement, dispositifs acousto-optiques.



**Figure [I.14]: Effet piézoélectrique d'un matériau suivant l'axe vertical :
a) direct b) inverse [30]**

1.5.4 Propriété ferroélectrique

Un matériau ferroélectrique c'est un cas particulier des matériaux diélectriques. En effet, il présente une polarisation électrique spontanée P_S (moment dipolaire par unité de volume) et même en l'absence de champ électrique extérieur. L'axe de polarisation spontanée (axe polaire) est en général l'un des axes cristallographiques des matériaux. Dans une maille cristalline non-centrosymétriques, lorsque les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas il se produit le phénomène de polarisation. Un cristal ferroélectrique doit nécessairement appartenir à une classe cristalline non centrosymétriques ainsi être polaires [31].

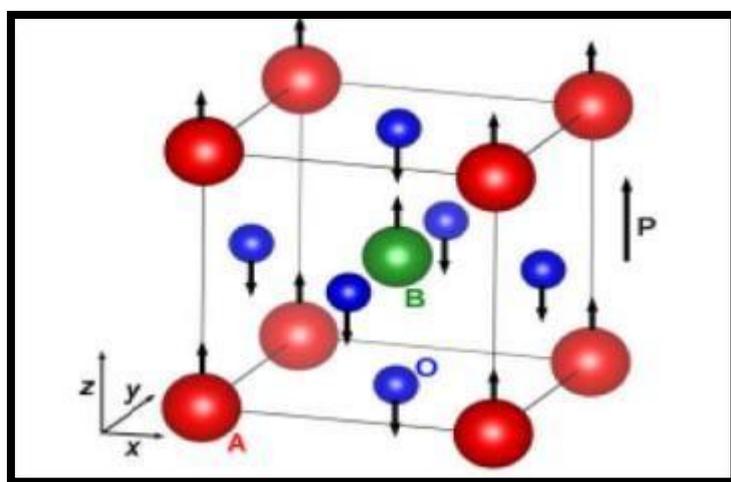


Figure [I.15]: Polarisation dans les ABO₃ : Déplacements atomiques correspondant à une transition de phase FE dans la direction z.

1.5.5 Propriété ferromagnétique

Le ferromagnétisme représente la capacité de certains corps de s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique extérieur et de garder une partie de cette aimantation par un phénomène d'hystérésis [32] **Figure [L.16]**, aussi c'est un matériaux qui subit une transition d'une phase haut température sans moment magnétique vers une phase basse température caractérisée par l'apparition d'une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Ces corps sont soit de type ferromagnétique c'est une propriété dans laquelle tous les moments de spins S^{\rightarrow} sont alignés. Ils se caractérisent des paramagnétiques qui ne gardent pas leur aimantation à champ nul. Seuls quelques substances se trouvent être

ferromagnétiques. Les plus communes sont le nickel, le fer, le cobalt et la plupart de leurs alliages, et quelques minéraux naturels et certaines terres rares [33].

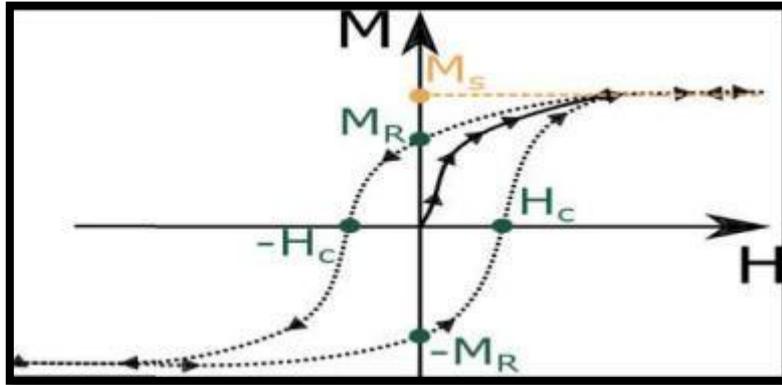


Figure [I .16]: Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

1.5.5 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).

Les travaux qui ont étudié les pérovskites montrent la diversité de ces matériaux et la différence des propriétés mécaniques d'un matériau à l'autre, prenant l'exemple suivant de l'étude de CaLiF_3 et SrLiF_3 :

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

| | β | A | G | E | ν | B/G |
|--------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|-------------|
| CaLiF ₃ | | | | | | |
| Nos calculs LDA | 0.0095 | 0.628 | 61.904 | 155.25 | 0.254 | 1.69 |
| GGA | 0.013 | 0.711 | 49.633 | 96.21 | 0.194 | 1.51 |
| SrLiF ₃ | | | | | | |
| Nos calculs LDA | 0.010 | 0.879 | 59.92 | 149.74 | 0.249 | 1.66 |
| GGA | 0.013 | 0.909 | 45.107 | 111.93 | 0.240 | 1.59 |

Tableau [I.2] : Valeurs de la compressibilité $\beta = 1/B$ (GPa), l'anisotropie A, module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et le coefficient de Poisson ν calculées par la LDA et GGA pour les composés CaLiF₃ et SrLiF₃[34].

On voit clairement que le coefficient A est proche de l'unité pour les deux composés, ce qui nous permet de dire que ces composés sont des matériaux isotropes. Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport B/G pour les deux matériaux est en général en dessous de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile / fragile ($\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$), ce qui nous permet de classer les composés comme des matériaux fragiles. Les résultats montrent aussi que le module de Young E de CaLiF₃ (155.25 GPa) est plus grand que celui de SrLiF₃ (149.74 GPa) et donc CaLiF₃ est plus dur que SrLiF₃.

I.6 Domaine d'application des Pérovskites

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

Ces propriétés se prêtent à de nombreuses applications :

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

| Le domaine | Les applications |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Technologiques | <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 déclencheurs• les condensateurs high-K• les doubleurs de fréquence. |
| Pyroélectricité | <ul style="list-style-type: none">• Détecteurs thermiques• Imageurs IR |
| Piézoélectricité | <ul style="list-style-type: none">• Générateurs d'impulsion haute tension (allumage des gaz, briquets)• Capteurs (accéléromètres, imageurs IR, télécommande, microphones, hydrophones)• Actuateurs• Moteurs piézoélectriques (ultrasonore)• Imprimante jet d'encre• Capteur sonar• Filtres électromécaniques |
| 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 microsystemes résonants pour scanners optiques, résonateur acoustique pour les communications,• capteur infrarouge pour caméras nocturnes ou encore mémoires de stockage non volatiles,• dans les appareils à microondes, et les manomètres. |

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

| | |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 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'énergie² |
| Autre applications | <ul style="list-style-type: none">• dans les céramiques transparentes,• les colorants non polluants PLZT (lead-Lanthanum-Zirconate-Titanate),• cellules photovoltaïques ou notamment le cout est réduit également dans les piles à combustible. |

Tableau [I.3] : Domaine d'application des pérovskites

Au Japon, un train à sustentation magnétique et des câbles électriques de réseaux de distribution urbains utilisent déjà les propriétés supraconductrices des pérovskites[35] , ces oxydes à structure pérovskite sont donc des candidats prometteurs dans le développement de nouveaux matériaux ; toutefois avec certaines limitations tel que des courants de fuite élevés, une forte dépendance de la température et de la tension appliquée pour la capacité électronique, une température d'élaboration élevée, généralement supérieure à 400 °C, quelle que soit la technique de dépôt [36].

Les pérovskites avec des possibilités d'utilisation quasi universelles sont appelés les caméléons chimiques.

I.7 Références

- [1]: I. K.Allah, (2015), Synthèse par voie « Sol- Gel » et caractérisation des solutions solides de type pyrochlore (Bi, X) 1.5 Sb 1.5 (Cu, Y) O $7 \pm \delta$ avec X, Y: Cation mono-bi-tri-tétraivalent, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran MohamedBoudiaf, Oran.
- [2] :https://www.batiactu.com/images/auto/620-465-c/20160517_152804_rob-lavinsky-irocks-perovskite-155026.jpg
- [3] Melle CHENINE DJOHAR , Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites (2019) .
- [4] Florent MARLEC , (2018), thèse de doctorat de l'université de rennes - nouveaux matériaux perovskites ferroelectriques : ceramiques et couches minces issues de la solution solide (Sr 2 Ta 2 O 7) $100-x$ (La 2 Ti 2 O 7) x .
- [5] C. Michel and B. Raveau, Rev. Chim. Miner.21, 407 (1984).
- [6] : KHETARI SAMIA, (2019) La Conception des nouveaux antiperovskites de type AXM 3 (X : N, C) en utilisant les techniques de datamining (2019)
- [7] : M.Sieberer, P., P.Mohn, and J.Redinger, “Role of carbon in AlCNi 3 and GaCNi 3 : a density functional theory study,» Physical Review B, vol.75, no.2, ArticleID024431, 2007.
- [8] : C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, Chem. Rev. 93 (1993) 1205
- [9]: R.L. Hines, (1997), “Atomistic simulation and ab-initio studies of polar solids”, thèse de doctorat, University of Bristol, Angleterre.
- [10]: F.Z. Fadil, T. Lamcharfi, F.Abdi, and M.Aillerie, Cryst.Res. Technol. 46 4, 368 – 372 (2011)
- [11]: A.Khareif, (2012), Synthèse, caractérisation et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite Pb $1-x$ LazCax [(ZryTi $1-y$) 0.75 (Sb) 0.25]O 3 , Mémoire de Magister, Université Mentouride Constantine, Constantine
- [12]: H. Saoudi, (2018), Synthèse et caractérisation des matériaux La 0.8 Ca 0.1 Pb 0.1 Fe $1-x$ 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
- [13] Mme. ARRAR Amina , Synthèse Et Analyses Physiques De Surface Des Films Pérovskites Type La $1-x$ SrxMnO $3 \pm \delta$ Pour Des Applications Magnétiques (2019)
- [14] <https://materialsproject.org/materials/mp-998537/>

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

- [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] J. M. Rondinelli, N. M. Caffrey, Materials Department, University of California, Santa Barbara, California(2008) 93106-5050
- [17] Malika Diafi thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, 03/07/2013
- [18] Chahra zed Aouragh , Etude ab initio des propriétés structurales et électroniques de la pérovskite PbZrO_3 (2020)
- [19] V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Element VII, VIII (1928) .
- [20] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr. 32, 751 (1976)
- [21] L.M. Feng, L.Q. Jiang, M. Zhu, H.B. Liu, X. Zhou, C.H. Li, Formability of ABO_3 cubic perovskites, J. Phys. Chem. Solids 69 (4) (2008) 967–974, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.11.007>.
- [22] Mahmoud Lebid, thèse de doctorat, Université Biskra, 21/02/2016
- [23] CHENINE DJOHAR , Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites .(2019)
- [24] R.L. Moreira, A. Dias, J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 1617.
- [25] MALIKA DIAFI , Synthèse-et-proprietes-physiques-d-oxyde-mixtes-a-base-de-lanthane-calcium-et-aluminium (2013)
- [26] C. Carrétéro, (2010), hétéro structures d'oxyde de structure pérovskite : propriétés structural et électronique de l'interface $\text{LaAlO}_3 / \text{SrTiO}_3$, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie, France.
- [27] Farid Abdi , Etude des propriétés électro-optiques de matériaux ferroélectriques (KDP , BaTiO_3 , PbTiO_3), en fonction de la température et de la fréquence de modulation (1992)
- [28] M. Rezaigui, (2018), Etude des Propriétés Structural Electroniques et Magnétiques de Pérovskites PrXO_3 ($X=\text{Cr, Mn, Fe, V}$), thèse, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mostaganem.
- [29] : <https://www.ceramtec.fr/materiaux-ceramiques/ceramique-piezoelectrique/bases/>
- [30] TALLAB Mouna , Mesure des constantes piézoélectrique de PZT par des moyens électriques (2016)

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

- [31] M. Bousquet, (2010), Croissance, caractérisations, et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, thèse, Université de Limoges, France
- [32] : F. L. R. LEPRINCE-RINGUET, «Matériaux ferromagnétiques usuels,» Techniques de l'ingénieur, 1994.
- [33] 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.
- [34] 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) .
- [35] EMPA Dübendorf, « St-Gall », *Thoune*, 7 septembre 2005.
- [36] Guillan, J, *Etude de capacités en couches minces à base d'oxydes métalliques à très forte constante diélectrique, BaTiO_3 , SrTiO_3 et $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ déposées par pulvérisation par faisceau d'ions.*, Université Joseph Fourier, 2005, 266 p.

Chapitre II

Les techniques

d'exploitation des données

II.1 Introduction

L'extraction de données existe depuis des siècles, la prolifération, ainsi que la puissance croissante des nouvelles technologies, ont contribué fortement à l'augmentation des collectes des données, la manipulation et la capacité de stockage.

Des travaux sur les méthodes d'identification des données ont été réalisés, « Le Datamining » est un processus d'application de ces méthodes, dont le but est de découvrir les tendances cachées, On dit Extraction de Connaissances à partir des Données abrégé ECD en français, Knowledge Discovery in Data Bases abrégé KDD en anglais.

Il existe plusieurs définitions de Data Mining :

L'exploration de données, connue aussi sous l'expression de fouille de données, forage de données, prospection de données, le *Data mining* a pour objet l'extraction d'un savoir ou d'une connaissance à partir des grandes bases de données par des méthodes descriptives ou prédictive.

Aussi on peut citer certain des défis du Datamining dans la conception de matériaux :

- ❖ Incluent la difficulté d'analyser de grandes quantités de donnée.
- ❖ Comprendre des corrélations entre les différentes propriétés.
- ❖ L'utilisation de ces corrélations pour concevoir des matériaux avec des propriétés désirées.

II.2 Le principe

Les méthodes statistiques nécessitent que l'on établisse une hypothèse de départ qu'il s'agira de vérifier. Par contre le Datamining, c'est à partir des données elles-mêmes que se dégageront les corrélations intéressantes, l'algorithme n'étant là que pour les découvrir et non pour les établir. . En effet, on peut dire que le Datamining comble l'écart entre les statistiques appliquées et l'intelligence artificielle de gestion de bases de données.

Le processus de Datamining consiste à extraire de connaissances en suivant quelques étapes :

- ❖ Formaliser un problème que l'on cherche à résoudre en terme de données.
- ❖ Préparer les données en vue des traitements et utilisations futur.
- ❖ Modéliser les données en leur appliquant des algorithmes d'analyses.
- ❖ Evaluer et valider les connaissances ainsi extraites des analyses.

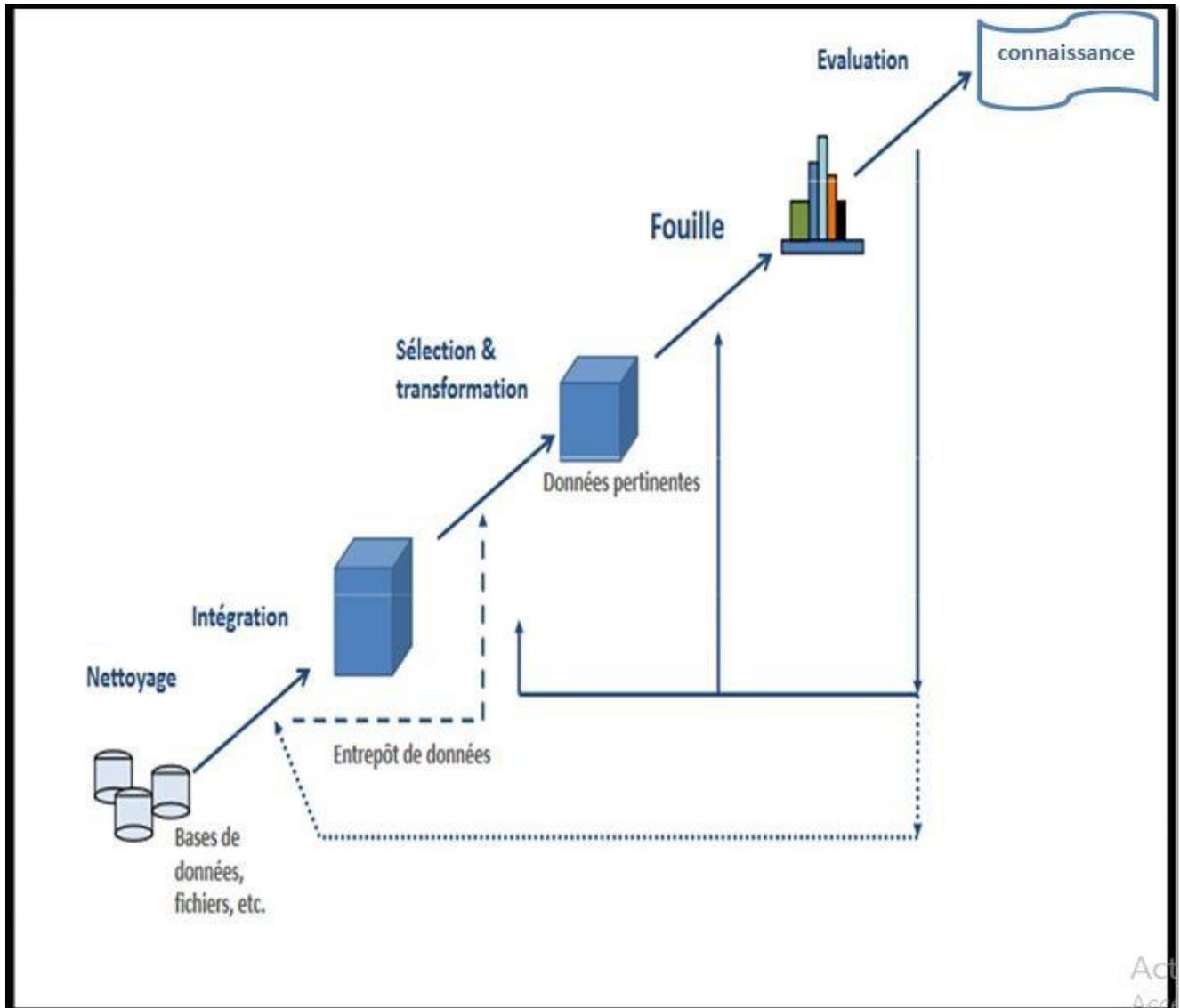


Figure [II.1]: Le processus de Datamining [3]

Ce processus n'est pas linéaire, il se veut cyclique, le Datamining doit bien permettre de capitaliser les connaissances acquises sous forme de connaissances explicites.

II.3 Les algorithmes

En général la Résolution d'une problématique avec un processus de Datamining, impose l'utilisation de plusieurs méthodes et algorithmes. On peut citer 3 grandes familles d'algorithmes différentes :

- Les méthodes non- supervisées.
- Les méthodes supervisées.
- Les méthodes de réduction de données.

II.3.1 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.

II.3.2 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.

II.3.3 Les méthodes de réduction de données

Elles permettent de réduire un ensemble de données volumineux à un ensemble de taille plus réduite, épuré ce que l'on considérera comme de l'information non pertinente ou non signifiante, 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.

II.4 Les techniques du Datamining

Le Datamining propose plusieurs techniques à choisir en fonction de la nature des données et du type d'étude que l'on souhaite entreprendre. On peut distinguer deux grandes familles d'outils :

□ Techniques descriptives :

Les techniques descriptives(ou exploratoires) consistent à mettre en évidence des informations présentes mais cachées par le volume des données. Voici quelques techniques descriptives disponibles:

- ✓ Analyse en composante principale (ACP)
- ✓ Analyse factorielle des correspondances

- ✓ Analyse des correspondances multiples
- ✓ Positionnement multidimensionnel.....

□ **Techniques prédictives:**

Les techniques prédictives (explicatives) consistent à extrapoler de nouvelles informations à partir des informations présentes, permettant ainsi de prédire de nouvelles conceptions : il y a une variable « cible » à prédire. 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.5 Les principales applications du Data Mining

- Grande distribution : Analyse des comportements des consommateurs, recherche des similarités des consommateurs en fonction de critères géographiques ou socio-démographiques...
- Laboratoires pharmaceutiques : Modélisation comportementale et prédiction de médicaments ou de visites, optimisation des plans d'action des visiteurs médicaux pour le lancement de nouvelles molécules, ...
- Banques : recherche de formes d'utilisation de cartes caractéristiques d'une fraude, modélisation prédictive des clients partants, détermination de préautorisation de crédit revolving,...
- Assurance : modèles de sélection et de tarification, analyse des sinistres,...
- Transport et voyagistes : optimisation des tournées, prédiction de carnets de commande,...
- Télécommunications, eau et énergie : simulation de tarifs, détection de formes de consommation frauduleuses

II.6 L'Analyse en Composantes Principales

II.6.1 Introduction

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) ou Principal Component Analysis (PCA) en anglais, est l'une des méthodes d'analyse de données multivariées les plus utilisées. Elle permet d'explorer des jeux de données multidimensionnels constitués de variables quantitatives. Elle est largement utilisée en biostatistique, marketing, sciences sociales et bien d'autres domaines. Elle peut être considérée comme une méthode de projection qui permet de projeter les observations depuis l'espace à p dimensions des p variables vers un espace à k dimensions ($k < p$) tel qu'un maximum d'information soit conservée (l'information est ici mesurée au travers de la variance totale du nuage de points) sur les premières dimensions. Si l'information associée aux 2 ou 3 premiers axes représente un pourcentage suffisant de la variabilité totale du nuage de points, on pourra représenter les observations sur un graphique à 2 ou 3 dimensions, facilitant ainsi grandement l'interprétation.

Il existe plusieurs applications pour l'Analyse en Composantes Principales, parmi lesquelles :

- L'étude et la visualisation des corrélations entre les variables, afin d'éventuellement limiter le nombre de variables à mesurer par la suite ;
- L'obtention de facteurs non corrélés qui sont des combinaisons linéaires des variables de départ, afin d'utiliser ces facteurs dans des méthodes de modélisation telles que la régression linéaire, la régression logistique ou l'analyse discriminante ;
- La visualisation des observations dans un espace à deux ou trois dimensions, afin d'identifier des groupes homogènes d'observations, ou au contraire des observations atypiques.

Pour effectuer une Analyse en Composantes Principales, nous devons passer par les étapes suivantes:

- ❖ Normalisation des données pour être indépendants des paramètres P .
- ❖ Calcul d'une matrice de similarité C (bien souvent la corrélation).
- ❖ Recherche des éléments propres de C , qui donnent les axes principaux.
- ❖ Représentation des individus dans le nouvel espace (en ne considérant que les valeurs propres).

La méthode est basée sur l'hypothèse qu'il existe de fortes corrélations entre les données étudiées. On passe d'un certain nombre de variables potentiellement corrélées à un plus petit nombre de variables non corrélées, les "Composantes Principales». En effet l'ACP cherche à identifier les vecteurs propres orthonormaux et les valeurs propres de la matrice de dispersion des variables originelles. Les vecteurs propres orthonormaux sont utilisés pour construire les composantes principales et les valeurs propres sont les variances des composantes principales correspondantes

II.5.2 Principe

L'idée de l'ACP est de déterminer un nouveau repère de R_p associé de manière naturelle à la structure du nuage considéré, de façon à pouvoir l'examiner plus commodément. Pour s'affranchir des effets d'échelle dus à l'hétérogénéité éventuelle des variables, ces dernières sont en général normalisées, c'est à dire que chaque colonne est divisée par son écart-type; toutes sont dès lors exprimées dans la même échelle standard [21].

D'autre part, l'origine est placée au centre de gravité du nuage. C'est le nuage ainsi transformé qui est en fait considéré; l'utilisateur n'a cependant pas à se préoccuper de ces transformations préalables, sauf demande contraire elles sont exécutées automatiquement par les logiciels d'ACP.

➤ **Choix d'origine :**

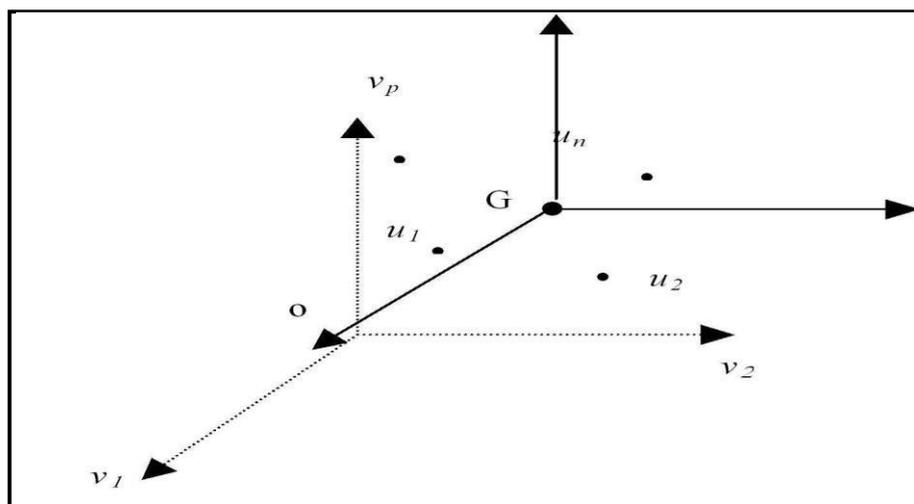


Figure [II.2]: choix d'origine

Le point o correspondant au vecteur de coordonnées toutes nulles n'est pas forcément une origine satisfaisante, car si les coordonnées des points du nuage des individus sont grandes, le nuage est éloigné de cette origine. Il apparaît plus judicieux de choisir une origine liée au nuage lui-même : le centre de gravité du nuage [Fig. II.2]. [10-11].

Pour l'ACP on choisit de donner le même poids à tous les individus. Le centre de gravité G du nuage des individus est alors le point dont les coordonnées sont les valeurs moyennes des variables. [11]

On peut conclure le principe de 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 $\mathbf{x} = [x_1, \dots, x_m]^T \in \mathfrak{R}^m$ à moyenne nulle et à matrice de covariance ou d'auto-corrélation :

$$\Sigma = \frac{1}{m-1} \mathbf{x} \cdot \mathbf{x}^T \in \mathfrak{R}^{m \times m} \quad (\text{II.1})$$

Où :

m : le nombre de lignes.

\mathbf{x}^T : la matrice transposée de \mathbf{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 .

II.5.3 Identification du modèle ACP

Soit $\mathbf{x}(k) = [x_1, \dots, x_m]^T$ un vecteur d'observations de m variables aléatoires. On notera $\bar{\mathbf{x}}$ le vecteur correspondant à la moyenne des observations de \mathbf{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

Chapitre II : Les techniques d'exploitation des données

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 .

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

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

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 :

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

Nous pouvons alors écrire :

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

Où

P_i : vecteur propre de Σ (direction orthogonale de l'espace de données (variance de projections maximales) [fig. II.2].

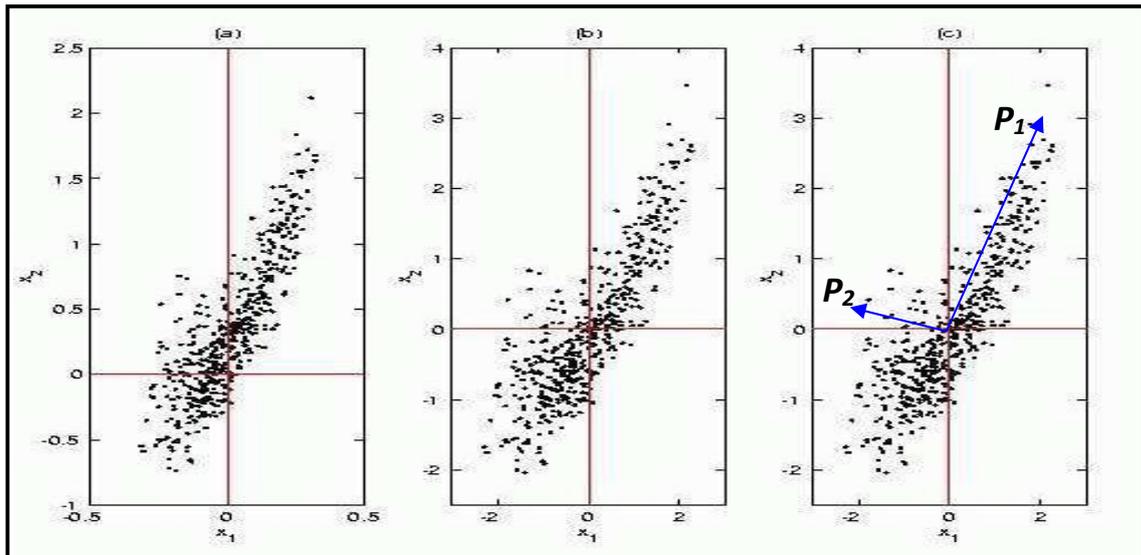


Figure [II.3] : Déroulement d'une analyse en composantes principales.

(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 :

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

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 :

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

Où 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] :

$$\text{var} \{t_i\} = p_i^T \Sigma p_i = \lambda_i, i = 1, \dots, m \quad (\text{II.8})$$

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 P_i .

L'estimation d'un vecteur de données \mathbf{x} à partir de son vecteur de composantes principales associé \mathbf{t} est triviale :

$$X = Pt = \sum_{i=1}^m t_i P_i \quad (\text{II.9})$$

La direction suivant laquelle la variance de projection de X est maximale correspond au vecteur propre P_i qui correspond à la valeur propre maximale λ .

II.5.4 Conclusion

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. 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, appelées composantes principales. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des précédentes et sont ordonnées et non corrélées entre elles [11-12].

II.6 La méthode des moindres carrés partiels (PLS)

II.6.1 Introduction

De nombreux problèmes industriels peuvent être décrits sous la forme d'un système à entrées-sorties ou on peut plus ou moins agir sur les variables d'entrée X d'un système et on observe les variables de sorties Y . La régression PLS (Partial Least Squares Regression) est une méthode d'analyse des données spécifiquement construite pour l'étude de ce type de problème [22].

La régression PLS (Partial Least Squares Regression) permet de relier un ensemble de variables dépendantes Y à un ensemble de variables indépendantes X lorsque le nombre de variables indépendantes et /ou dépendantes est élevé [23].

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.

La PLS est donc une méthode pour construire des modèles de prédiction quand les facteurs sont nombreux et très colinéaires. [24]

La régression 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. [25]

L'algorithme de régression PLS a été proposé initialement par Wold, Martens, Wold (1983) et Wold, Albano, Dunn III, Esbensen, Hellberg, Johansson, Sjöström (1983). [26]

II.6.2 Intérêt de la régression PLS

La régression PLS donne une relation linéaire entre Y (réponses) et X (prédicteurs) :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_pX_p \quad (\text{II.10})$$

Où b_i : sont les coefficients de régression.

La régression PLS construit des modèles de prédictions. Le but est la prédiction et pas la mise en évidence d'une relation entre les variables.

II.6.3 Principe

Le but principal de la régression PLS est de construire un modèle linéaire. [27]

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

Où $B_{p \times c}$: coefficients de régression,

$E_{n \times c}$: terme de bruit pour le modèle.

Chapitre II : Les techniques d'exploitation des données

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 \mathbf{T} : combinaison linéaire des variables prédictives.

\mathbf{W} : matrice de poids.

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 :

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

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

$$\mathbf{t}_k=\mathbf{E}_{K-1} \mathbf{W}_k \quad \text{et} \quad \mathbf{U}_K=\mathbf{F}_{K-1} \mathbf{q}_k \quad (\text{II.14})$$

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

\mathbf{t} : facteur de scores des variables prédictives X .

\mathbf{u} : facteur du score des variables réponses Y .

\mathbf{w} , \mathbf{q} : vecteur de poids de X et Y respectivement.

II.6.4 Interprétation du modèle PLS

Forme de nouvelles variables (t_k), qui sont des combinaisons linéaires des X et qui sont utilisée comme prédicteurs de Y.

Tous les paramètres, t, u, w, et q sont déterminés par un algorithme PLS. Les scores t et u contient des informations sur les objets et les corrélations/ non corrélations entre ces différents objets. [28]

Les poids w et q donnent des informations sur la manière dont laquelle les différents variables se combinent pour former des relations quantitatives entre X et Y.

Les scores t et u donnent des informations sur les objets et les corrélations/non corrélations entre ces différents objets.

La régression PLS produit une matrice de poids w reflétant les structures de covariance entre les prédicteurs et les réponses.

II.6.5 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.

II.7 Références

- [1] Besse, P., and Ferre, L. 'Sur l'usage de la validation croisée en analyse en composantes principales', *Revue de Statistique Appliquée*, XLI(1), pp.71-76 ,(1993).
- [2] Stéphane Tufféry-Data Mining-<http://data.mining.free.fr>.
- [3] https://www.researchgate.net/figure/le-processus-de-data-mining-4-le-modele-en-u-pour-la-conception-et-levaluation-des_fig1_220745687.
- [4] www.informatique-lille.com/uploads/documents/.../8-Data-Mining.pdf
- [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).
- [11] Lindsey Smith, " *A tutorial on Principal Component Analysis*», (2002).
- [12] M. F. Harkat, "*Détection et localisation de défauts par Analyse en Composantes Principales* ", Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2003).
- [13] http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf.
- [14] S. Wold, K. Esbensen, P. Geladi, "*Principal component analysis* ", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 37-52 , 2(1987)

Chapitre II : Les techniques d'exploitation des données

- [15] P. Teppola, S. Mujunen, P. Minkkinen, T. Puijola, P. Pursiheimo "Principal component Component analysis", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 307-317 , 44 (1998).
- [16] L. Ferre, "Selection of components in principal component analysis : A comparison Of methods", *Computational Statistics and Data Analysis* 669-682 , (1995).
- [17] J. Pages, B. Escofier : *Analyses factorielles simples et multiples : Objectifs, méthodes et interprétation*. DUNOD, (1990).
- [18] Hotelling K (1933). Analysis of a Complex of Statistical Variables Into Principal Components, *Journal of Educational Psychology* pp. 417-441.
- [19] Pierre-Louis Gonzalez : *Analyse en Composantes Principales*.
- [20] Etude de données d'expression par Analyse en Composantes Principales Fonctionnelles BARRA VINCENT.
- [21] [http:// www.cabannes.org/acp.pdf](http://www.cabannes.org/acp.pdf)-France. L'Analyse en composantes principales.
- [22] P. Bastien, V. Esposito. Vinzi, M. Tenenhaus, " PLS generalised linear regression", *Computational Statistics Data Analysis* 17-46 , 48 (2005).
- [23] Michel. Tenenhaus, "La regression PLS : Théorie et pratique", Edition TECHNIP (1998)
- [24] S. Wold, A. Ruhe, H. Wold, W.J. Dunn, "The collinearity problem in linear regression", *Computational Statistics Data Analysis* 735-743 , 5 (1984).
- [25] S. Jong, " SIMPLS : An alternative approach to partial least squares regression", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 251-263 , 18 (1993) .
- [26] Hotelling K .Analysis of a Complex of Statistical Variables Into Principal Components, *Journal of Educational Psychology* pp.417 -441 , (1933) .
- [27] A. Hoskuldsson, "PLS regression methods", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* . 211-228 , 2 (1988).
- [28] A. Hoskuldsson, "Variable and subset selection in PLS regression", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* . 23-38 , 55 (2001).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Afin d'étudier la formabilité de nouveaux pérovskites, la découverte d'un savoir dans les bases de données peut aider quand au choix des matériaux.

Nous présentons dans cette partie, les résultats liés à l'utilisation de l'Analyse en composantes principales (ACP) et la régression (PLS), appliquées sur les pérovskites afin de prédire de nouveaux matériaux.

Les pérovskites présentent d'excellentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques, d'où l'intérêt de les étudier.

Les calculs ont été faits avec les deux techniques PCA et PLS en utilisant le logiciel XLSTAT.

Afin d'identifier les tendances des propriétés de matériaux, nous construisons deux bases de données pour plusieurs pérovskites :

La première base de données englobe les propriétés structurales : le paramètre du réseau, les rayons atomiques le facteur de tolérance et le facteur octaédrique.

La deuxième base de données comprend les propriétés mécaniques : 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 pérovskites oxydes

Nous développons ici une approche de sélection et d'évaluation de la formabilité des pérovskites oxydes de structures cristallines cubiques sur la base de l'analyse PCA et la technique PLS. Pour cela, nous avons construit une base de données de 30 pérovskites oxydes, correspondant à 7 variables prédictives. Les données étaient récoltées de la littérature [1-23] et sont répertoriées dans le **Tableau [III-1]**.

Chapitre III : Résultats et Discussions

| Les pérovskites | a_0 (°Å) | r_A (°Å) | r_B (°Å) | Z_A | Z_B | t | μ |
|-------------------------|------------|------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| BaCrO ₃ [1] | 3,957 | 1,61 | 0,55 | 56 | 24 | 1,101 | 0,407 |
| BaMoO ₃ [2] | 4,01 | 1,61 | 0,65 | 56 | 42 | 1,046 | 0,481 |
| BaNbO ₃ [3] | 4,1287 | 1,61 | 0,68 | 56 | 41 | 1,031 | 0,503 |
| BaNpO ₃ [4] | 4,437 | 1,61 | 0,87 | 56 | 93 | 0,942 | 0,644 |
| BaPaO ₃ [5] | 4,51 | 1,61 | 0,9 | 56 | 91 | 0,93 | 0,666 |
| BaPrO ₃ [6] | 4,3637 | 1,61 | 0,85 | 56 | 59 | 0,951 | 0,629 |
| BaPuO ₃ [7] | 4,421 | 1,61 | 0,86 | 56 | 94 | 0,947 | 0,637 |
| BaRuO ₃ [8] | 4,0059 | 1,61 | 0,62 | 56 | 44 | 1,062 | 0,459 |
| BaSnO ₃ [9] | 4,13 | 1,61 | 0,69 | 56 | 50 | 1,025 | 0,511 |
| BaTaO ₃ [10] | 4,057 | 1,61 | 0,68 | 56 | 73 | 1,031 | 0,503 |
| BaTbO ₃ [11] | 4,278 | 1,61 | 0,76 | 56 | 65 | 0,991 | 0,562 |
| BaThO ₃ [12] | 4,5552 | 1,61 | 0,94 | 56 | 90 | 0,913 | 0,696 |
| BaTiO ₃ [3] | 4,0226 | 1,61 | 0,605 | 56 | 22 | 1,07 | 0,448 |
| BaUO ₃ [13] | 4,38 | 1,61 | 0,89 | 56 | 92 | 0,934 | 0,659 |
| BaZrO ₃ [3] | 4,2269 | 1,61 | 0,72 | 56 | 40 | 1,011 | 0,533 |
| CaCrO ₃ [1] | 3,777 | 1,34 | 0,55 | 20 | 24 | 1,001 | 0,407 |
| CaSnO ₃ [14] | 3,9646 | 1,34 | 0,69 | 20 | 50 | 0,932 | 0,511 |
| CaTaO ₃ [10] | 3,975 | 1,34 | 0,68 | 20 | 73 | 0,937 | 0,503 |
| CaTiO ₃ [15] | 3,9 | 1,34 | 0,605 | 20 | 22 | 0,972 | 0,448 |
| CaZrO ₃ [16] | 4,138 | 1,34 | 0,72 | 20 | 40 | 0,918 | 0,533 |
| PrCoO ₃ [17] | 3,73 | 1,3 | 0,61 | 59 | 27 | 0,956 | 0,451 |
| PrCrO ₃ [18] | 3,8198 | 1,3 | 0,55 | 59 | 24 | 0,986 | 0,407 |
| PrFeO ₃ [18] | 3,7771 | 1,3 | 0,645 | 59 | 26 | 0,939 | 0,477 |
| PrMnO ₃ [19] | 3,88 | 1,3 | 0,645 | 59 | 25 | 0,939 | 0,477 |
| PrVO ₃ [20] | 3,87 | 1,3 | 0,64 | 59 | 23 | 0,941 | 0,474 |
| SrCrO ₃ [1] | 3,844 | 1,44 | 0,55 | 38 | 24 | 1,038 | 0,407 |
| SrNbO ₃ [21] | 4,073 | 1,44 | 0,68 | 38 | 41 | 0,971 | 0,503 |
| SrPuO ₃ [22] | 4,378 | 1,44 | 0,86 | 38 | 94 | 0,892 | 0,637 |
| SrTaO ₃ [10] | 4,007 | 1,44 | 0,68 | 38 | 73 | 0,971 | 0,503 |
| SrThO ₃ [23] | 4,53 | 1,44 | 0,94 | 38 | 80 | 0,861 | 0,696 |

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 analyse effectuée, était d'examiner si dans notre cas l'ACP capture les différences entre les différentes pérovskites ? Le graphique de score plot (observations) de cette analyse est illustré dans la **Figure [III.1]**. Pour cette analyse, le signe de chaque composante principale n'a qu'une signification relationnelle. Nous notons que PC1 capture 62.18% de la variance, alors que PC2 capture 25.80%. Les deux PCs capturent un ensemble ~ 87,97% de la variance des données du **Tableau [III.1]**. Par conséquent, un ensemble de données de n dimensions (7 descripteurs initiaux dans ce cas) peut être réduit à quelques dimensions (2 PCs) tout en capturant ~ 87% de l'information originale. La réduction de la dimensionnalité rend les tendances et des corrélations « cachées » dans les données, facilement visualisés et décrits dans l'espace PC comme on peut le voir dans la **Figure [III.1]**.

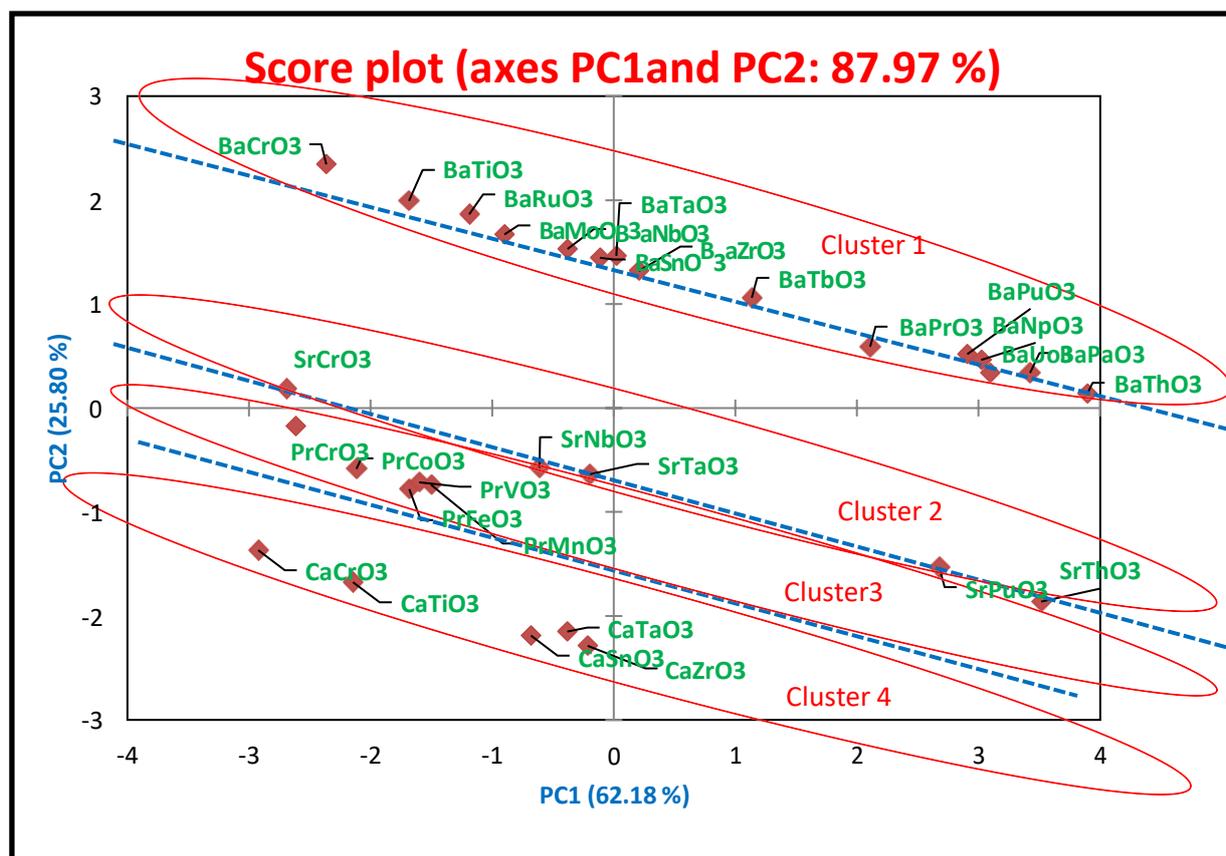


Figure [III.1] : Graphe des observations pour les pérovskites oxydes.

Comme observation intéressante, les pérovskites ABO₃ avec le même "A-cation" mais un différent « B-cation » sont placées très près les uns des autres dans le tracé de score plot.

En analysant cette figure, il ressort quatre regroupements importants, un (que nous notons cluster 1 qui comprend les pérovskites ($A = \text{Ba}$), le cluster 2 qui correspond à ($A = \text{Sr}$), le cluster 3 correspondant à ($A = \text{Ca}$) et le cluster 4 de ($A = \text{Pr}$). Il semble que PC1 en allant du bas vers le haut soit la même chose que d'aller de bas en haut dans le tableau périodique. Considérant que, PC2 en allant de gauche à droite possède la même tendance que dans le tableau périodique.

Cependant, BaThO_3 a la valeur PC1 la plus positive de tous les composés, tandis que CaCrO_3 possède la valeur PC1 la plus négative. D'autre part, BaCrO_3 a la valeur PC2 la plus positive et CaZrO_3 a la valeur PC2 la plus faible. Nous notons d'après le tableau, que BaCrO_3 a le facteur de tolérance « t » le plus bas, alors que SrThO_3 possède le « t » plus élevé.

Cependant, différents auteurs ont mentionné que la tolérance est une condition nécessaire mais pas suffisante pour la formation de ces systèmes [24 -29]. Une première approche suggérée par ces auteurs est d'inclure dans la discussion les valeurs du facteur octaédrique $\mu = r_B/r_X$. La limite la plus basse du facteur octaédrique pour la formation de pérovskites cubiques est de 0,414 et la valeur la plus élevée de pérovskites cubiques est 0,6785. Cependant, pour l'octaèdre MX_6 la valeur du rapport r_M/r_X est comprise entre 0,414 et 0,732. Les valeurs de μ pour les 30 composés sont indiqués dans les tableaux [III.1].

Nous affichons sur la **Figure [III.2]** la variation du facteur de tolérance « t » par rapport au facteur octaédrique « μ » pour les 30 pérovskites, cela ressemble à une image miroir de la **Figure [III.1]**. Par conséquent, les PCs décrivent clairement le comportement du facteur de tolérance pour les composés pérovskites.

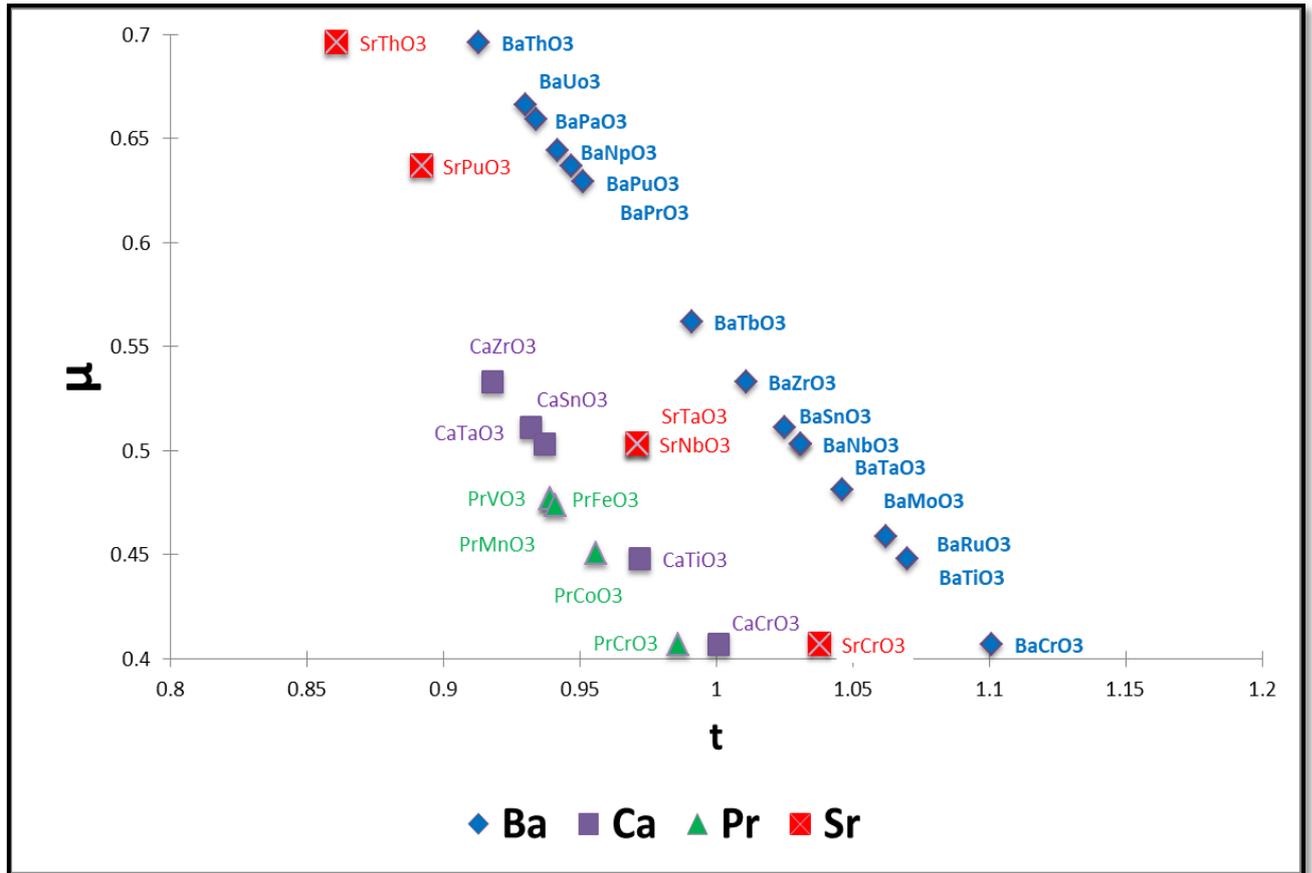


Figure [III.2] : La variation du facteur de tolérance versus le facteur octaédrique pour les Pérovskites oxydes.

A partir de cette figure, nous pouvons décider lesquels parmi les 30 composés serait des composés pérovskite ou pérovskites inverses.

Bien que la variation (t, μ) donne une bonne image qualitative, la relation quantitative entre les pérovskite ou les pérovskite inverses, le « t » ou « μ » n'ont jamais été signalés, et là les problèmes fondamentaux sous-jacents ne sont pas clairs. La question principale Y a-t-il une tendance à la stabilité de la pérovskite ? Est-ce que « t » ou « μ » suivent un bon descripteur quantitatif de la stabilité ? Un bon descripteur de stabilité devrait non seulement fournir des conseils quantitatifs dans les expériences pour stabiliser ces structures mais aussi être un paramètre clé pour la recherche de nouvelles pérovskites stables émergentes ou pérovskites inverses à travers calculs massifs et plusieurs synthèses expérimentales.

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

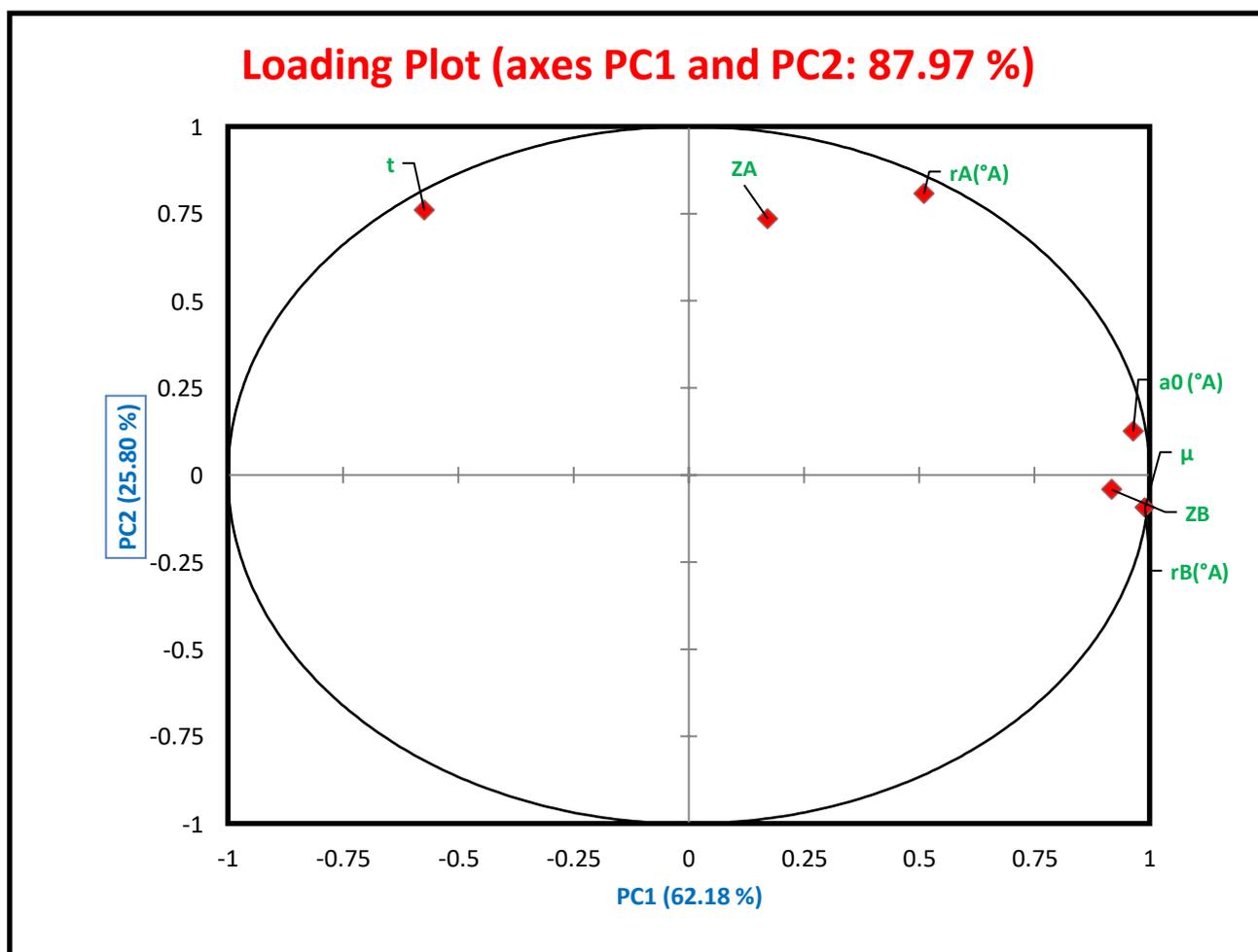


Figure [III.3]: Graphe des variables pour les pérovskites oxydes.

Les axes du graphique des observations et du graphique des variables sont les mêmes, donc les informations dans les deux graphes peuvent être comparées directement. Les angles entre les vecteurs nous indiquent comment les caractéristiques sont en corrélation les unes avec les autres. Lorsque deux vecteurs sont proches, formant un petit angle, les deux variables qu'elles représentent sont positivement corrélées. S'ils se rencontrent à 90° , il est peu probable qu'ils soient corrélés. Lorsqu'elles divergent et forment un grand angle (proche de 180°), ils sont inversement corrélés.

A partir de la **Figure [III.3]**, Nous observons que « μ » est inversement corrélé à « t » et les rayons atomiques r_A et r_B sont fortement corrélés avec le « μ » et inversement corrélé avec le « t », ce qui indique que pour des rayons atomiques faibles le « t » diminue et « μ » augmente. Depuis, l'impact relatif de chaque descripteur dans un score de chargement est identifié en mesurant la distance absolue de l'origine, nous affichons ci-dessous les différentes équations du PCs dérivées de la valeur propre de l'Analyse:

$$PC1 = 0,462 a + 0,245 r_A + 0,475 \mu + 0,082 Z_A + 0,44 Z_B - 0275, \quad (III.1)$$

$$PC2 = 0,094a + 0,601 r_A - 0,609 r_B + 0,547Z_A - 0,031 Z_B + 0,566 t - 0,069 \mu \quad (III.2)$$

L'impact des descripteurs est d'autant plus grand et augmente quand il s'éloigne de l'origine. On note d'après les équations III.1 et III.2 que pour PC1, les coefficients de pondération pour (a, r_B , rZ_B et μ) sont les descripteurs les plus importants ($\sim 0,9$), alors que pour PC2 (t et r_A) ont la pondération la plus élevée ($\sim 0,8$) ce qui est clair dans le graphe des Loading.

Réduire la complexité du choix et limiter le nombre des composés potentiellement intéressants pour des applications intéressantes sont une raison à rechercher une prédiction empirique des paramètres structurels des pérovskites.

III.2 .2 Le modèle PLS (Partial Least Square)

Sur la base des résultats de l'ACP et en utilisant la méthode des moindres carrés partiels méthode (PLS) [30-40], nous réexaminerons la relation entre le paramètre de maille et les différents rayons ioniques de pérovskite oxydes. Plusieurs modèles empiriques ont été établis qui peuvent prédire le paramètre de réseau des pérovskites à partir des propriétés atomiques sélectionnées de leurs éléments constituant. Parmi eux, celui développé par Li et al. [41,42], ce qui permet un pour 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 de moindres carrés partiels (régression PLS) est une méthode qui a une certaine relation avec la régression des composantes principales, au lieu de trouver des hyperplans de variance minimale entre les réponses et variables indépendantes, il trouve un modèle de régression linéaire en projetant les variables prédites et les variables observables dans un nouveau espace.

La prédiction a été effectuée sur la base de la base de données de **Tableau [III.1]**, nommé comme ensemble de test. En utilisant PLS, nous avons connecté la matrice X de Variables prédictives avec la matrice Y des variables prédites (de réponse). L'algorithme SIMPLS et la méthode Leave-one-out ont été utilisés pour validation en PLS. En d'autres termes, sans aucune information sur la structure des pérovskites dans l'ensemble de test (**Tableau [III.1]**), il a été possible de prédire ces quantités à l'aide du modèle de prédiction

pour l'ensemble de données disponibles (constantes de réseau expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature).

Le modèle prédit pour les pérovskites d'oxyde est :

$$a_0 = 2.14 + 0.52 * r_A + 1.66 * r_B$$

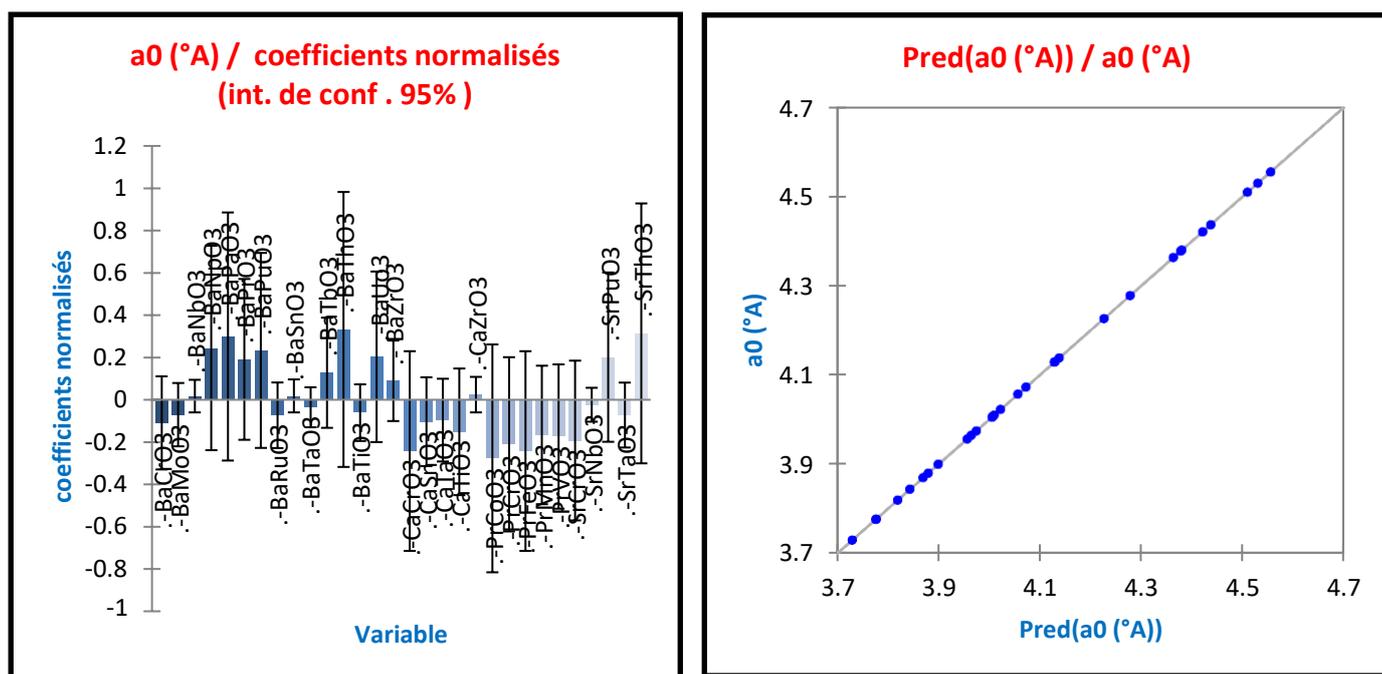


Figure [III.4] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable a_0 .

- L'analyse du modèle correspondant à la première variable a nous permet de conclure que les ensembles des pérovskites [BaNbO₃, BaNpO₃, BaPaO₃, BaRuO₃, BaSnO₃, BaTbO₃, BaThO₃, BaUO₃, BaZrO₃, CaZrO₃, SrRuO₃, SrThO₃] sont significatives et influencent le modèle.
- Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les valeurs de a_0 prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

Les paramètres de maille prédits avec notre modèle PLS avec ceux mesurés ou calculés sont représentés dans le tableau ci-dessous:

| pérovskites | a_0 (°Å) | a prédit | Δa |
|-------------|------------|----------|------------|
| BaCrO3 | 3,957 | 3,902 | 0,055 |
| BaMoO3 | 4,01 | 4,069 | -0,059 |
| BaNbO3 | 4,1287 | 4,119 | 0,009 |
| BaNpO3 | 4,437 | 4,438 | -0,001 |
| BaPaO3 | 4,51 | 4,488 | 0,022 |
| BaPrO3 | 4,3637 | 4,404 | -0,041 |
| BaPuO3 | 4,421 | 4,421 | 0,000 |
| BaRuO3 | 4,0059 | 4,019 | -0,013 |
| BaSnO3 | 4,13 | 4,136 | -0,006 |
| BaTaO3 | 4,057 | 4,119 | -0,062 |
| BaTbO3 | 4,278 | 4,253 | 0,025 |
| BaThO3 | 4,5552 | 4,555 | 0,000 |
| BaTiO3 | 4,0226 | 3,994 | 0,029 |
| BaUo3 | 4,38 | 4,471 | -0,091 |
| BaZrO3 | 4,2269 | 4,186 | 0,040 |
| CaCrO3 | 3,777 | 3,762 | 0,015 |
| CaSnO3 | 3,9646 | 3,996 | -0,032 |
| CaTaO3 | 3,975 | 3,979 | -0,004 |
| CaTiO3 | 3,9 | 3,854 | 0,046 |
| CaZrO3 | 4,138 | 4,046 | 0,092 |
| PrCoO3 | 3,73 | 3,841 | -0,111 |
| PrCrO3 | 3,8198 | 3,741 | 0,079 |
| PrFeO3 | 3,7771 | 3,9 | -0,123 |
| PrMnO3 | 3,88 | 3,9 | -0,020 |
| PrVO3 | 3,87 | 3,892 | -0,022 |
| SrCrO3 | 3,844 | 3,813 | 0,031 |
| SrNbO3 | 4,073 | 4,031 | 0,042 |
| SrPuO3 | 4,378 | 4,333 | 0,045 |
| SrTaO3 | 4,007 | 4,031 | -0,024 |
| SrThO3 | 4,53 | 4,467 | 0,063 |

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

III.3 Etude des propriétés mécaniques

Les pérovskites présentent d'excellentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques, d'où l'intérêt de les étudier.

Afin d'identifier les tendances des propriétés de matériaux, nous construisons une base de données pour plusieurs pérovskites comprenant le paramètre du réseau, les rayons atomiques, les constantes élastiques, le module de cisaillement (G) et le module de compressibilité (B). Notre base de données a été construite en se basant sur des données récoltées à partir de la littérature [43-49], et d'autres basées sur nos calculs ab initio.

III.3.1 Bases de données

| Pérovskites | le type | a0 | B | G | B/G |
|---------------|---------|-------|---------|---------|------------|
| VScO3 [43] | Cubique | 4.005 | 136.6 | 43.4 | 3.14746544 |
| EuAlO3 [44] | Cubique | 3.69 | 197.34 | 131.9 | 1.49613343 |
| LiPbBr3 [45] | Cubique | 9.943 | 19.156 | 9.327 | 2.05382224 |
| NaPbBr3 [45] | Cubique | 5.952 | 19.144 | 9.45 | 2.02582011 |
| KPbBr3 [45] | Cubique | 5.976 | 19.081 | 9.643 | 1.97874106 |
| RbPbBr3 [45] | Cubique | 5.985 | 19.325 | 9.819 | 1.96812303 |
| RbTaO3 [46] | Cubique | 4.072 | 193.361 | 159.46 | 1.21259877 |
| FrTaO3 [46] | Cubique | 4.189 | 173.647 | 140.549 | 1.23549083 |
| RbSbO3 [47] | Cubique | 4.108 | 115.28 | 99.14 | 1.16280008 |
| CsSbO3 [47] | Cubique | 4.56 | 99.24 | 77.49 | 1.28068138 |
| CsPbBr3[45] | Cubique | 6.011 | 19.077 | 9.955 | 1.91632346 |
| Cs2TeI6 [48] | Cubique | 11.66 | 13.21 | 6.68 | 1.97754491 |
| Cs2TeBr6[48] | Cubique | 10.9 | 15.83 | 7.37 | 2.14789688 |
| Cs2TeCl6 [48] | Cubique | 10.4 | 15.72 | 7.85 | 2.00254777 |
| NaMnH3 [49] | Cubique | 3.56 | 58.99 | 52.29 | 1.12813157 |
| NaFeH3 [49] | Cubique | 3.43 | 70.48 | 61.37 | 1.14844387 |
| NaCoH3 [49] | Cubique | 3.37 | 91.91 | 69.28 | 1.3266455 |
| KNbO3 [*] | Cubique | 4.057 | 144.697 | 49.926 | 2.89822938 |
| NaVF3 [*] | Cubique | 4.168 | 102.218 | 42.615 | 2.39863898 |
| BaTiO3 [*] | Tetra | 4.004 | 132.424 | 85.492 | 1.54896365 |
| BaTiO3 [*] | Cubique | 4.036 | 166.943 | 111.249 | 1.50062472 |

Chapitre III : Résultats et Discussions

| | | | | | |
|------------|---------|-------|---------|-------------|------------|
| SnPbO3 [*] | Cubique | 4.127 | 155.034 | 83.779 | 1.85051146 |
| PbFeO3 [*] | Cubique | 3.947 | 184.586 | 57.774 | 3.19496659 |
| SrTiO3 [*] | Cubique | 3.945 | 175.167 | 105.43 9 | 1.66131128 |
| ZnAgF3 [*] | Cubique | 4.073 | 105.388 | 35.919 | 2.93404605 |
| SrCoO3 [*] | Cubique | 4.929 | 70.647 | 66.798 | 1.05762149 |
| KZnF3[*] | Cubique | 4.132 | 67.99 | 34.747 | 1.95671569 |
| AgZnF3 [*] | Cubique | 4.073 | 77.561 | 35.644 | 2.17599035 |
| LiBeO3 [*] | Cubique | 3.507 | 110.866 | 38.194 | 2.90270723 |

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

| Pérovskites | le type | C11 | C12 | C44 | C12- C44 | E | ν |
|--------------|---------|---------|--------|--------|----------|---------|-------|
| VScO3 [24] | cubique | 308.1 | 50.9 | 16.6 | 34.3 | 117.8 | 0.356 |
| EuAlO3[25] | cubique | 334.2 | 115.75 | 145.27 | -29.52 | 323.6 | 0.3 |
| LiPbBr3[26] | cubique | 46.371 | 5.549 | 1.933 | 3.616 | 24.073 | 0.29 |
| NaPbBr3[26] | cubique | 46.053 | 5.689 | 2.297 | 3.392 | 24.344 | 0.288 |
| KPbBr3[26] | cubique | 45.309 | 5.967 | 2.958 | 3.009 | 24.758 | 0.283 |
| RbPbBr3[26] | cubique | 45.436 | 6.27 | 3.31 | 2.96 | 25.19 | 0.282 |
| RbTaO3[27] | cubique | 493.208 | 43.436 | 126.32 | -82.884 | 375.232 | 0.176 |
| FrTaO3[27] | cubique | 421.029 | 49.957 | 116.58 | -66.623 | 332.06 | 0.181 |
| RbSbO3[28] | cubique | 269.87 | 37.85 | 89.23 | -51.38 | 231.12 | 0.165 |
| CsSbO3[28] | cubique | 201.99 | 47.9 | 77.8 | -29.9 | 184.47 | 0.19 |
| Cs2PbBr3[26] | cubique | 44.224 | 6.504 | 4.02 | 2.484 | 25.439 | 0.277 |
| Cs2TeI6[29] | cubique | 19.14 | 10.24 | 8.78 | 1.46 | 17.16 | 0.28 |
| Cs2TeBr6[29] | cubique | 22.82 | 12.34 | 9.27 | 3.07 | 19.15 | 0.3 |
| Cs2TeCl6[29] | cubique | 23.98 | 11.59 | 9.2 | 2.39 | 20.19 | 0.29 |
| NaMnH3[30] | cubique | 136.3 | 20.34 | 48.81 | -28.47 | 121.1 | 0.16 |
| NaFeH3[30] | cubique | 145.67 | 32.89 | 64.94 | -32.05 | 142.7 | 0.16 |
| NaCoH3[30] | cubique | 188.44 | 43.65 | 67.2 | -23.55 | 166.1 | 0.2 |
| KNbO3 [*] | cubique | 251.27 | 91.41 | 31.362 | 60.048 | 134.329 | 0.345 |
| NaVF3 [*] | cubique | 216.678 | 44.988 | 23.187 | 21.801 | 112.246 | 0.316 |

Chapitre III : Résultats et Discussions

| | | | | | | | |
|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|
| BaTiO3 [*] | tetra | 307.028 | 99.569 | 70.657 | 28.912 | 211.057 | 0.234 |
| BaTiO3 [*] | cubique | 295.887 | 102.472 | 120.943 | -18.471 | 273.086 | 0.227 |
| SnPbO3 [*] | cubique | 274.844 | 95.129 | 79.727 | 15.402 | 212.947 | 0.271 |
| PbFeO3 [*] | cubique | 169.175 | 192.292 | 103.996 | 88.296 | 156.948 | 0.358 |
| SrTiO3 [*] | cubique | 324.13 | 100.685 | 101.251 | -0.566 | 263.457 | 0.249 |
| ZnAgF3 [*] | cubique | 171.848 | 72.157 | 26.634 | 45.523 | 96.763 | 0.347 |
| SrCoO3 [*] | cubique | 207.862 | 119.974 | 88.451 | 31.523 | 174.382 | 0.305 |
| KZnF3 [*] | cubique | 115.318 | 44.371 | 34.263 | 10.108 | 89.073 | 0.281 |
| AgZnF3 [*] | cubique | 124.343 | 54.189 | 36.022 | 18.167 | 92.73 | 0.301 |
| LiBeO3 [*] | cubique | 174.403 | 87.025 | 34.523 | 52.502 | 103.263 | 0.35 |

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)

Le premier résultat intéressant à identifier par l'analyse en composantes principales est la matrice des corrélations : le tableau suivant correspond à la matrice de corrélations des différentes pérovskites:

| Variables | a0 | B | G | B/G | C11 | C12 | C44 | C12- C44 | E | ν |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|--------|--------|
| a0 | 1 | -0.666 | -0.577 | 0.089 | -0.631 | -0.517 | -0.544 | 0.017 | -0.595 | 0.190 |
| B | -0.666 | 1 | 0.858 | -0.001 | 0.909 | 0.757 | 0.834 | -0.068 | 0.885 | -0.084 |
| G | -0.577 | 0.858 | 1 | -0.490 | 0.931 | 0.492 | 0.942 | -0.520 | 0.998 | -0.507 |
| B/G | 0.089 | -0.001 | -0.490 | 1 | -0.242 | 0.203 | -0.471 | 0.808 | -0.448 | 0.868 |
| C11 | -0.631 | 0.909 | 0.931 | -0.242 | 1 | 0.515 | 0.806 | -0.330 | 0.941 | -0.300 |
| C12 | -0.517 | 0.757 | 0.492 | 0.203 | 0.515 | 1 | 0.655 | 0.440 | 0.541 | 0.282 |
| C44 | -0.544 | 0.834 | 0.942 | -0.471 | 0.806 | 0.655 | 1 | -0.390 | 0.947 | -0.426 |
| C12- C44 | 0.017 | -0.068 | -0.520 | 0.808 | -0.330 | 0.440 | -0.390 | 1 | -0.465 | 0.851 |
| E | -0.595 | 0.885 | 0.998 | -0.448 | 0.941 | 0.541 | 0.947 | -0.465 | 1 | -0.456 |
| ν | 0.190 | -0.084 | -0.507 | 0.868 | -0.300 | 0.282 | -0.426 | 0.851 | -0.456 | 1 |

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

Nous remarquons d'après le tableau que le B/G et $C_{12}-C_{44}$, sont fortement corrélés (**0.808**), et on remarque la corrélation inverse entre B/G et G (**-0.490**). L'analyse en composantes principales nous déduit les axes principaux, dans notre cas la première composante principale (PC_1) est le vecteur propre qui correspond à la plus grande valeur propre, et PC_2 est le vecteur propre correspondant à la deuxième plus grande valeur propre.

Nous cherchons dans notre travail, à comprendre les tendances des propriétés mécaniques et élastiques entre les différents composés pérovskites à l'aide des techniques d'exploration de données PCA et PLS.

Cependant le rapport B / G est considéré comme critère de mesure de ductilité. La ductilité du matériau est caractérisée par un rapport B /G supérieur ($> 1,75$), tandis qu'un faible B / G indique la fragilité du matériau.

Un autre critère physique utilisé pour l'estimation de la ductilité de certains matériaux cubiques c'est la pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$), et qui est basé sur le degré du caractère angulaire de la liaison chimique. En règle générale, les matériaux ductiles possèdent une pression de Cauchy positive, ce qui correspond à une liaison métallique plus isotrope.

Tandis que, les matériaux fragiles présentent des valeurs négatives de la pression de Cauchy, qui résultent du caractère plus angulaire de la liaison.

La première analyse effectuée par l'ACP consiste à examiner les corrélations entre les 30 différentes pérovskites **Tableau [III.3]** et **Tableau [III.4]**. Le graphe de résultats de cette analyse est montré sur la **Figures [III.5]**.

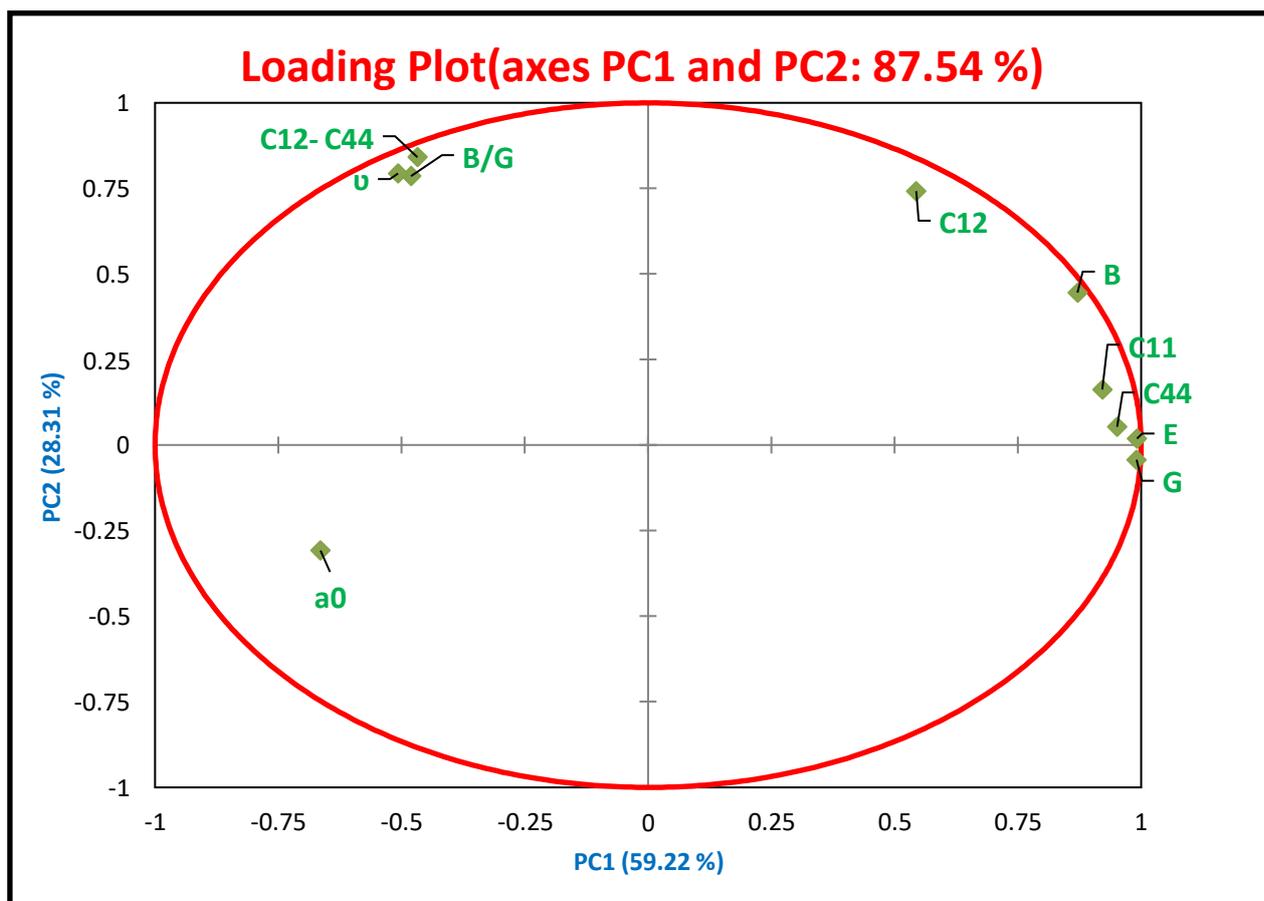


Figure [III.5] : Graphe des variables (Loading Plot) pour les pérovskites.

D'après la figure de Loading, on remarque deux clusters différents, l'un avec un PC1 négatif ((B/G), C₁₂-C₄₄) et l'autre avec un PC1 positif (B, C₄₄, C₁₁, G, E). Les paramètres du premier groupe semblent représenter les caractéristiques de ductilité, alors que ceux du groupe 2 semblent représenter la dureté.

Plusieurs corrélations entre les propriétés ne sont pas évidentes. Cependant une corrélation qui est bien apparente est celle entre B/G et B. B et B/G sont inversement corrélés pour les pérovskites, cela indique que si la dureté augmente la ductilité diminue qui est bien en accord avec les observations expérimentales. Tandis que G et C₄₄ sont fortement corrélés. Il semble également dans la même figure, que le paramètre de réseau (**a**) est inversement corrélé avec le module de compressibilité (**B**) ce qui confirme bien le fait que les matériaux avec un petit paramètre du réseau sont incompressibles.

Pour confirmer le fait qu'une variable est fortement liée à une composante principale, il suffit de consulter le tableau suivant des cosinus carrés :

| variables | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 | F7 | F8 | F9 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| a0 | -0.664 | -0.308 | 0.675 | -0.039 | -0.055 | 0.065 | 0.003 | -0.001 | 0.000 |
| B | 0.871 | 0.446 | 0.058 | -0.155 | -0.101 | -0.019 | 0.069 | -0.016 | -0.001 |
| G | 0.991 | -0.043 | 0.098 | -0.074 | 0.022 | 0.001 | -0.003 | 0.033 | -0.004 |
| B/G | -0.481 | 0.786 | -0.009 | -0.335 | -0.174 | -0.081 | -0.035 | 0.008 | 0.000 |
| C11 | 0.921 | 0.162 | 0.019 | -0.297 | 0.075 | 0.169 | -0.035 | -0.022 | 0.000 |
| C12 | 0.544 | 0.742 | 0.125 | 0.368 | -0.037 | 0.012 | -0.018 | -0.004 | 0.000 |
| C44 | 0.952 | 0.054 | 0.177 | 0.206 | -0.022 | -0.128 | -0.027 | -0.014 | 0.000 |
| C12- C44 | -0.468 | 0.841 | -0.058 | 0.204 | -0.019 | 0.167 | 0.011 | 0.012 | 0.000 |
| E | 0.992 | 0.019 | 0.101 | -0.064 | 0.034 | 0.008 | 0.006 | 0.025 | 0.005 |
| u | -0.507 | 0.794 | 0.168 | -0.112 | 0.249 | -0.099 | 0.010 | -0.001 | 0.000 |

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

Plus le cosinus est élevé (en valeur absolue), plus la variable est liée à l'axe. Plus le cosinus est proche de zéro, moins la variable est liée à l'axe. Dans notre cas, on remarque que l'axe PC₁ est lié à G, B et C₄₄ avec des cosinus **0,991**, **0,871** et **0,952** respectivement, et l'axe PC₂ est lié à la variable B /G, C₁₂-C₄₄ et C₁₂ avec des cosinus **0,786**, **0,841** et **0,742** respectivement.

La figure [III.5] montre le graphe des observations « Score » correspondant aux échantillons (matériaux) représentés sur La figure de Loading [III.4]. Les axes des deux graphes de loadings et scores sont identiques ainsi l'information dans les deux graphiques peut être comparée directement.

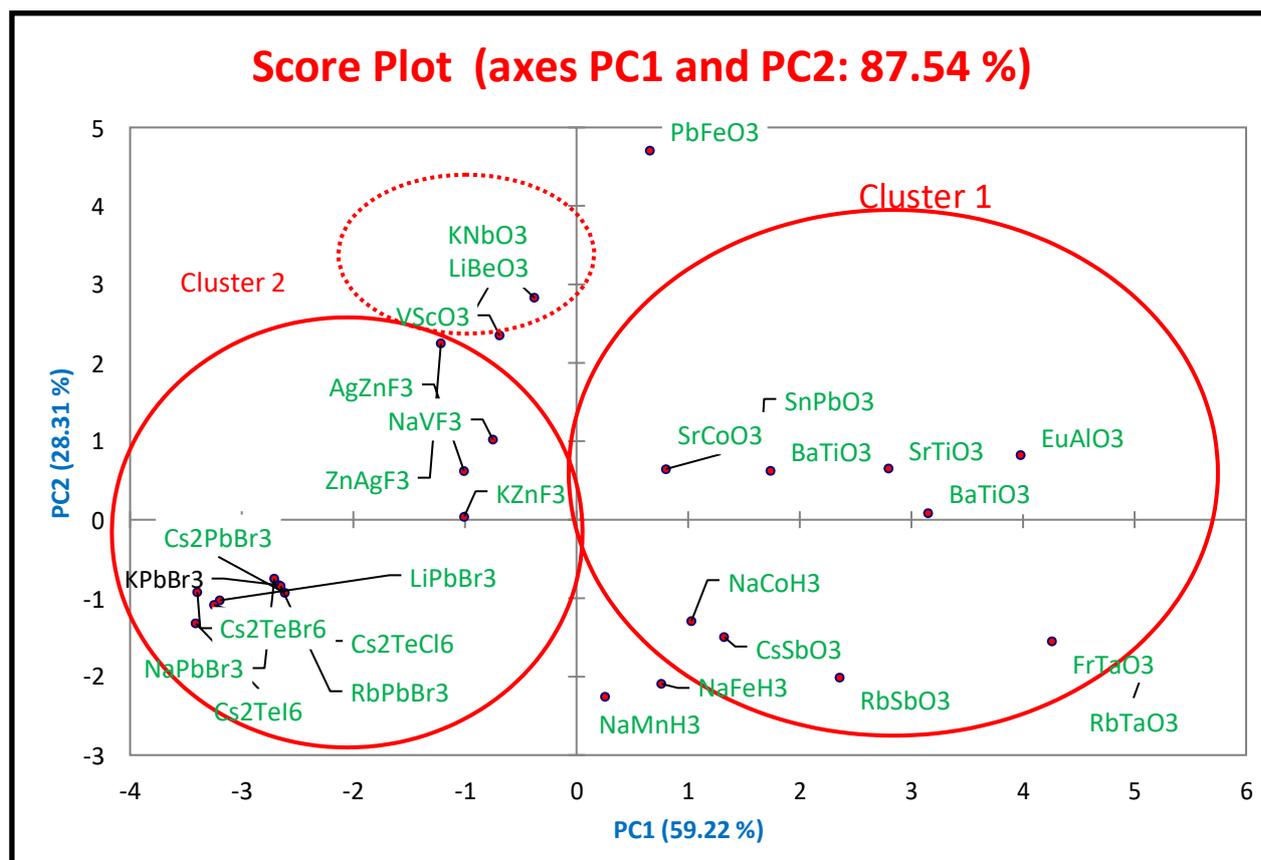


Figure [III.6] : Graphe des observations (Score Plot) pour les pérovskites.

Dans notre cas, PC_1 capture(**59.22%**) du désaccord dans l'ensemble de données, et PC_2 capture (**28.31%**) du désaccord pour les différentes pérovskites comme nous le voyons dans la **Figure [III.6]**. Aucune autre composante principale PCs n'est incluse dans ces discussions parce qu'elles ne fournissent pas des informations significatives.

En analysant la **Figure[III.6]** des scores des pérovskites, on remarque que deux importants groupes ou clusters émergent ceux avec un PC_1 positif correspondant aux Pérovskites oxydes [$SnPbO_3$, $BaTiO_3$, $SrCoO_3$], que nous notons cluster1, et ceux avec un PC_1 négatif correspondant aux composés des pérovskites non oxyde [$AgZnF_3$, $LiPbBr_3$, Cs_2PbBr_3 ...] que nous notons cluster 2.

Dans un premier aperçu, il s'avère que les composés du premier cluster correspond à des pérovskites avec un grand module de cisaillement (G), un grand module de compressibilité(B) et notamment un grand module de Young (E), ce qui indique que ces matériaux possèdent une grande dureté et rigidité, tandis que le cluster 2 inclut ceux avec un grand B/G et $C_{12}-C_{44}$, ce qui nous indique la ductilité de ces matériaux. Cependant, en faisant un Zoom du cluster 2 nous remarquons une tendance différente pour les 3 composées

pérovskites oxydes à base de métaux alcalins [KNbO_3 , LiBeO_3 , VScO_3] qui ne présente pas une bonne dureté avec ductilité appréciée.

Les résultats précédents peuvent être confirmés en regardant le graphe suivant de "Biplot" superposant les échantillons et les propriétés :

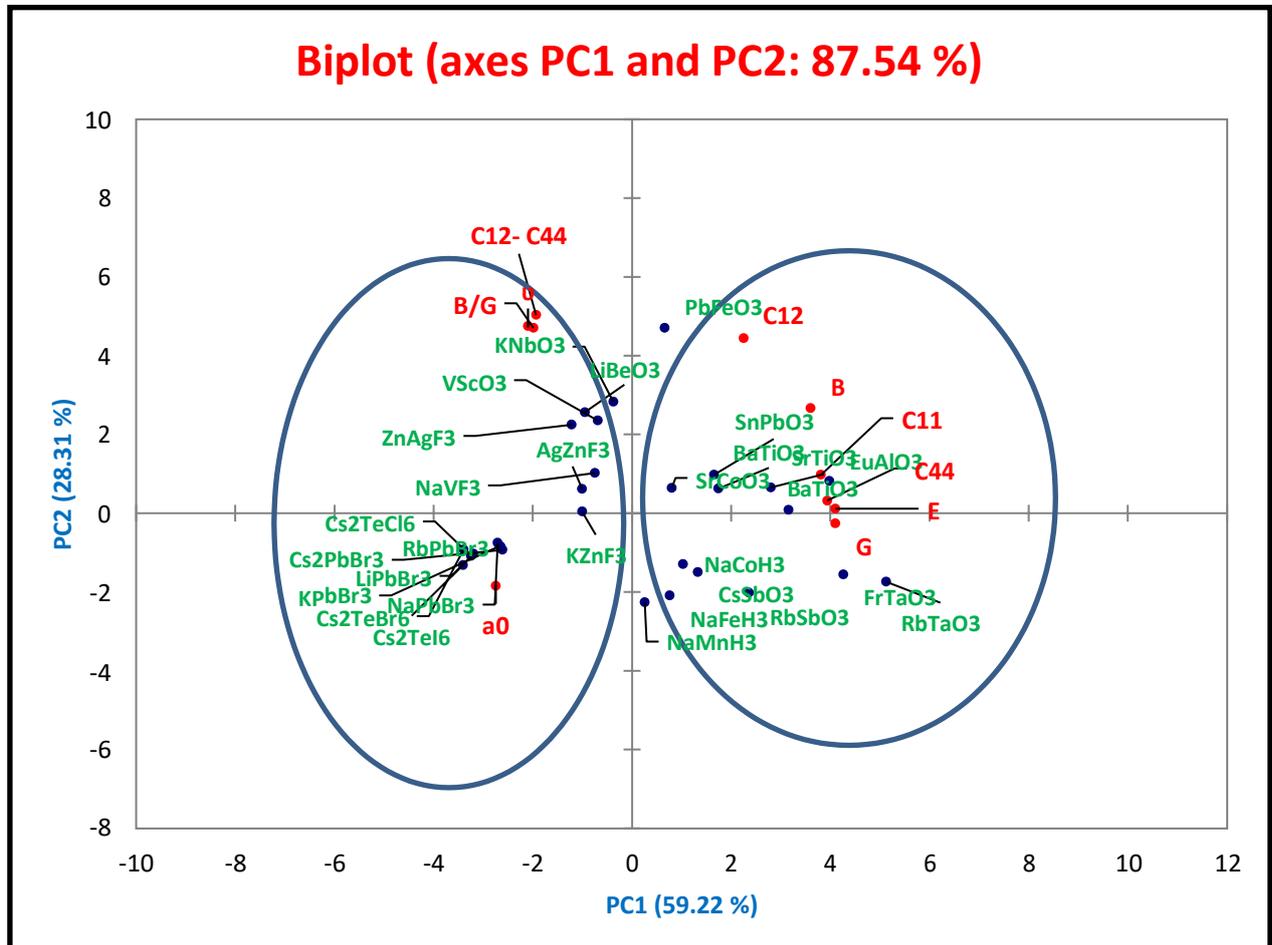


Figure [III.7] : Graphe superposant les échantillons et les propriétés (Pérovskites).

Par conséquent, pour choisir des matériaux sur la base de la Figures [III.7] qui peuvent potentiellement répondre à nos exigences, on doit se concentrer sur la région où les matériaux montrent un compromis entre la dureté et la ductilité. Deux critères sont utilisés pour caractériser une dureté élevée, le premier correspond à ceux avec un grand module de cisaillement (G) et le deuxième critère c'est celui avec un grand module de compressibilité (B).

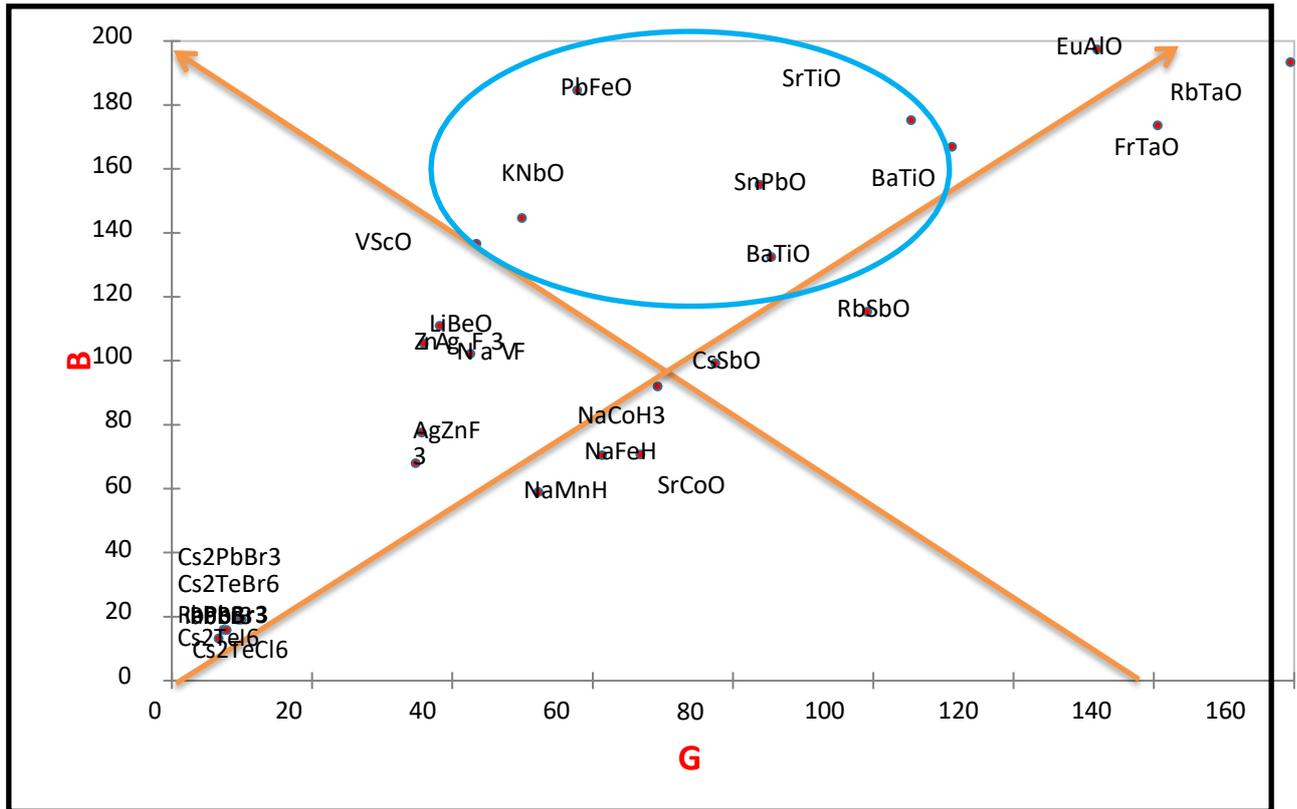


Figure [III.8] : variation du B en fonction de G pour les différentes pérovskites.

A partir de la **Figure [III.8]** des pérovskites, nous constatons que les composés PbFeO_3 , KnbO_3 , SnPbO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , possèdent de grandes valeurs de B, G et notamment B/G, Ainsi ces matériaux sont durs et ductiles à la fois. Dans ce cas nous pouvons penser qu'ils servent pour de bonnes applications dans l'industrie.

III.3.2.2 Le modèle PLS (Partial Least Square)

❖ Mesures de l'importance de variables

Dans le modèle PLS une variable X_k peut être importante pour la modélisation de Y, ces variables sont identifiées par des grands coefficients de régression b_k . Un résumé de l'importance d'une variable X pour X et Y à la fois est donné par le graphe des VIP (Variable Importance for the Projection) pour chacune des variables explicatives, sur chaque composante. Cela permet d'identifier rapidement quelles sont les variables explicatives les plus importantes sur l'ensemble des modèles **figure [III.9-III.17]**.

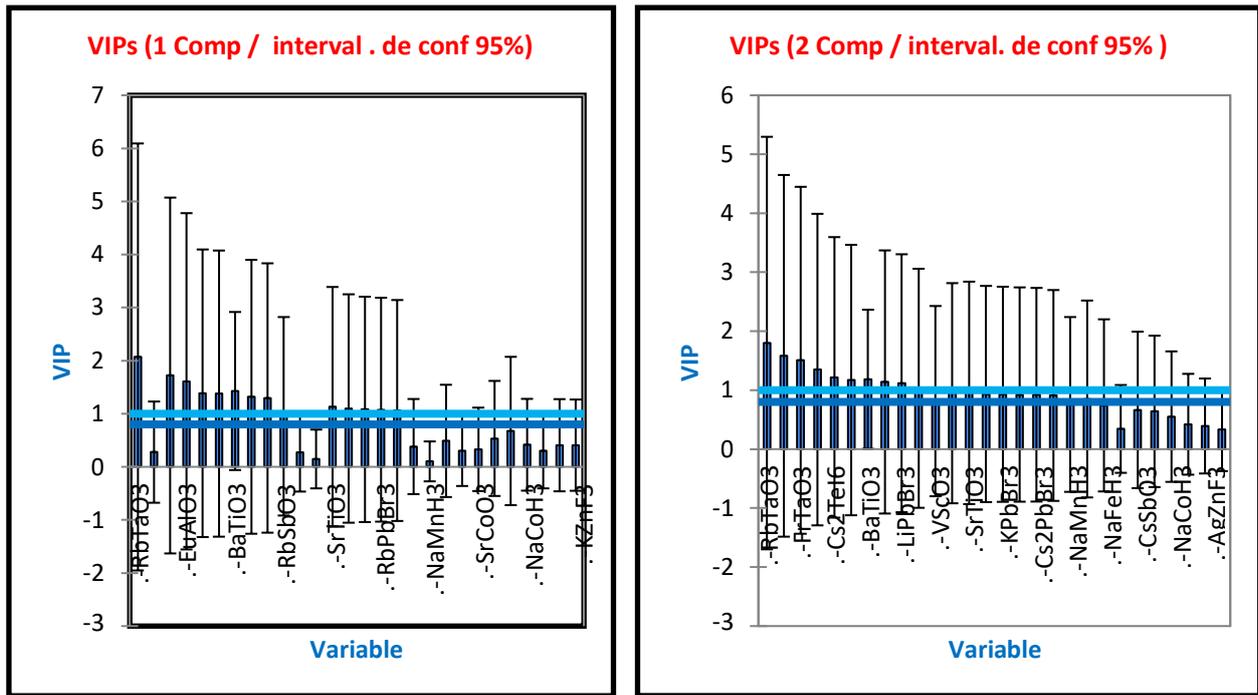


Figure [III.9] : VIP pour les deux premières composantes pour les pérovskites.

Sur la première composante, les [RbTaO₃ , BaTiO₃ , Fr TaO₃ , LiPbO₃]] apparaissent comme étant influentes pour les pérovskites , pour la deuxième composante c'est [FrTaO₃ , RbTaO₃ , LiPbBr₃] qui influence le modèle.

❖ Les résidus et prédictions

Le modèle PLS permet aussi de donner des graphes correspondant aux coefficients normalisés ainsi que des graphes des résidus et prédictions permettant d'identifier la qualité du modèle.

Nous obtenons alors des résultats plus riches en prenant les graphiques ci-dessous qui correspond aux coefficients normalisés pour le modèle avec et ceci pour la variable **a**

• La variable a₀

- L'analyse du modèle correspondant à la première variable **a** nous permet de conclure que les ensembles des pérovskites [Cs₂PbBr₃ ,Cs₂TeCl₆ , Cs₂TeI₆ , KPbBr₃ , NaPbBr₃ , LiPbBr₃ , RbPbBr₃] sont significatives et influencent le modèle.

- Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les valeurs de a_0 prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle

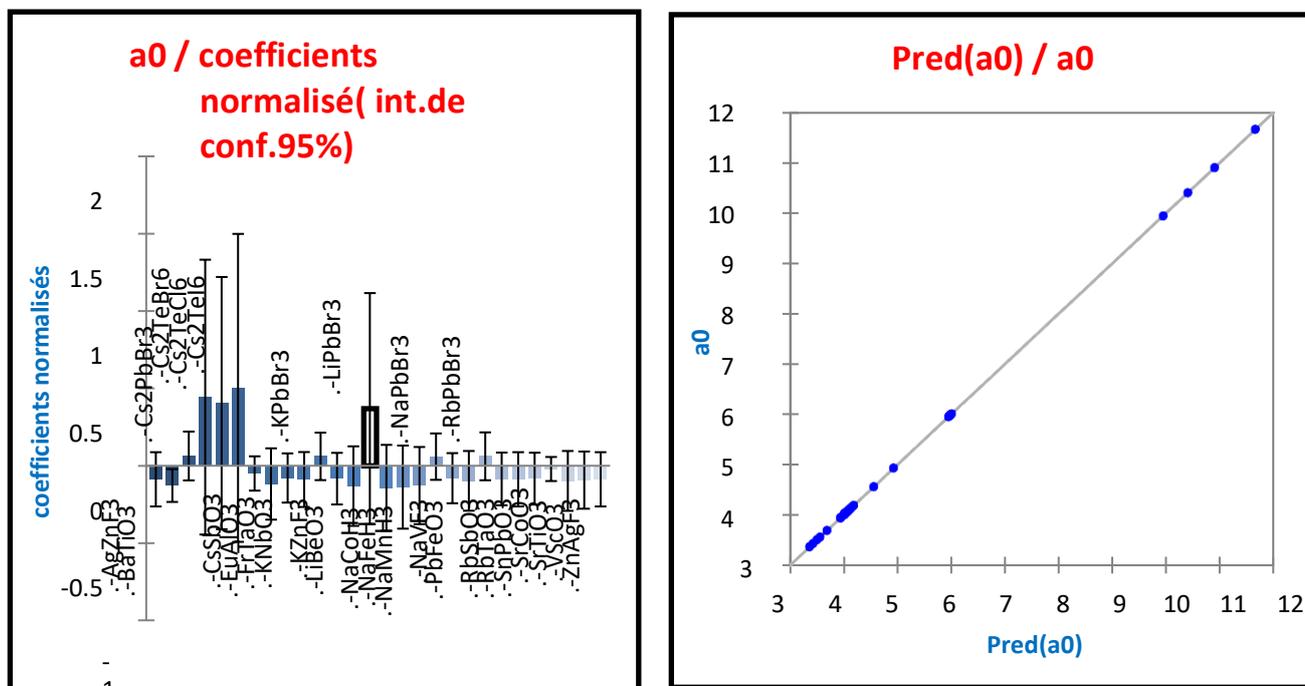


Figure [III.10] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable a_0 .

- **La variable B**

- L'analyse du modèle correspondant à la première variable B nous permet de conclure Que les ensembles des pérovskites [$BaTiO_3$, $CsSbO_3$, $EuAlO_3$, $FrTaO_3$, $KnbO_3$, $LiBeO_3$, $NaVF_3$, $PbFeO_3$, $RbTaO_3$, $RbSbO_3$, $RbTaO_3$, $SnPbO_3$, $SrTiO_3$, $VscO_3$, $ZnAgF_3$] sont significatives et influencent le modèle.
- Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les Valeurs de B prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

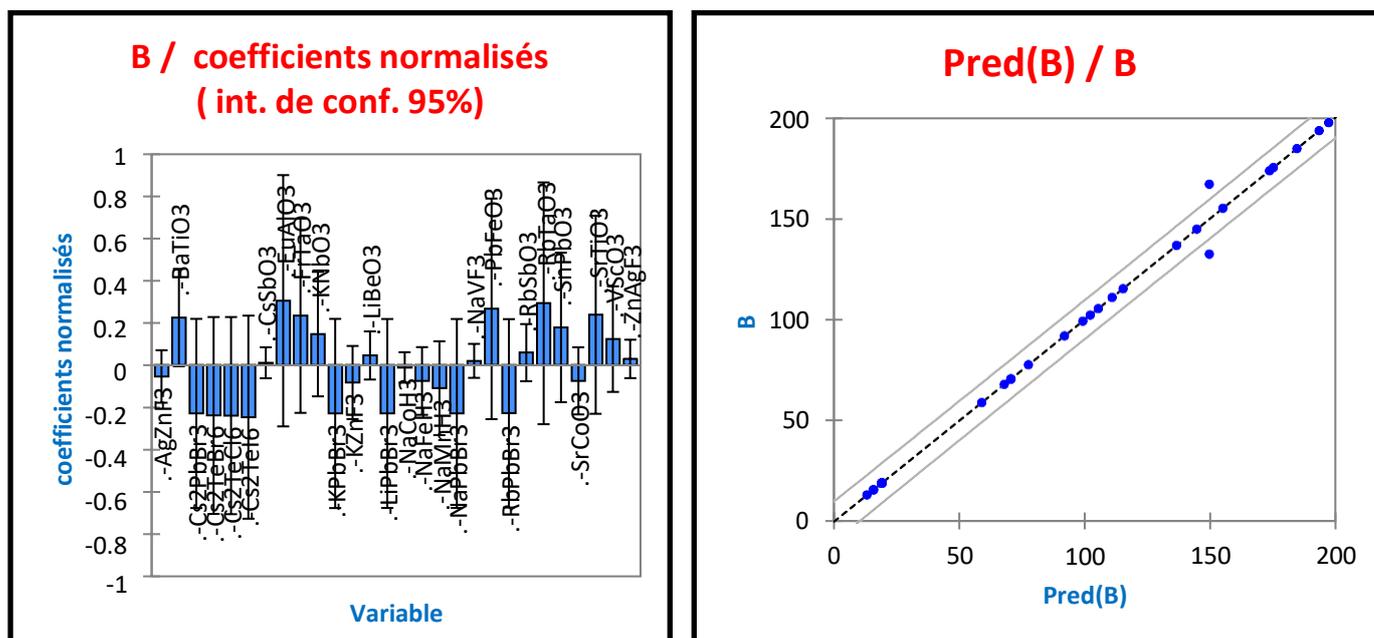


Figure [III.11] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable **B**.

- La variable **G**

- L'analyse du modèle correspondant à la première variable **B** nous permet de conclure que les ensembles des pérovskites [BaTiO_3 , CsSbO_3 , EuAlO_3 , FrTaO_3 , KnbO_3 , LiBeO_3 , NaCoH_3 , NaFeH_3 PbFeO_3 , RbTaO_3 , RbSbO_3 , RbTaO_3 , SnPbO_3 , SrTiO_3 , SrCoO_3] sont significatives et influencent le modèle.
- Nous remarquons aussi dans le graphe des prédictions que la variation est linéaire entre les Valeurs de **G** prédites en fonction de celle utilisée en entrée, ce qui indique bien la bonne qualité du modèle.

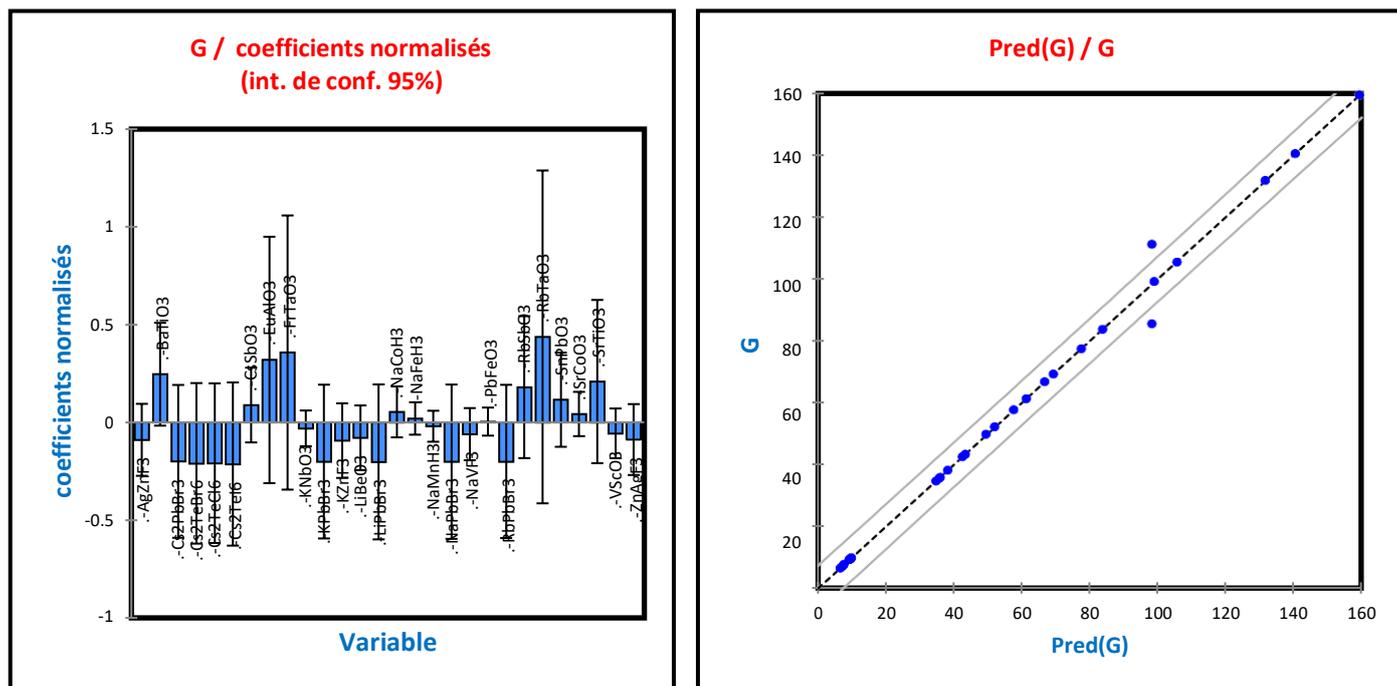


Figure [III.12] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable G .

- **La variable E**

- L'analyse du modèle correspondant à la première variable **E** nous permet de conclure que les ensembles des pérovskites [BaTiO₃ , CsSbO₃ , EuAlO₃ , FrTaO₃ , PbFeO₃ , RbTaO₃ , RbSbO₃ , SnPbO₃ , SrTiO₃ , NaCoH₃ , NaFeH₃ , SrCoO₃] 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 .

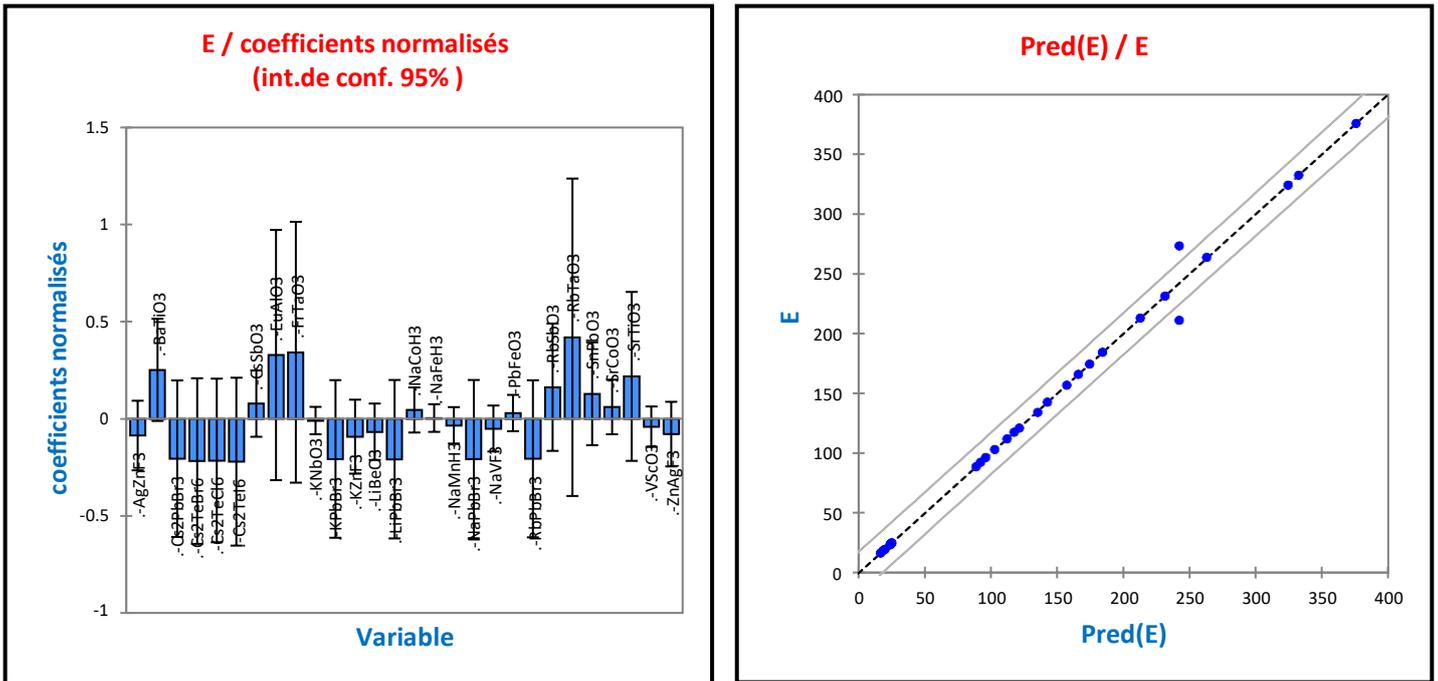


Figure [III.13] : Graphes des résidus et prédictions correspondant au variable E.

III.4 Les références

- [1] Cui-E Hu, Zhao-Yi Zeng, Chun-Yang Kong, Yu-Ting Cui, Lin Zhang, Équation de propriétés d'état et élastiques des pérovskites $ACrO_3$ ($A=Pb, Ca, Sr$ et Ba) sous haute pression, *Physica B* 407 (24) (2012) 4671-4675.
- [2] S. Somia, Z. Mehmood, I. Ali, F. Khan, I. Khan, Ahmad, étude des premiers principes de les molybdates pérovskites $AMoO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$), *J. Electron. Mater.* 48 (2019) 1730-1739.
- [3] N. Iles, A. Kellou, K. Driss Khodja, B. Amrani, F. Lemoigno, D. Bourbie, H. Aourag, Etude atomistique des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermiques de érovskites $Ba(Ti,Zr,Nb)O_3$, *Comput. Mater. Sci.* 39 (4) (2007) 896–902.
- [4] Shakeel Ahmad Khandy, Dinesh C. Gupta, Propriétés structurales, élastiques et magnéto-électroniques de la pérovskite semi-métallique $BaNpO_3$, *Mater. Chem. Phys.* 198 (2017) 380-385.
- [5] Shakeel Ahmad Khandy, Dinesh C. Gupta, Comprendre la phase ferromagnétique stabilité, propriétés électroniques et de transport du $BaPaO_3$ et du $BaNpO_3$ d'Ab-initio calculs, *J. Elec. Mater.* 46 (10) (2017) 5531–5539, 8.

- [6] Zahid Ali, Iftikhar Ahmad, Ali H. Reshak, GGA+U études des pérovskites cubiques BaMO₃ (M=Pr, Th et U), *Physica B* 410 (2013) 217-221.
- [7] Sajad Ahmad Dar, Vipul Srivastava, Umesh Kumar Sakalle, Gitanjali Pagare, Aperçu de la structure, de l'électronique, du magnétique, de la mécanique et de la thermodynamique propriétés de l'actinide pérovskite BaPuO₃, *J Supercond Nov Magn* 31 (10) (2018) 3201–3208.
- [8] De-Ming Han, Xiao-Juan Liu, Shu-Hui Lv, Hong-Ping Li, Jian Meng, Élastique propriétés de la pérovskite cubique BaRuO₃ à partir des calculs des premiers principes, *Physica B* 405 (15) (2010) 3117-3119.
- [9] M.B. Saddique, M. Rashid, A. Afzal, S.M. Ramay, F. Aziz, A. Mahmood, Sol état optoélectronique et réponse thermoélectrique du XSnO₃ cubique (X = Ba, Sr) composés, *Curr. Appl Phys.* 17 (2017) 1079-1086.
- [10] Z. Ali, I. Khan, I. Ahmad, M.S. Khan, S.J. Asadabadi, Études théoriques de la pérovskites paramagnétiques MTaO₃ (M = Ca, Sr et Ba), *Mater. Chem. Phys.* 162 (2015) 308-315.
- [11] Chunlan Ma, Ling Ye, Zhongqin Yang, Structures électroniques de la pérovskite BaTbO₃ étudié par la méthode LSDA + U, *J. Phys. : Condens. Matière* 17 (50) (2005) 7963–7969.
- [12] Y. Benaissa Cherif, A. Labdelli, A. Boukortt, H. Abbassa, D. Aimouch, Roland Hayn, Échange Becke-Johnson (mBJ) modifié enquête potentielle sur les propriétés optoélectroniques de XThO₃(X = Sa, Sr et Ba) 08 (01) (2019) 1850029.
- [13] Ghulam Mustafa, Najm ul Aarifeen, Ahmad Afaq, Muhammad Asif, Electronic and propriétés magnétiques de BaUO₃ par fonction modifiée de Becke-Johnson (mBJ), *Mod. Phys. Lett. B* 32 (15) (2018) 1850164.
- [14] D. Cherrad, D. Maouche, M. Reffas, A. Benamrani, Structurel, élastique, électronique et propriétés optiques des pérovskites cubiques CaXO₃ (X=Hf et Sn), *Solid State Commun.* 150 (2010) 350-355.
- [15] Xiang Wu, Yuhui Dong, Shan Qin, Mamatimin Abbas, Ziyu Wu, Premiers principes étude de la transition de phase induite par la pression dans CaTiO₃, *Solid State Commun.* 136 (7) (2005) 416-420.
- [16] Z.F. Hou, Calculs ab initio du module d'élasticité et des structures électroniques de cubique, *Physica B* 403 (17) (2008) 2624-2628.
- [17] Z. Ali, Iftikhar Ahmad, B. Amin, M. Maqbool, G. Murtaza, I. Khan, M.J. Akhtar, F. Ghaffor, Études théoriques des propriétés structurales et magnétiques du cube pérovskites PrCoO₃ et NdCoO₃, *Physica B* 406 (20) (2011) 3800-3804.

- [18] M. Rezaiguia, W. Benstaali, A. Abbad, S. Bentata, B. Bouhafs, GGA + U étude de propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites cubiques Pr(Fe/Cr)O₃, *J. Supercond. Nov Magn.* 30 (9) (2017) 2581-2590.
- [19] B. Bouadjemi, S. Bentata, A. Abbad, W. Benstaali, B. Bouhafs, Semi-métallique ferromagnétisme dans la pérovskite PrMnO₃ à partir des calculs des premiers principes, *Solid State Commun.* 168 (2013) 6-10.
- [20] B. Sabir, G. Murtaza, Q. Mahmood, R. Ahmad, K.C. Bhamu, Premiers principes études sur les propriétés électroniques, magnétiques et thermoélectriques des terres rares à base de pérovskites PrYO₃ (Y=Cr, V), *Curr. Appl. Phys.* 17 (11) (2017) 1539-1546.
- [21] R.I. Shein, V.L. Kozhevnikov, A.L. Ivanovskii, Calculs des premiers principes de la propriétés élastiques et électroniques des pérovskites cubiques SrMO₃ (M=Ti, V, Zr et Nb) en comparaison avec SrSnO₃, *Solid State Sci.* 10 (2) (2008) 217-225.
- [22] S.A. Dar, V. Srivastava, Royaume-Uni Sakalle, A. Rashid, G. Pagare, Premiers principes enquête sur la structure électronique, magnétique, mécanique et thermodynamique propriétés de l'oxyde de pérovskite SrPuO₃, *Mater. Rés. Express* 5 (2018) 026106.
- [23] Y. Benaïssa Cherif, M. Rouaighia, A. Zaoui, A. Boukortt, Optoélectronique, élastique et propriétés thermiques de SrThO₃ de type pérovskite cubique, *Acta Phys. Pol. A* 131 (3) (2017) 406-414.
- [24] L.M. Feng, L.Q. Jiang, M. Zhu, Formability of ABO₃ cubic perovskites, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 967e974.
- [25] C. Li, K.C.K. Soh, P. Wu, Formability of ABO₃ perovskites, *J. Alloys Compd.* 372 (2004) 40e48.
- [26] K.Y. Tsui, N. Onishi, R.F. Berger, Tolerance factors revisited: geometrically designing the ideal environment for perovskite dopants, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 23293e23298.
- [27] X.C. Liu, R. Hong, C. Tian, Tolerance factor and the stability discussion of ABO₃-type ilmenite, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 20 (2009) 323e327.
- [28] W. Li, E. Ionescu, R. Riedel, A. Gurlo, Can we predict the formability of perovskite oxynitrides from tolerance and octahedral factors? *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 12239e12245.
- [29] A. Kumar, A.S. Verma, S.R. Bhardwaj, Prediction of formability in perovskite type oxides, *Open Appl. Phys. J.* 1 (2008) 11e19.
- [30] Joseph R. Nowers, Scott R. Broderick, Krishna Rajan, Balaji Narasimhan, Combinatorial methods and informatics provide insight into physical properties and structure relationships during IPN formation, *Macromol. Rapid Commun.* 28 (8) (2007) 972-976.

- [31] Changwon Suh, Krishna Rajan, Combinatorial design of semiconductor chemistry for bandgap engineering: “virtual” combinatorial experimentation, *Appl. Surf. Sci.* 223 (1-3) (2004) 148–158.
- [32] Simone C. Sieg, Changwon Suh, Timm Schmidt, Michael Stukowski, Krishna Rajan, Wilhelm F. Maier, Principal component analysis of catalytic functions in the composition space of heterogeneous catalysts, *QSAR Comb. Sci.* 26 (4) (2007) 528–535.
- [33] Changwon Suh, Krishna Rajan, Virtual screening and QSAR formulations for crystal chemistry, *QSAR Comb. Sci.* 24 (1) (2005) 114–119.
- [34] H. Zenasni, H. Aourag, S.R. Broderick, K. Rajan, Electronic structure prediction via data-mining the empirical pseudopotential method: electronic structure prediction via data-mining the empirical pseudopotential method, *phys. stat. sol. (b)* 247 (1) (2010) 115–121.
- [35] H. Aourag, A. Guittom, Mining the bulk positron lifetime: Mining the bulk positron lifetime, *Phys. Stat. Sol. (b)* 246 (2) (2009) 392–396.
- [36] H. Aourag, F. Saidi, S. Broderick, K. Rajan, Designing superlattices ultra hard coatings: datamining approach, *J. Comp. Theo Nano* 6 (4) (2009) 828–833.
- [37] Scott R. Broderick, Hafid Aourag, Krishna Rajan, Data mining density of states spectra for crystal structure classification: an inverse problem approach: Data Mining Density of States Spectra, *Statistical Anal. Data Mining* 1 (6) (2009) 353–360.
- [38] Scott R. Broderick, Hafid Aourag, Krishna Rajan, Data mining of Ti–Al semiempirical parameters for developing reduced order models, *Physica B* 406 (11) (2011) 2055–2060.
- [39] Scott R. Broderick, Hafid Aourag, Krishna Rajan, Classification of oxide compounds through data-mining density of states spectra: classification of oxide compounds, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (9) (2011) 2974–2980.
- [40] Changwon Suh, Arun Rajagopalan, Xiang Li, Krishna Rajan, The application of Principal Component Analysis to materials science data, *Data Sci. J.* 1 (2002) 19–26.
- [41] Cui-E Hu, Zhao-Yi Zeng, Chun-Yang Kong, Yu-Ting Cui, Lin Zhang, 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.
- [42] Chonghe Li, Kitty Chi Kwan Soh, Ping Wu, Formability of ABO₃ perovskites, *J. Alloy. Compd.* 372 (1-2) (2004) 40–48.
- [43] Nada T. Mahmoud^a, Ahmad A. Mousa^b, Jamil M. Khalifeh^a, Étude des premiers principes des propriétés thermoélectriques et mécaniques de la pérovskite semi-conductrice VScO₃ pour l'énergie durable et renouvelable (2020).

- [44] D.Oudrane^a, H.Bouafia, B.Sahli^b, B.Abidri^a, D.Rached^a, Informations computationnelles sur la prédiction des propriétés structurelles, mécaniques, électroniques, magnétiques et optiques de la pérovskite cubique EuAlO_3 à l'aide de la méthode FP-LAPW (2020).
- [45] I.Bourachid, M.Caid, O.Cheref, D.Rached, H.Heireche, B.Abidri, H.Rached, N.Benkhetto, Aperçu des propriétés structurelles, électroniques, mécaniques et optiques de la pérovskite au bromure de plomb inorganique APbBr_3 ($A = \text{Li, Na, K, Rb et Cs}$) (2020).
- [46] G.Murtaza, M.Imran, Sondage des propriétés structurelles, électroniques, mécaniques et optiques des pérovskites d'oxyde de tantale ATaO_3 ($A = \text{Rb, Fr}$) pour des applications optoélectroniques : recherches de premiers principes (2020).
- [47] Sajad Ahmad, Ramesh Sharma, Abhishek Kr Mishra, Stabilité des phonons, résultats de la structure électronique, propriétés mécaniques et thermodynamiques des oxydes de pérovskite RbSbO_3 et CsSbO_3 : étude ab initio (2019).
- [48] Rongjian Sa, Yingcong Wei, Wenying Zha, Diwen Liu, Une étude de premier principe des propriétés structurales, mécaniques, électroniques et optiques de la double pérovskite ordonnée à lacunes Cs_2TeX_6 ($X = \text{Cl, Br, I}$) (2020).
- [49] Gokhan Surucu, Abdullah Candan, Ayşenur Gencer, Mehmet Isik, Etude de premier principe pour les propriétés de stockage d'hydrogène des hydrures de type pérovskite NaXH_3 ($X = \text{Mn, Fe, Co}$) (2019).

Conclusion

Générale

Pour Conclure, nous présentons les principales motivations de notre travail. Actuellement, la conception et la prédiction de nouveaux matériaux assistés par ordinateur sont devenus de plus en plus nécessaires vu les progrès rapides dans la technologie à tous les niveaux. Dans notre travail nous nous sommes intéressés à la conception de nouveaux composés pérovskites en étudiant la formabilité et stabilité de ces derniers ainsi que leurs propriétés mécaniques. Ces matériaux sont connus comme matériaux présentant à la fois une bonne résistance mécanique et une grande dureté et rigidité. Ils sont de fait très utilisés dans des multiples domaines.

L'approche d'informatique de matériaux n'est pas seulement utilisée pour interpréter les observations expérimentales qui existaient, mais elle pourrait être utilisée pour la conception de nouveaux matériaux pérovskites qui n'ont pas été étudiés expérimentalement.

Dans la première partie, nous avons étudié la stabilité et formabilité de ces matériaux pérovskites oxydes. Nous avons démontré dans ce travail, le rôle précieux de l'ensemble des techniques multivariées couplées à quelques règles empiriques et qui peuvent donner un aperçu intéressant des facteurs de formabilités des structures pérovskites. Nous avons dérivé une nouvelle relation empirique entre les rayons ioniques et le paramètre du réseau, et qui peut être généralisée sur l'ensemble de tous les composés pérovskites.

Dans la deuxième partie nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés mécaniques des pérovskites oxydes pour prédire des matériaux de grande dureté et rigidité. Pour cela, nous avons construit une base de données de 30 pérovskites oxydes basée sur des données récoltées de la littérature et d'autres obtenues à partir de nos calculs *ab initio*. Ensuite, nous avons envisagé l'alternative de réduire ce nombre de données et les analyser en utilisant les deux techniques du Data Mining, l'analyse en composante principale (ACP) et la régression PLS.

Le principal objectif était de prédire les meilleures pérovskites oxydes dures et rigides avec une ductilité appréciable. Nous avons démontré clairement qu'à partir d'une simple observation visuelle des graphes PCA, des positions des différents pérovskites, on peut conclure que les composés PbFeO_3 , KnbO_3 , SnPbO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , possèdent de grandes valeurs de B/G et notamment B/G . Ainsi ces matériaux sont durs et ductiles à la fois. Dans ce cas nous pouvons penser qu'ils servent pour de bonnes applications dans l'industrie. Cependant, nos résultats confirment que les composés pérovskites présentent des propriétés mécaniques très intéressantes.

Le calcul avec ces nouvelles approches démontre comment l'informatique peut être employée pour utiliser l'information afin de déterminer ce qui est nécessaire et utile, et employer alors cette connaissance pour la conception de nouveaux matériaux.

Abstract

The family of perovskite compounds with general formula ABX_3 has attracted a great deal of interest. They exhibit a variety of physical properties that have been found exciting in both academic and technological aspects. We present in this work a strategy for predicting new oxide perovskites. This work has demonstrated the valuable role of throughout multivariate techniques coupled with some empirical rules may give some interesting insights of perovskite-structured ionic conductors. We have derived a new empirical relation between the ionic radii and the lattice constant, we have also shown that the combinations of geometrical descriptors are appropriate to a specific search space and the application context. Thus, we have demonstrated in this paper that on the basis of datamining techniques and on the available knowledge whether experimental or theoretical on perovskite compounds, it is possible to predict new one with interesting properties without any further experiments or calculations.

Key words: Oxide perovskites, Principal component analysis, Partial least square method, Formability , stability.

Résumé

La famille des composés pérovskites de formule générale ABX_3 a suscité un grand intérêt. Ils présentent une variété de propriétés physiques qui se sont révélées passionnantes dans les aspects académiques et technologiques. Nous présentons dans ce travail une stratégie de prédiction de nouvelles pérovskites oxydes. Ce travail a démontré le rôle précieux de l'ensemble des techniques multivariées couplées à certaines règles empiriques et qui peuvent donner des indications intéressantes sur la stabilité et formabilité de structures pérovskites. Nous avons pu prédire à l'aide du modèle PLS une nouvelle relation empirique entre les rayons ioniques et le paramètre du réseau, nous avons également montré que les combinaisons de descripteurs géométriques sont appropriées à un espace de recherche spécifique et au contexte d'application. Ainsi, nous avons démontré dans cet article que sur la base des techniques de datamining et en se basant sur des connaissances disponibles qu'elles soient expérimentales ou théoriques sur les composés pérovskites, il est possible d'en prédire de nouveaux avec des propriétés intéressantes sans aucune autre expérience ou calcul.

Mots clés: Pérovskites oxydes, Analyse en composantes principales, Méthode des moindres carrés partiels, Formabilité, stabilité.

ملخص

جذبت عائلة مركبات البيروفسكايت (pérovskites) ذات الصيغة العامة ABX_3 قَدْرًا كَبِيرًا من الاهتمام. وهذا لما تتميز به من الخصائص الفيزيائية المتنوعة والتي تعتبر مثيرة من جميع الجوانب الأكاديمية والتكنولوجية. نقدم في هذا العمل إستراتيجية للتنبؤ بمركبات أكسيد البيروفسكايت جديدة. أظهر هذا العمل الدور القِيم لجميع التقنيات متعددة المتغيرات إلى جانب بعض القواعد التجريبية التي قد تعطي بعض الأفكار المثيرة للاهتمام من أجل دراسة استقرار وإمكانية تشكيل مركبات البيروفسكايت. لقد استنتجنا علاقة تجريبية جديدة بين نصف القطر الأيوني 'r' (rayon ionique وثابت الشبكة) 'a' (réseau du paramètre) بالاعتماد على تقنية PLS، كما أظهرنا أن مجموعات الخصائص الهندسية مناسبة لمساحة بحث محددة وفي سياق مجال التطبيق. وبالتالي، فقد أوضحنا في هذا البحث أنه على أساس تقنيات Datamining وعلى المكتسبات المعرفية المتاحة سواء كانت تجريبية أو نظرية على مركبات البيروفسكايت، من الممكن توقع خصائص جديدة مثيرة للاهتمام دون أي تجارب أو حسابات أخرى. الكلمات الأساسية: أكسيد البيروفسكايت، تحليل المكون الرئيسي، طريقة المربع الجزئي الصغرى، القابلية للتشكيل، الاستقرار.