



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

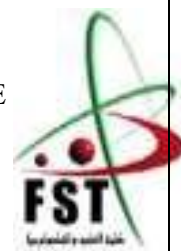
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GÉNIE ÉLECTRIQUE

LABORATOIRE DE TECHNOLOGIES ET PROPRIÉTÉS DES SOLIDES



## THÈSE

Présenté pour obtenir le

**DIPLÔME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> CYCLE**

En

Spécialité : **Électronique** Option : **Micro-électronique**

Par

**Mlle. AKHAM Amel**

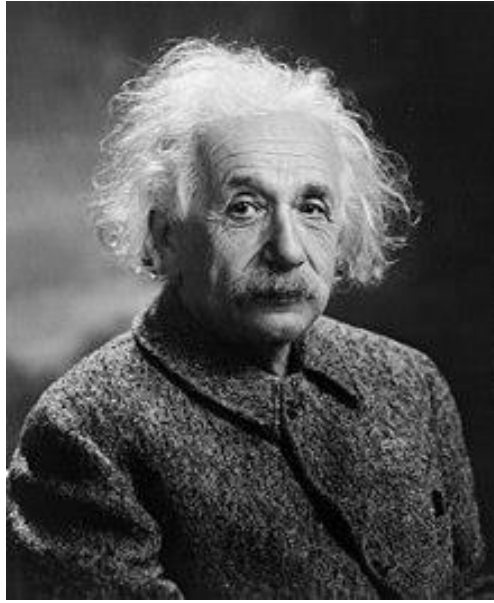
**Intitulée :**

**Matériaux doubles pérovskites  $A_2BB'X_6$  aux propriétés Thermoélectriques efficaces et utiles pour la protection de l'environnement et à l'essor des énergies renouvelables : étude ab-initio**

### Devant le jury composé de :

<b>Président:</b>	Mr. BENSTAALI Wissam	Pr. Université de Mostaganem
<b>Examineur:</b>	Mr. ABBAR Bousif	Pr. Université de Sidi Bel Abbes
<b>Examineur:</b>	Mr. BOUHAFS Bachir	Pr. Université de Sidi Bel Abbes
<b>Examineur:</b>	Mr. MESKINE Said	Pr. Université de Mostaganem
<b>Rapporteur:</b>	Mr. BOUADJEMI Bouabdellah	Pr. Université de Mostaganem
<b>Co-Rapporteur:</b>	Mr. HOUARI Mohammed	Dr. Université de Relizane
<b>Membre Invité :</b>	Mr. BENTATA Samir	Pr. Université de Mostaganem

**ANNEE UNIVERSITAIRE : 2024 / 2025**



Albert Einstein (1879-1955)

« L'intelligence n'est pas la capacité de  
Stocker des informations, mais de savoir  
où les trouver »

## Résumé

Dans cette recherche, nous avons examiné les caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques des doubles pérovskites de composition  $A_2BB'O_6$ , en particulier  $Ba_2BMoO_6$  où B peut être soit Sm, soit Eu pour la 1<sup>ère</sup> partie et  $A_2LiOsO_6$  où A=Sr,Ba ou Ca pour la 2<sup>ème</sup>. Le logiciel Wien2k a été employé pour appliquer la méthode FP-LAPW (ondes planes augmentées linéarisées), qui est fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Trois méthodes distinctes — PBE-GGA, GGA+U et mBJ+GGA — ont été mises en œuvre pour aborder le potentiel d'échange et de corrélation. Les données indiquent que les composés  $Ba_2SmMoO_6$ ,  $Ba_2EuMoO_6$ ,  $Sr_2LiOsO_6$ ,  $Ba_2LiOsO_6$  et  $Ca_2LiOsO_6$  présentent une phase de ferromagnétisme (FM). Concernant les caractéristiques électroniques, nos études démontrent que chacun des composés analysés possède une nature demi-métallique, avec un taux de polarisation du spin  $P = 100\%$  au contour de Fermi.

Pour le composé  $Ba_2EuMoO_6$ , il existe un écart d'énergie direct, tandis que pour le composé  $Ba_2SmMoO_6$ , il s'agit d'un écart indirect. Concernant les propriétés magnétiques, le moment magnétique global est essentiellement attribuable aux moments magnétiques des terres rares Sm et Eu. Concernant les caractéristiques optiques, nos estimations relatives à la fonction diélectrique, à l'absorption, à la réflectivité et à la conductivité optique démontrent que ces oxydes doubles pérovskites présentent un potentiel pour des applications technologiques.

**Mots Clés :**  $A_2BB'X_6$ , Wien2k, Energies renouvelables, Propriétés thermoélectriques et DFT

### **Abstract**

In this study, we examined the structural, electronic, magnetic, optical, and thermoelectric properties of double perovskites with the stoichiometric composition  $A_2BB'O_6$ ;  $Ba_2BMoO_6$ , where B is either Sm or Eu for the 1st part and  $A_2LiOsO_6$  where  $A=Sr, Ba$  or  $Ca$  for the 2<sup>nd</sup> one. Based on the theory of the function of density (DFT), we employed the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW), implemented in the Wien2k software. Three approaches—PBE-GGA, GGA+U, and mBJ+GGA—have been used to address the possibility of correlation and exchange. The information we have gathered shows that the compounds  $Ba_2SmMoO_6$  and  $Ba_2EuMoO_6$ ,  $Sr_2LiOsO_6$ ,  $Ba_2LiOsO_6$  and  $Ca_2LiOsO_6$  remain in the ferromagnetic (FM) phase. Regarding the electronic properties, our findings show that all of the compounds under analysis have a half-metallic character, with spin  $P=100\%$  polarization at the Fermi level. The compound  $Ba_2EuMoO_6$  exhibits a direct energy difference, while the compound  $Ba_2SmMoO_6$  exhibits an indirect energy difference. Regarding magnetic properties, the rare earth elements Sm and Eu are primarily responsible for the global magnetic moment. Regarding optical properties, our calculations pertaining to dielectric function, absorption, reflectivity, and optical conductivity show that these double perovskites have potential for technological applications.

**Keywords: Wien2k,  $A_2BB'X_6$ , renewable energy, thermoelectric properties, and DFT**

## المخلص

في هذه الدراسة، قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والبصرية

؛  $A_2BB'O_6$  والحرارية للأكاسيد المزدوجة مع التركيب الكيميائي الستويكي

، (DFT) بناءً على نظرية دالة الكثافة. Eu أو Sm هو إما B ، حيث  $Ba_2BMoO_6$

استخدمنا طريقة الأمواج المستوية المعززة

للجزء الثاني Ca أو Ba أو Sr حيث  $A_2LiOsO_6$  للجزء الأول و (FP-LAPW)

— تم استخدام ثلاث طرق Wien2k ، التي تم تنفيذها في برنامج

لمعالجة إمكانية الترابط والتبادل — mBJ+GGA و GGA+U و PBE-GGA

. تظهر المعلومات التي جمعناها أن المركبات

$Ba_2SmMoO_6$  و  $Ba_2EuMoO_6$ ,  $Sr_2LiOsO_6$ ,  $Ba_2LiOsO_6$ ,  $Ca_2LiOsO_6$

(FM) تبقى في المرحلة المغناطيسية الحديدية

فيما يتعلق بالخصائص الإلكترونية .

، تظهر نتائجنا أن جميع المركبات تحت التحليل تتمتع بخصائص شبه معدنية

عند مستوى فيرمي  $P=100\%$  ، مع استقطاب سبيني

فرق طاقة مباشر  $Ba_2EuMoO_6$  . يعرض المركب

فرق طاقة غير مباشر  $Ba_2SmMoO_6$  ، بينما يعرض المركب

. فيما يتعلق بالخصائص المغناطيسية، تعد العناصر الأرضية النادرة

مسؤولة بشكل أساسي عن العزم المغناطيسي العالمي Eu و Sm

. فيما يتعلق بالخصائص البصرية

، تظهر حساباتنا المتعلقة بدالة العزل والامتصاص والانعكاس والتوصيلية البصرية

أن هذه الأكاسيد المزدوجة تتمتع بإمكانية كبيرة للتطبيقات التكنولوجية

## الكلمات المفتاحية

DFT ، الطاقة المتجددة، الخصائص الحرارية، و  $A_2BB'O_6$  ، Wien2k :

# **REMERCIEMENTS**

Le travail présenté dans ce mémoire a été accompli au Laboratoire de Technologies et Propriétés des Solides (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie à Mostaganem, sous la direction de Monsieur **BOUADJEMI Bouabdellah**.

C'est avec une immense reconnaissance que je dédie ces quelques mots à mon directeur de thèse, monsieur **BOUADJEMI Bouabdellah**. Au cours de ces quatre années, il m'a guidé et soutenu tout en offrant des conseils éclairés sur le sujet de ma thèse. Sa disponibilité constante, son assistance et sa compétence ont été d'une grande aide et un soutien important dans la rédaction de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à monsieur **HOUARI Mohammed**, mon co-directeur de thèse, pour tout ce qu'il m'a enseigné tout au long de mon travail. J'ai apprécié ses grandes compétences scientifiques, sa disponibilité et sa gentillesse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury de cette thèse : Monsieur BENSTAALI Wissam qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse, ainsi qu'aux Professeurs ABBAR Bousif, BOUHAFS Bachir et MESKINE Said pour avoir consenti à évaluer mes travaux de recherche.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers les enseignants qui m'ont accompagné durant cette période : Pr Samir BENTATA, Dr S. HAID, Dr M. MATOUGUI, Dr T. LANTRI et Pr Z. AZIZ pour leur indispensable soutien technique et scientifique ainsi que pour les échanges enrichissants qui m'ont grandement aidé à maîtriser le code Wien2k.*

*Mes derniers remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail, chacune à sa manière. En particulier, K. HAMOU, N. AFFANE, S. HADJOUJJA, A. LAHOUALI dit YAHYAOUI.*

Enfin, je n'oublierai jamais l'ensemble du personnel de notre laboratoire LTPS pour leur indéfectible soutien et l'esprit d'équipe qui les caractérise. C'est un privilège d'avoir eu l'opportunité de progresser au sein d'une équipe pluridisciplinaire dotée de compétences solides et affichant un sens du soutien indéfectible.

UN GRAND MERCI à chacun d'entre vous...  
AKHAM Amel

## **Dédicace**

*Avec mes sentiments les plus profonds je dédie ce modeste travail :*

*À mes parents, pour l'éducation précieuse qu'ils m'ont donnée, en y consacrant tous leurs efforts et en faisant tant de sacrifices. Pour m'avoir transmis le sens du devoir dès mon plus jeune âge. C'est à vous que je dois le mérite et la fierté d'être la personne que je suis aujourd'hui.*

*À mon frère Omar et mes sœurs Hana et Sarah, recevez l'expression de ma profonde gratitude qui, aussi immense soit-elle, ne pourra jamais égaler la confiance que vous m'avez accordée.*

*À toute ma famille grande et petite.*

*À tous ceux qui me sont chers et occupent une place précieuse dans ma vie, particulièrement à A. BAYA et aux KASRI Wafaa, HADJOUJJA SARA et AFFANE Montaha.*

*Ce travail est également dédié à celles et ceux qui ont su éveiller en moi le goût de la recherche, et qui m'ont accompagné avec bienveillance tout au long de mon parcours.*

*Merci à tous.*

*AKHAM Amel*

# Table des matières

Résumé	III
Remerciement	VI
Dédicace	VII
Table de matières	VIII
INTRODUCTION GENERALE.....	1

## CHAPITRE I: GÉNÉRALITÉS SUR LES PÉROVSKITES

I.1 Introduction :.....	6
I.2 Présentation des pérovskites : .....	7
I.2.1 Description de la structure cristalline .....	7
I.2.2 Type de structure pérovskite .....	8
I.2.3 Critères de stabilité d'une structure pérovskite : .....	9
I.2.3.1 Facteur de tolérance :.....	9
I.2.3.2 Ionicté des liaisons : .....	11
I.2.3.3 Coordination en fonction du rayon ionique.....	11
I.2.3.4 Le rapport $V_A / V_B$ .....	11
I.3 Les matériaux pérovskites à base d'oxygène .....	12
I.4 Généralités sur le magnétisme: .....	12
I.4.1 L'origine de magnétisme : .....	12
I.4.2 Les différents types de magnétisme :.....	12
I.4.2.1 Le Diamagnétisme :.....	12
I.4.2.2 Le Paramagnétisme: .....	13
I.4.2.3 Le Ferromagnétisme :.....	13
I.4.2.4 Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme .....	14
I.5 Méthode de synthèse des pérovskites .....	16
I.5.1 Synthèse par voie solide (céramique) .....	16
Les paramètres influençant la réaction .....	18
Les avantages et inconvénients :.....	18
I.5.2 La méthode de Molten Salt (Sel fondu) MSS .....	18
I.6. Défauts dans la structure pérovskite.....	21
I.6.1 Description des défauts .....	21

I.6.2 Description des défauts dans les cristaux .....	21
I.6.3 Défauts Ponctuels .....	21
I.7. Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications .....	22
I.8 Conclusion : .....	23

## **CHAPITRE II: METHODES DE CALCUL ET FORMALISMES**

II.1. Introduction .....	25
II.1.1 Equation de Schrödinger d'un cristal .....	25
II.1.2 Mise en œuvre des approximations .....	26
II.1.2.1 Approximation de Born–Oppenheimer .....	26
II.1.2.2 Approximation Hartree- Fock.....	27
II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité ( DFT ).....	28
II.2.1 Aperçu historique .....	28
II.2.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	28
II.2.3 Les théorèmes de Hohenberg et de Kohn .....	29
II.2.4 Équations de Kohn-Sham .....	30
II .2.5 Traitement de terme d'échange et corrélation .....	31
II.3 Les approximations utilisées dans la DFT .....	32
II.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) .....	32
II.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	32
II.3.3 L'approximation DFT + U (L(S) DA +U et GGA+U).....	33
II.3.4 L'approximation du potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ) .....	34
II.4. La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW) .....	35
II.4.1 Introduction.....	35
II.4.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	35
II.4.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) .....	37
II.4.4 Amélioration de la méthode FP-LAPW :.....	38
II.4.5 Fenêtres énergétiques multiples .....	38
II.5 Le code WIEN2k.....	39

# CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction .....	45
III.2 Partie 1 : Etude des propriétés physiques des composés double pérovskites $Ba_2BMoO_6$ (B= Sm, Eu) .....	45
III.2.1 Présentation des pérovskites étudiées .....	45
III.2.2 Détails de calcul .....	46
III.2.3 Les propriétés structurales .....	47
III.2.3.1 Facteur de tolérance et énergie de formation .....	48
III.2.3.2 Détermination des paramètres d'équilibres et stabilité magnétique : .....	49
III.2.4 Propriétés électroniques : .....	51
III.2.4.1 Structures de bande d'énergie : .....	51
III.2.4.2 Densités d'états : .....	54
III.2.5 Propriétés magnétiques : .....	56
III.2.6 Propriétés optiques .....	57
III.2.6.1 La fonction diélectrique ( $\epsilon$ ) : .....	58
III.2.6.2 Coefficient d'absorption ( $\alpha$ ): .....	60
III.2.6.3 La conductivité optique ( $\sigma$ ) : .....	60
III.2.6.4 La Réflectivité $R(\omega)$ : .....	61
III.2.6.5 L'indice de réfraction : .....	62
III.2.7 Propriétés Thermoélectriques: .....	64
III.2.7.1 Coefficient de Seebeck : .....	65
III.2.7.2 La conductivité électrique : .....	67
III.2.7.3 La conductivité thermique électronique : .....	68
III.2.7.4 Le facteur de mérite ZT : .....	70
III.2.8 Conclusion: .....	Error! Bookmark not defined.
III.3 Partie 2: Etude des propriétés physiques des composés double pérovskite $A_2LiOsO_6$ .....	73
III.3.1 Détails de calcul .....	73
III.3.2. Propriétés structurales et stabilité .....	74
III.3.2.1 facteur de tolérance et énergie de formation .....	74
III.3.3 Propriétés électroniques : .....	78
III.3.3.1 Structure de bande : .....	78
III.3.3.2 Densité d'états : .....	82
III.3.4 Propriétés Elastiques : .....	86

<b>III.3.5 Propriétés Thermoélectriques :</b> .....	<b>88</b>
<b>III.3.5.1 L'effet Seebeck :</b> .....	<b>88</b>
<b>III.3.5.2 Conductivité électrique :</b> .....	<b>90</b>
<b>III.3.5.3 Conductivité Thermique :</b> .....	<b>91</b>
<b>III.3.5.4 Facteur de mérite :</b> .....	<b>93</b>
<b>III.3.6 Conclusion :</b> .....	<b>95</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>98</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>101</b>

# **INTRODUCTION**

## **GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Devant la croissance de la demande en énergie à l'échelle mondiale, les scientifiques concentrent leurs recherches sur le développement de nouveaux matériaux pour garantir une fourniture d'énergie durable et respectueuse de l'environnement. Dans ce contexte, les pérovskites simples et complexes se sont révélées être une catégorie de matériaux prometteurs pour le stockage et la transformation d'énergie dans ce secteur.

Le terme pérovskite a été employé pour la première fois par le minéralogiste allemand Gustav Rose [1] en 1839, afin de décrire le titanate de calcium dont la formule est  $\text{CaTiO}_3$ . L'option de ce nom a été choisie pour honorer le minéralogiste russe L. A. Péroovski (1792-1858). Ce terme a ensuite été élargi pour faire référence à tous les oxydes ayant la formule générale  $\text{ABO}_3$ , qui possèdent la même structure que  $\text{CaTiO}_3$ . Depuis cette époque, les oxydes pérovskites ont été largement analysés, grâce à la multitude de caractéristiques que ces matériaux exhibent. Par exemple, on peut citer la ferroélectricité [2-4], la piézoélectricité [5, 6], le caractère diélectrique [7, 8] et la semi-métallicité [9-11].

Certaines doubles pérovskites (DPs) ayant pour formule  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  (avec A étant un métal alcalino-terreux ou terre rare ; et B, B' représentant des métaux de transition ou terres rares) démontrent des caractéristiques de semi-métaux. En d'autres termes, elles se comportent comme des métaux dans un canal de spin électronique tout en ayant une nature semi-conductrice dans l'autre. C'est notamment le cas du  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [12, 13], du  $\text{Ba}_2\text{HoReO}_6$  [14] et du  $\text{Ba}_2\text{ErReO}_6$  [15].

Les caractéristiques physiques fascinantes de ces composés peuvent être attribuées à de légères modifications de leur composition chimique. Par conséquent, en fonction de la sélection des cations A, B et B', on peut obtenir une large gamme de propriétés électriques et magnétiques, telles que la conductivité métallique, la semi-conductivité, la multiferroïcité, le ferromagnétisme (FM), le ferrimagnétisme (FIM), l'antiferromagnétisme (AFM) et la magnétorésistance colossale [16-22]. Cette variété ouvre la voie pour une multitude d'applications potentielles, telles que les réfrigérateurs magnétiques. Les matériaux peuvent être appliqués à divers domaines tels que les résonateurs diélectriques, les oscillateurs à tension contrôlée, les filtres duplex utilisés dans les téléphones portables et les systèmes de communication opérant dans la bande des micro-ondes (300 MHz à 30 GHz) [23], ainsi que les dispositifs magnéto-optiques [24].

Les progrès rapides en informatique permettent de prédire plus facilement de nouveaux matériaux ou alliages aux propriétés importantes. Les techniques de premiers principes, également appelées « ab-initio » (qui signifie du tout début), figurent parmi les méthodes de

## INTRODUCTION GENERALE

modélisation et de simulation les plus reconnues pour l'étude des matériaux à l'échelle atomique. Cela permet d'extraire une vaste gamme d'informations sur la source microscopique des propriétés des matériaux, y compris la ferroélectricité et l'anti-ferroélectricité. Les techniques de simulation numérique offrent un accès simplifié, facile, rapide et extrêmement efficace à la compréhension des systèmes physiques. Par ailleurs, ces techniques bénéficient de mises à jour régulières qui s'ajustent à la vitesse et à la capacité de stockage des ordinateurs. Toutes s'appuient sur la théorie de la fonctionnelle de densité, connue sous l'acronyme « DFT ». L'approche à ondes planes linéarisées augmentées à potentiel total (FP-LAPW) est l'une des techniques les plus efficaces et très précises pour effectuer des calculs sur la structure électronique de la matière condensée, qu'elle soit dans un état fondamental, de transition ou dans un état excité. Le code WIEN2k fait partie des programmes régulièrement mis à jour et qui s'ajustent à la vitesse et à la capacité de mémoire des ordinateurs, afin de rester en phase avec l'évolution de la recherche scientifique contemporaine. Cette thèse a pour but d'étudier, de manière théorique et à l'aide de méthodes ab-initio, les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques, élastiques et thermoélectriques des composés  $Ba_2BMoO_6$  (avec  $B=Sm$  ou  $Eu$ ) et  $A_2LiOsO_6$  (où  $A=Sr, Ba$  ou  $Ca$ ). Nous avons employé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), qui est intégrée dans le logiciel WIEN2k. Le potentiel d'échange-corrélation est géré grâce à l'approximation GGA-PBE du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof et GGA+U, U symbolisant le coefficient d'Hubbard. Ce modèle intègre les effets d'écran produits par les électrons des couches internes des atomes ayant des orbitales d et f partiellement remplies, ce qui entraîne une diminution de la portée des interactions effectives entre les électrons. Nous avons aussi mis en œuvre la correction Becke-Johnson modifiée par Tran et Blaha (TB-mBJ) sur l'approximation GGA, afin d'aligner au maximum nos résultats avec ceux du gap expérimental.

Après une introduction générale, ce mémoire suit la structure suivante :

Dans le premier chapitre, nous exposerons quelques notions générales concernant les matériaux pérovskites (une présentation, la description de la structure cristalline, les types de cette dernière, ...etc.). Nous passerons également en revue quelques critères de stabilité de la structure pérovskite ; nous explorerons les matériaux pérovskites à base d'oxygène. Nous allons ensuite démontrer brièvement les méthodes de synthèse des pérovskites et les défauts,

## INTRODUCTION GENERALE

avant d'examiner diverses applications dérivant des caractéristiques de ces composés dans les technologies récentes.

Le deuxième chapitre se consacre à l'exposition du cadre théorique qui a constitué la base de ce travail. Ainsi, le texte présente une explication des concepts fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en mettant l'accent sur l'importance de la composante d'échange-corrélation qui influence considérablement la précision des résultats obtenus. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) sera également expliquée en détail, tout comme une présentation concise du programme Wien2k qui a été utilisé.

Le dernier chapitre se focalise sur l'exposition des résultats tirés de l'étude des différentes caractéristiques des doubles pérovskites. Deux sections composent ce chapitre : Dans la première, nous dévoilons les résultats relatifs au composé  $\text{Ba}_2\text{BMoO}_6$  (B= Sm, Eu), alors que dans la seconde, nous mettons en avant ceux liés au composé  $\text{A}_2\text{LiOsO}_6$  (A = Sr, Ba et Ca).

En dernier, pour conclure, ce travail s'achève par un récapitulatif global qui fait le point sur les résultats majeurs obtenus et leurs interprétations physiques associées. Nous allons aussi suggérer certaines orientations qui pourraient faire l'objet de recherches futures.

## INTRODUCTION GENERALE

# Chapitre I :

# Généralités sur

# les Pérovskites

## I.1 Introduction :

Les matériaux à structure pérovskite ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique depuis de nombreuses années. En effet, grâce à leur grande diversité de compositions chimiques, les structures pérovskite possèdent une variété étendue de caractéristiques physico-chimiques. En fonction de la composition des cations dans la structure, celle-ci s'éloigne de la symétrie cubique idéale en déformant la maille. Les structures pérovskites, grâce à leurs diverses compositions chimiques et à leurs symétries structurales, sont des matériaux polyvalents excellents, utilisés dans des domaines aussi divers que l'automobile, l'aérospatial, la domotique ou les mémoires... [25]

En 1839, le minéralogiste allemand Gustave Rose a découvert le titanate de calcium de formule  $\text{CaTiO}_3$  sous le nom de pérovskite et l'a baptisé en l'honneur d'un minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Von Perovski (1792-1856). [26]

Les doubles pérovskites à base de métaux de transition sont de nature demi-métallique (HM : half metallic). Ces éléments sont métalliques dans une direction de spin et sont isolants dans l'autre sens de rotation du spin. [27]

Actuellement, de nombreuses études sont menées sur les pérovskites à cause de leur intérêt pour leur comportement structurel cristallin. De plus, elles offrent une multitude de propriétés électroniques, électromécaniques et conductrices intéressantes, qui sont à la base de nombreuses applications concrètes et potentielles. [28]

Pour cette raison et afin aussi de donner des généralités sur les pérovskites, on va aborder dans ce chapitre une **présentation des pérovskites (description de la structure cristalline, type de structure pérovskite, critères de stabilité d'une structure pérovskite...), les matériaux pérovskites à base d'oxygène, le magnétisme et ses différents types, les méthodes de synthèse des pérovskites, les défauts dans la structure pérovskite et les domaines d'applications de ce type de matériaux.**



**Figure I.1** Pérovskite Titane de calcium ( $\text{CaTiO}_3$ )

## **I.2 Présentation des pérovskites :**

La formule générale des pérovskites idéales est  $\text{ABX}_3$ , avec A étant souvent un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B un métal de transition 3d, 4d ou 5d et X un anion, généralement  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  ou un halogène. Il existe une grande variété de composés réalisables grâce aux multiples possibilités de couple cation A – cation B, et en fonction de leur nature, on peut observer diverses propriétés intéressantes telles que des propriétés diélectriques, électriques, magnétiques, optiques, catalytiques et supraconductrices, etc. L'intérêt des chercheurs pour ce genre de structure a commencé il y a une vingtaine d'années [28].

### **I.2.1 Description de la structure cristalline**

On définit la structure pérovskite comme cubique à faces centrées, faisant partie du groupe spatial  $\text{Pm}\bar{3}\text{-m}$  (#221), avec un paramètre de réseau  $a_0$  d'environ 4 Å. Les atomes A occupent les sommets du cube dans cette structure cristalline, entourés de 12 anions disposés en formes cubiques et octaédriques. Au centre du cube se trouve l'atome B, entouré de six anions disposés en octaèdre. En outre, un atome d'oxygène est présent sur une face du cube, entouré de deux cations B et de quatre cations A. Cette structure comporte une cellule unitaire pérovskite composée de 5 atomes, dont un atome cation A et un atome cation B, ainsi que

trois atomes d'oxygène. Cela donne naissance à un système compact où les atomes peuvent occuper jusqu'à 74 % de l'espace dans une cellule unitaire cubique à faces centrées. La figure I.2 illustre la structure de base des oxydes de pérovskite de type  $ABX_3$ . A (0.0.0), B (0.5, 0.5, 0.5),  $X_1$  (0.5, 0.5, 0),  $X_2$  (0.5, 0, 0.5) et  $X_3$  (0, 0.5, 0.5) sont les positions des atomes A, B et X, et le groupe spatial associé à cette structure est  $N^{\circ}221$  [29].

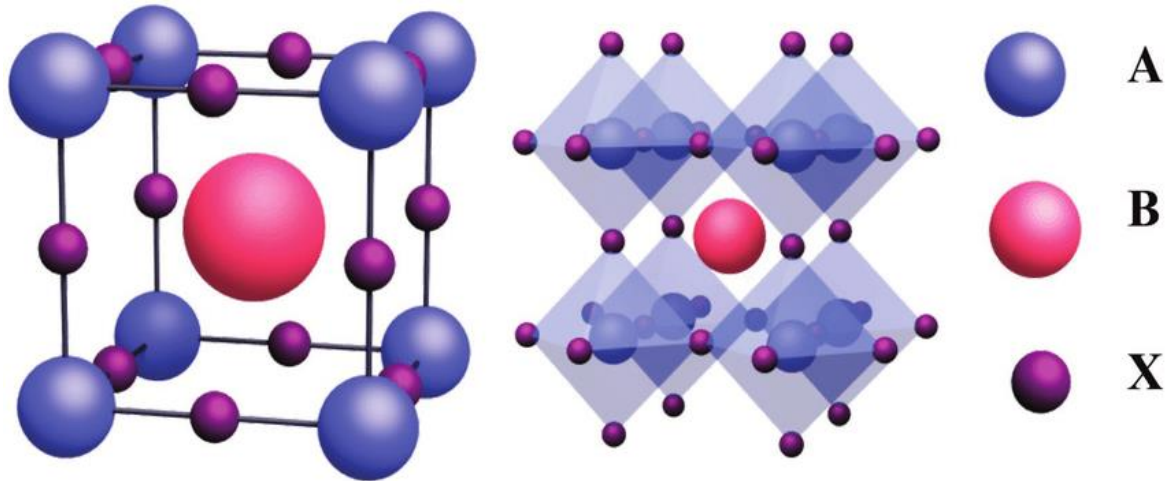


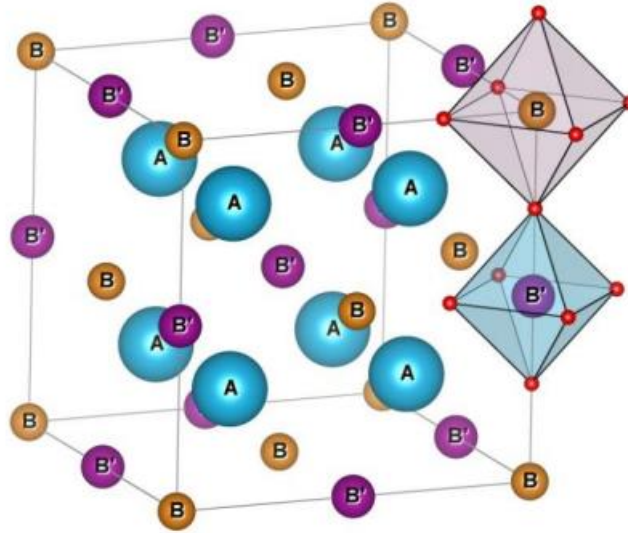
Figure I.2. La structure pérovskite  $ABX_3$  cubique.

### I.2.2 Type de structure pérovskite

La structure pérovskite se double également grâce à une structure présente dans certains matériaux et alliages de compositions sous la forme  $A_2BB'X_6$ , connue sous le nom de doubles pérovskites. Il s'agit de la fusion de deux matériaux présentant des structures pérovskites  $ABX_3$  et  $AB'X_3$  dans cette structure. La structure ordonnée de la double pérovskite est illustrée dans la figure 3. Un octaèdre d'anions X entoure chaque atome B et B'.

Dans le même temps, six atomes B entourent chaque atome B' et vice-versa. Lors de l'organisation de ses atomes dans le cube, les cations A sont situés au centre, les cations B aux sommets et les anions B' sont situés aux milieux des arêtes du cube. Les pérovskites doubles sont également classées en deux sous-familles : la première comprend les composés ordonnés sur le site B de formule  $A_2BB'O_6$ . Les théoriciens et les expérimentateurs sont très familiarisés avec cette famille, y compris  $Sr_2LiOsO_6$ ,  $Pr_2NiRuO_6$  et  $Er_2NiRuO_6$ , entre autres. Les composés ordonnés sur le site A de formule  $AA'B_2O_6$  sont présents dans la deuxième. Il est possible de combiner des matériaux présentant des A et des B différents afin de créer une

structure de type  $AA'BB'O_6$  où les atomes A et A' sont organisés dans une structure cubique, tout comme les atomes B et B'. Prenons l'exemple du  $SrLaNiOsO_6$  et du  $BaLaNiOsO_6$  : ces deux matériaux ont été synthétisés et caractérisés par Hai L. Feng et all en 2016 [28].



**Figure I.3** Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B

### I.2.3 Critères de stabilité d'une structure pérovskite

La symétrie cubique de la structure pérovskite  $ABX_3$  prototype étudiée peut être réduite en fonction du type de cations A et B impliqués. Effectivement, la stabilité de la pérovskite idéale est influencée par des paramètres tels que les rayons ioniques des cations et des anions, l'ionicité des liaisons et la différence d'électronégativité entre les cations et les anions.

#### I.2.3.1 Facteur de tolérance

La structure pérovskite est flexible et peut être utilisée dans de nombreuses applications, et la relation entre les longueurs des sous-réseaux A-X et B-X joue un rôle crucial dans la détermination des caractéristiques de ces matériaux. La diversité des atomes sélectionnés sur les sites A et B nous donne la possibilité de créer de nombreuses combinaisons, mais il convient de noter que toutes ces combinaisons ne favorisent pas la structure pérovskite.

Lorsque les atomes se touchent dans la structure pérovskite idéale, la distance B-X est de  $a/2$ , tandis que la distance A-X est de  $\sqrt{2} (a/2)$  (a est le paramètre de la cellule unitaire cubique).

La relation entre les rayons ioniques est la suivante :

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

Cependant, cette égalité n'est pas strictement respectée dans les composés pérovskite, car il a été observé que la structure de la pérovskite cubique, avec ses variantes légèrement déformées, était encore présente dans les composés  $ABX_3$  même lorsque cette relation n'est pas strictement respectée. Comme un indicateur d'éloignement de l'idéalité, Goldschmidt [30] a introduit un facteur de tolérance appelé « t », qui est défini comme une mesure de la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes. Ce facteur permet également d'obtenir une idée de la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons des ions A, B et X [31]. Le facteur est défini comme suit :

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

Les cations A (en coordinance 12), B (en coordinance 6) et  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$  ou un halogène sont respectivement représentés par  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$ . Cela est valable pour les rayons ioniques empiriques à température ambiante [32]. La valeur de « t » est calculée en utilisant les rayons ioniques, qui ont été empiriquement déterminés et illustrés dans les tables de **Shanon** et **Prewitt** [33].

La structure cristalline cubique de type pérovskite est maintenue lorsque « t » approche de 1. Si la valeur « t » se situe dans une plage de  $0,75 < t < 1,06$ , le matériau maintient une structure pérovskite [34]. Les structures cristallines possibles sont répertoriées dans le tableau I.1, en fonction de la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt.

**Tableau I.1** Evolution de la structure cristalline par la variation du facteur de tolérance

Valeur du Facteur de tolérance de Goldschmidt	Type de structure	0.75<t<1.06 Pérovskite
0.75<t<0.96	Distorsion orthorhombique	
0.96<t<0.99	Distorsion rhomboédrique	
0.99<t<1.06 ou t=1	Structure cubique	
t>1.06	Distorsion hexagonale	

### I.2.3.2 Ionicité des liaisons

On peut évaluer la stabilité thermique des structures pérovskites  $ABX_3$  en se basant sur l'ionicité des liaisons anion-cation ou l'ionicité moyenne de la structure. L'équation I.3 permet de mesurer cette ionicité en se basant sur la disparité d'électronégativité sur l'échelle de **Pauling** [35]. Une valeur  $\bar{\chi}$  supérieure suggère un composé qui présente une stabilité thermique accrue :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad \text{I.3}$$

Où  $\chi_{A-X}$  et  $\chi_{B-X}$  représentent les différences d'électronégativité entre les cations A, B et l'atome X.

Pour les doubles pérovskites, la relation I.4 s'écrit comme suit :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B/B'-X}}{2} \quad \text{I.4}$$

### I.2.3.3 Coordination en fonction du rayon ionique

Pour la structure pérovskite  $ABX_3$ , divers éléments du tableau périodique de Mendeleïev peuvent prendre les positions A et B. Cependant, ce qui compte le moins, c'est que  $A^{m+}$  correspond à un cation d'un métal alcalino-terreux ou d'un groupe de métal de transition, tandis que  $B^{n+}$  doit correspondre à un cation de ce dernier, un groupe de métaux provenant des terres rares, des métaux. On peut aussi estimer la stabilité structurelle des pérovskites en se basant sur la coordination des cations A et B. Pour conserver la coordination de 6, le rayon ionique du cation B doit être d'au moins 0,51 Å dans ce contexte. En outre, il est nécessaire que le rayon ionique soit d'au moins 0,9 Å afin que le cation (A) conserve une coordination de 12 [36]

### I.2.3.4 Le rapport $V_A / V_B$

Le rapport  $V_A/V_B$  est un indicateur précieux qui permet d'évaluer le niveau de distorsion dans la structure pérovskite. Plus il est faible, plus la distorsion est grande. Ce rapport est précisément de 5 [37]. Par exemple, on pourrait mentionner le cas du  $SrTiO_3$  qui présente une structure très similaire à celle idéale avec  $\alpha = 3.905$  Å,  $t = 1.009$  et  $V_A/V_B=4.9998$  [38]

### **I.3 Les matériaux pérovskites à base d'oxygène**

La croûte de la Terre renferme différents types de pérovskites, et environ 90 % des éléments métalliques de la table périodique peuvent être présents sous forme de pérovskites, ce qui pourrait répondre à la demande pour des matériaux abondants et abordables. Les éléments métalliques de transition maintiennent parfaitement la position B dans les pérovskites en raison de leur configuration électronique spéciale et de leur polyvalence. Les métaux de transition à cet endroit peuvent également ajuster la structure des pérovskites et proposer des sites redox-actifs pour faciliter la catalyse. L'électronégativité des pérovskites basées sur des métaux de transition permet d'augmenter la covalence métal-oxygène, ce qui renforce encore l'activité catalytique.

### **I.4 Généralités sur le magnétisme**

#### **I.4.1 L'origine de magnétisme :**

L'interaction entre les électrons en mouvement autour du noyau de la matière est à l'origine du magnétisme des matériaux. Les électrons qui tournent autour du noyau créent un champ magnétique en tant que charges mobiles. De ce fait, le mouvement orbital et le spin des électrons engendrent un dipôle magnétique, qui se caractérise par un moment magnétique. Un champ magnétique externe peut avoir une influence sur ce moment magnétique.

#### **I.4.2 Les différents types de magnétisme :**

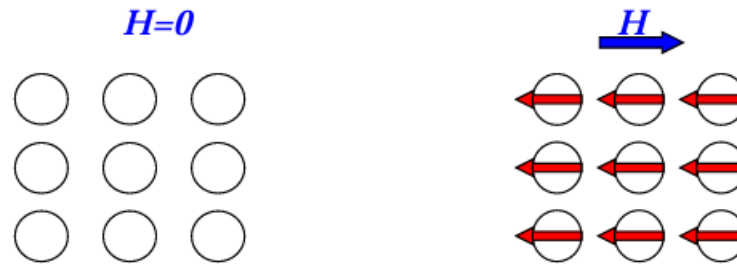
Les principaux types de comportements magnétiques, sont les suivants :

- Diamagnétisme
- Paramagnétisme
- Antiferromagnétisme
- Ferromagnétisme
- Ferrimagnétisme

##### **I.4.2.1 Le Diamagnétisme :**

Dans les substances diamagnétiques, les atomes n'ont pas de moment magnétique propre. D'après la perspective semi-classique, l'application d'un champ magnétique extérieur à ces matériaux entraîne une modification du mouvement orbital des électrons. Cela conduit donc à

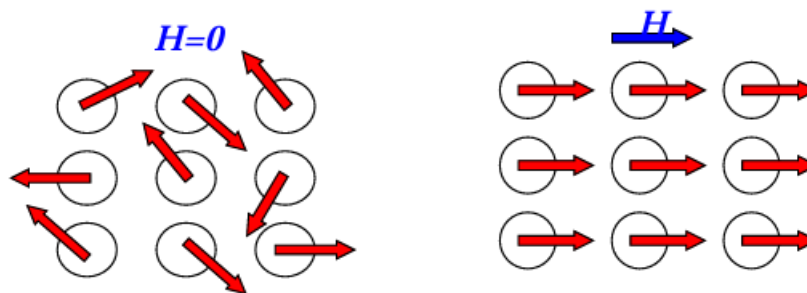
une polarisation magnétique et une aimantation faible qui s'opposent au champ externe (voir Figure I.4). Les matériaux diamagnétiques possèdent une susceptibilité magnétique négative, indépendante de la température. Le diamagnétisme, bien que de faible magnitude et souvent considéré comme insignifiant en comparaison à d'autres phénomènes magnétiques, existe dans tous les matériaux.



**Figure I.4** Arrangement des moments magnétiques dans un corps diamagnétisme [39]

#### I.4.2.2 Le Paramagnétisme

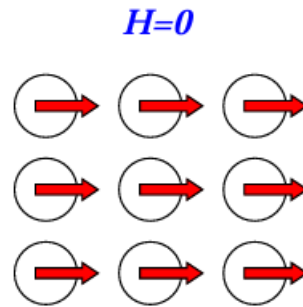
Le paramagnétisme est un phénomène d'aimantation qui se produit lorsqu'on passe d'un état chaotique à un état structuré. Imaginons un environnement renfermant N atomes par unité de volume (fig. I.5), chaque atome possédant un moment magnétique  $\mu$ . En l'absence de champ directeur pour orienter les moments, ceux-ci seront disposés aléatoirement (dans la direction de l'attraction facile) et leur résultante sera nulle. En revanche, si un champ magnétique est introduit dans le milieu, il aura tendance à aligner les moments de manière parallèle à sa direction. Cette tendance est équilibrée par l'agitation thermique qui dissipe l'orientation des moments. Le moment résultant des N atomes dépend donc du ratio  $H/T$ , où H est le champ magnétique et T la température en Kelvin.



**Figure I.5** Arrangement des moments magnétiques dans un corps paramagnétisme [39]

#### I.4.2.3 Le Ferromagnétisme

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques des atomes adjacents sont orientés de façon parallèle (fig. I.6).



**Figure I.6** Arrangement des moments magnétiques dans un corps ferromagnétique [39]

Cet ajustement des moments est attribué à la présence d'une interaction interne nommée champ d'échange ou champ moléculaire. On peut assimiler ce champ d'échange à une induction magnétique ( $B_E$ ). Il est capable d'atteindre une intensité de  $10^3$  Tesla. Dans le cadre de l'approximation du champ moyen, chaque atome magnétique est donc exposé à un champ qui est proportionnel à l'aimantation.

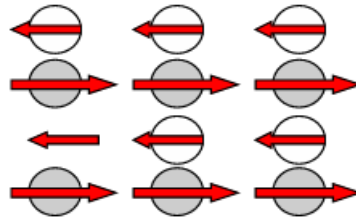
$$B_E \rightarrow = \lambda \cdot M \quad \text{I.5}$$

Ici,  $\lambda$  est une constante qui ne dépend pas de la température, et l'aimantation  $M$  est, par définition, le moment magnétique divisé par le volume. Ainsi, selon (I.5), chaque spin est soumis à l'aimantation moyenne générée par l'ensemble des autres spins. En réalité, il ne peut être influencé que par ses voisins immédiats.

#### I.4.2.4 Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme

##### I.4.2.4.1 Le Ferrimagnétisme

Un matériau ferrimagnétique, par définition, est un matériau qui contient deux sous-réseaux avec des aimantations différentes (fig. I.7) à l'intérieur d'un domaine. Les spins des atomes de deux sous-réseaux voisins sont opposés. Il se peut donc que le moment résultant soit positif, négatif ou nul.



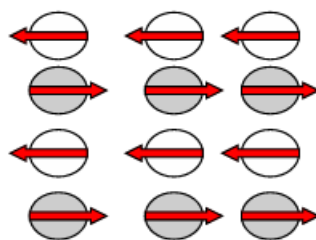
**Figure I.7** Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétisme [39]

La détermination du parallélisme ou de l'antiparallélisme des moments de spin repose sur la condition d'énergie d'échange minimale, en fonction de la valeur de l'intégrale d'échange. Tout ce qui a été précédemment dit concernant le ferromagnétisme s'applique également à l'étude des matériaux ferrimagnétiques [40, 41, 42].

#### I.4.2.4.2 L'Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme représente une caractéristique de certains environnements magnétiques. Les électrons qui sont à l'origine du magnétisme ne contribuent pas à la conduction électronique. On peut aussi noter un état semblable à l'antiferromagnétisme en présence d'électrons mobiles.

Dans un environnement antiferromagnétique, les interactions d'échange entre les spins électroniques localisés ont tendance à orienter les spins voisins immédiats dans une direction similaire, mais avec des orientations opposées (fig. I.8). Un grand nombre d'halogénures et d'oxydes de métaux de transition présentent des propriétés antiferromagnétiques.



**Figure I.8** Réseau de spin d'un matériau antiferromagnétisme [39]

On trouve aussi des solides organiques ayant des propriétés antiferromagnétiques.

À la différence du ferromagnétisme, l'état de base d'un système antiferromagnétique est influencé par sa dimensionnalité, le spin total des moments magnétiques électroniques et la présence de frustration géométrique [43].

## I.5 Méthode de synthèse des pérovskites

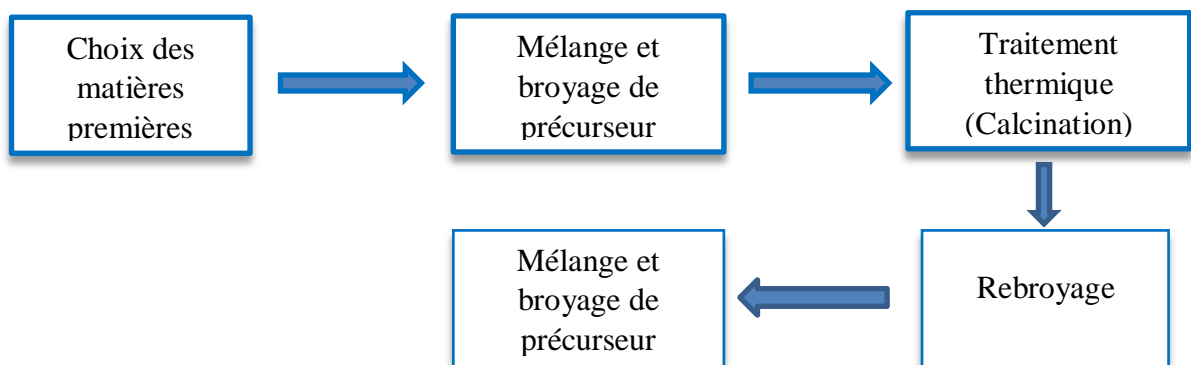
Diverses méthodes de préparation des oxydes mixtes sont disponibles en chimie du solide. Il existe deux voies principales : la préparation par réaction à la voie solide et la préparation par voie humide, qui incluent différentes techniques.

### I.5.1 Synthèse par voie solide (céramique)

La méthode céramique, également appelée réaction à l'état solide, est la méthode la plus facile et la plus courante pour préparer les solides. La méthode repose sur la réaction thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme de poudres solides non volatiles qui sont mélangées de manière étroite [44, 45]. En réalité, cette approche implique de mélanger plusieurs oxydes solides dans un milieu alcoolique en utilisant un broyeur à une température inférieure à leurs températures de fusion, de manière à ce que la réaction se déroule à l'état solide. La réaction de ce type se produit initialement à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par la diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle.

Ensuite, l'obtention d'un mélange homogène avec des particules de petite taille permettra de rendre la réaction plus rapide. Par la suite, la poudre est soumise à différents traitements thermiques jusqu'à ce qu'elle devienne une phase pure.

Les différentes étapes de cette méthode sont présentées sur l'organigramme ci-dessous :



**Organigramme I.1 :** Les différentes étapes de fabrication à l'aide de la technique céramique.

**a) Matières Premières :**

Ces matières comprennent des oxydes, des carbonates, des nitrates, etc. La description d'une poudre idéale est celle de grains de petite taille (environ 1  $\mu\text{m}$ ), de forme régulière, très étroitement répartis. On surveille la pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts. Avec les matières premières de base sous forme de poudres, le principal souci réside dans la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux qui reflètent la réactivité du matériau à l'égard des autres avec lesquels il est confronté. L'histoire thermique du matériau joue donc un rôle crucial [46].

**b) Mélange et broyage de précurseur :**

L'objectif de cette phase est d'assurer une distribution homogène des précurseurs. Généralement, les poudres sont pesées en fonction des quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction, puis assemblées dans un milieu acétonique.

Les particules fines sont obtenues grâce au broyage, ce qui encourage la réaction par diffusion solide/solide. L'acétone est sélectionnée en raison de son faible point d'évaporation, ce qui facilite le séchage, et de sa non-réaction avec aucun produit du mixage [47].

**c) Calcination :**

Le traitement thermique réalisé à cette étape vise à transformer un mélange de poudres en un matériau avec une composition et une structure cristalline parfaitement définies [45].

C'est dans un four programmable que cette opération est réalisée, ce qui permet d'ajuster les principaux paramètres de traitement tels que la vitesse de croissance de la température (le pas) et la durée du palier thermique. Pendant cette étape, on observe la génération de dioxyde de carbone ou de dioxygène, ainsi que peut-être de vapeur d'eau.

**d) Rebroyage**

Une fois le traitement thermique terminé, la poudre est retournée dans un mortier afin de séparer les agglomérats [48, 49], de rendre la poudre homogène, qui n'a généralement pas réagi de façon homogène lors de la calcination (chamottage), et de réduire la taille des particules pour obtenir une plus grande réactivité [50]. Ce processus de broyage est effectué dans les mêmes conditions que le premier broyage.

**e) Frittage**

Le but de ce traitement thermique est de finaliser la formation de la phase cristalline et de favoriser la densification de la céramique. On effectue cette opération en chauffant le

matériau à une température élevée, mais inférieure à la température de fusion des composés d'expédition. Les liaisons entre les grains sont renforcées, ce qui entraîne une consolidation et une réduction du volume [51].

### **Les paramètres influençant la réaction**

- La température et la durée de réaction doivent être adaptées et prendre en considération la vitesse de réaction afin de produire des produits purs.
- La structure granulaire (dimensions, répartition, forme et surface spécifique des grains) : l'uniformité de la poudre facilite les interactions entre les particules et prévient la formation de phases parasites enrichies par l'espèce la plus réactive.
- Il est essentiel de prendre en compte la nature et les proportions des matières premières afin d'obtenir les produits souhaités. Les diagrammes de phases sont utilisés pour anticiper les réactions [52].

### **Les avantages et inconvénients**

- Devant une utilisation très courante, cette méthode simple comporte néanmoins plusieurs inconvénients [53, 54].
  - Les réactions à l'état solide ont une vitesse faible, qui varie en fonction du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
  - L'utilisation de températures élevées requiert une énergie considérable.
  - La composition du produit final obtenu présente une inégalité, avec une composition moyenne différente de celle souhaitée.
- Cette méthode présente l'avantage d'être assez simple et rapide à mettre en pratique, car elle ne requiert aucune préparation préalable des précurseurs. Cette technique est couramment employée dans le secteur industriel et dans les laboratoires.

### **I.5.2 La méthode de Molten Salt (Sel fondu) MSS**

La méthode MSS est une technique assez simple pour produire des poudres de céramique, où un sel fondu sert de milieu réactionnel pour la dissolution et la précipitation de réactifs. La synthèse de sels fondus (MSS) utilise principalement des sels inorganiques fondus en

tant que milieu réactionnel liquide, ce qui permet d'accélérer les vitesses de réaction et d'isoler virtuellement les réactifs et les produits de l'air. Ainsi, cette approche est particulièrement appréciée pour la préparation de matériaux oxydables sans l'utilisation d'air et à une température basse [55]. Selon la nature des sels, la température de travail de cette méthode varie de 100 à plus de 1000 °C, ce qui permet d'accéder à différents matériaux.

### a) La fonction du sel employé

On a employé les sels fondus comme additifs afin d'accroître les taux de réactions à l'état solide pendant une période prolongée. Les sels représentent une petite quantité, habituellement quelques pour cent du poids total. Le sel est un solvant [56] qui sert à :

- Accroître la vitesse cinétique de la réaction en augmentant la surface de contact entre les réactifs et leur mobilité, tout en réduisant la température de génération.
- Augmenter l'homogénéité du réactif.
- Évaluer la taille et la forme des cristaux.
- Élever le degré d'agglomération.

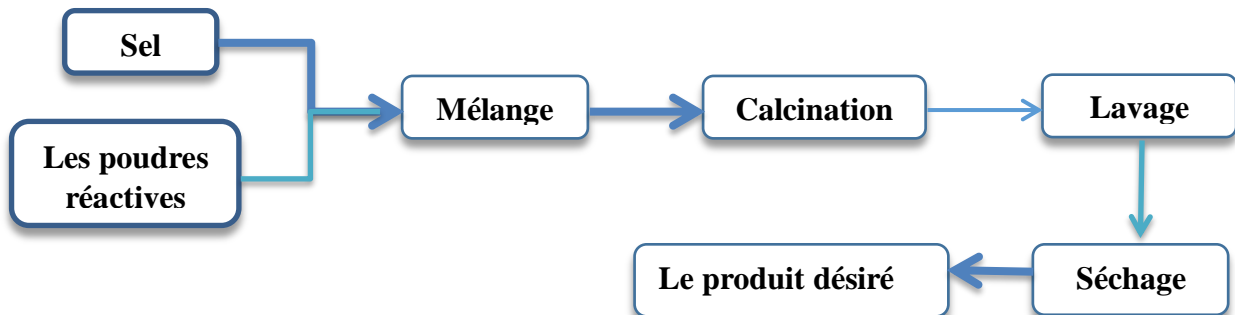
Les sels couramment employés dans la technique de molten salt sont les chlorures et les sulfates. La température de formation du liquide est réduite dans plusieurs cas par des mélanges eutectiques de sels. Les températures de fusion de NaCl et de KCl sont de 801 °C et de 770 °C, tandis que celles de 0,5 NaCl – 0,5 KCl (composition eutectique) sont de 650 °C (composition eutectique). Par exemple, le sel le plus couramment utilisé parmi les sulfates est 0,635 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0,365 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, car il a une température de fusion basse, de 594 °C, tandis que celui de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a une température de fusion de 823 °C [57].

### b) Le déroulement de la méthode

En général, on produit une poudre à partir de réactifs (oxyde ou carbonate) en suivant la méthode suivante:

Les réactifs et le sel sont mélangés à une température supérieure à la température de fusion du sel. Lorsqu'il est chauffé, le sel se sépare et les particules de produit se créent. On peut réguler les propriétés de la poudre de produit en choisissant la température et la

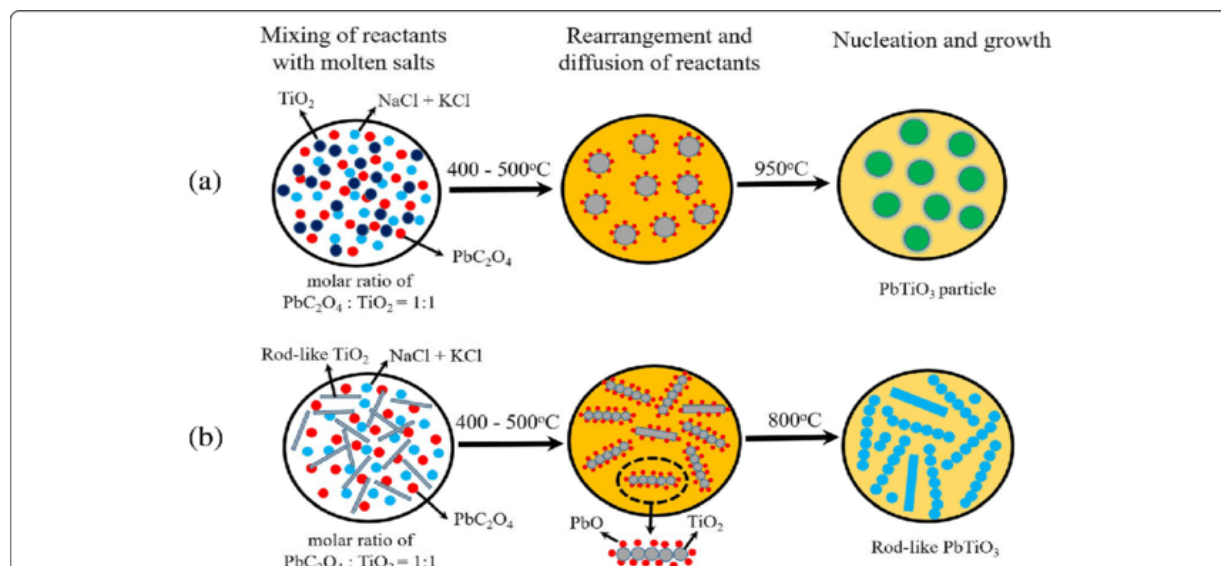
durée de chauffage. Par la suite, la masse réagissant est réfrigérée à température ambiante puis nettoyée avec un solvant adéquat (principalement de l'eau) afin de retirer le sel. On obtient le produit final après avoir séché [56,57].



**Organigramme I.2** Procédure de la technique Molten Salt

**c) Formation de particules de produit**

Les particules de produit (par exemple,  $\text{PbTiO}_3$ , Fig. I. 8) sont créées en deux étapes distinctes, à savoir la réaction et la croissance des particules. Lors de la réaction, les particules de réactifs (comme le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ ) se décomposent dans le sel fondu et des particules de produit se forment. L'étape de croissance des particules débute lorsque toutes les particules de réactif sont consommées. Les particules solides et le sel fondu sont présents dans le système. La figure I. 8 présente ces étapes.



**Figure I.8** Les étapes de formation des particules du produit par MSS (ex.  $\text{PbTiO}_3$ )

### **d) Les avantages**

En comparant avec d'autres techniques de synthèse, le MSS offre de nombreux bénéfices. Malgré son manque de renommée dans la communauté des nanosciences et des nanotechnologies, ses atouts sont sa simplicité, sa fiabilité, son évolutivité, sa généralisabilité, son respect de l'environnement et son rapport coût-efficacité. De plus, c'est la méthode la plus économique pour obtenir des poudres cristallines monophasiques purifiées chimiquement à des températures plus basses et souvent dans des temps de réaction globalement plus courts, avec peu d'impuretés résiduelles par rapport à la réaction traditionnelle à l'état solide [58]. Ceci offre la possibilité de réduire la température de réaction et le temps de réaction, tout en régulant la morphologie et la taille des particules [59].

## **I.6. Défauts dans la structure pérovskite**

### **I.6.1 Description des défauts**

La présence de défauts dans les matériaux pérovskites peut être causée par une pénurie de cation dans les sites de A ou de B, ainsi que par une insuffisance et/ou un excès d'oxygène. Avant d'approfondir ce point, il sera essentiel d'avoir une vision globale des défauts ponctuels présents dans les cristaux [60].

### **I.6.2 Description des défauts dans les cristaux**

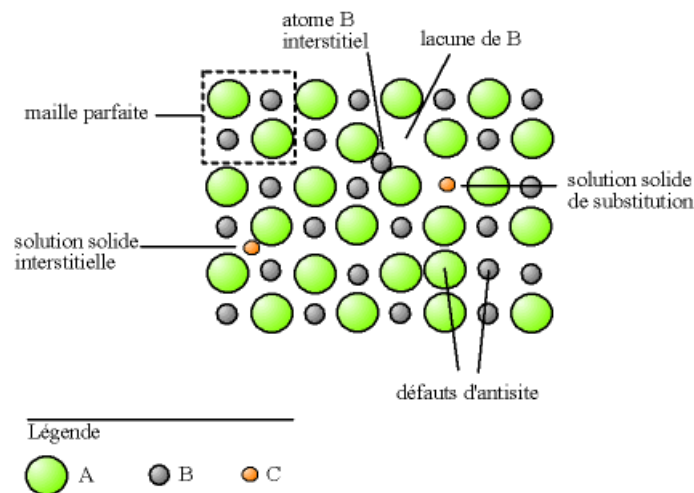
Dans le domaine de la cristallographie, les défauts ponctuels sont des anomalies dans l'organisation des cristaux qui ne touchent que des nœuds isolés.

### **I.6.3 Défauts ponctuels**

Pour un cristal ordonné AB, on peut identifier différents types de défauts qui sont illustrés dans la figure I. 9

- **Lacune** : une lacune (vacancy) ; c'est l'absence d'un atome. Par exemple, une lacune cationique a donc une charge négative dans le cristal.
- **Interstitial** : la présence d'un atome du réseau entre les atomes. La présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau se nomme solution solide interstitielle.
- **Substitution** : la présence d'un atome étranger à la place d'un atome du réseau se nomme solution solide de substitution.

- **Défaut de charge électrique** : un site du cristal présente une charge négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron), que les autres sites du même type.
- **Défauts d'anti-site** : si le cristal est un cristal ordonné, c'est-à-dire formé de plusieurs types d'atomes avec une alternance chimique stricte, alors il peut y avoir des défauts d'anti-site, c'est -à- dire des atomes qui se trouvent bien à un nœud du réseau mais qui rompent la régularité chimique.



**Figure I.9** Les différents types de défauts ponctuels

### I.7. Propriétés des matériaux pérovskites et leurs applications

Les pérovskites sont un trésor inestimable pour la science des matériaux. La structure cristalline spécifique de ces matériaux céramiques leur confère une grande diversité de propriétés électroniques et magnétiques, dont on peut citer quelques-unes :

- **Supraconductivité** : les pérovskites sont des substances supraconductrices à haute température. Ces composants sont employés dans les condensateurs, les dispositifs à micro-ondes et l'électronique ultra-rapide.
- **Piézoélectricité** : la pression mécanique ou la chaleur sont converties en électricité grâce à ces pérovskites, qui sont employées dans les microphones, les circuits d'allumage et les capteurs sous-marins.

- **Catalyseurs** : ces substances accélèrent les réactions chimiques qui servent de cathode dans les piles à combustible.
- **Magnétorésistance** : la résistance électrique des pérovskites change brusquement lorsqu'elles sont exposées à un champ magnétique. Elles sont employées dans les bandes magnétiques et les disques.
- **Ferroélectricité** : la caractéristique d'un matériau ayant une polarisation électrique à l'état naturel. Cette polarisation peut être inversée en utilisant un champ électrique externe tel que le BaTiO<sub>3</sub> et le PZT.
- **Pyroélectricité** : sont utilisés essentiellement pour les détecteurs thermiques.

Les applications de ces matériaux extrêmement prometteurs sont de plus en plus fréquentes dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques ou les piles à combustible. Les pérovskites offrent des utilisations presque universelles, car il est envisageable de modifier leurs propriétés dans des limites très étendues. C'est pourquoi on les désigne également sous le nom de caméléons chimiques [61].

### I.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons entamé une présentation des composés de type double pérovskite, suivie d'une description de leur structure. Nous avons ensuite abordé différents types de structures et les critères influençant leur stabilité. Par la suite, nous avons exploré les matériaux pérovskites à base d'oxygène. Nous avons également discuté de l'origine du magnétisme et des divers comportements magnétiques, tels que le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme. Enfin, nous avons présenté quelques approches expérimentales pour la synthèse des pérovskites, en évoquant leurs avantages et inconvénients, avant de conclure par une présentation des propriétés et des applications des composés pérovskites.

**Chapitre II :**  
**MÉTHODES DE**  
**CALCULS ET**  
**FORMALISMES**

# Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

## II.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), basée sur les célèbres théorèmes de Hohenberg et Kohn [62], est une approche efficace pour trouver des solutions à l'équation fondamentale décrivant le comportement quantique des atomes et des molécules. Elle fournit une base solide pour développer des stratégies informatiques permettant d'obtenir des informations sur l'énergétique, les structures et les propriétés des atomes et des molécules. L'histoire de la DFT remonte aux travaux de Thomas [63], de Fermi [64], de Dirac [65] et de Von Weizsäcker à la fin des années 1920 et dans les années 1930 sur le gaz d'électrons libres. La méthode Xa de Slater dans les années 1950 utilisait une fonction simple d'échange-corrélation approximative à un paramètre [66, 67]. Après la formulation des théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964, la DFT est devenue une théorie. La DFT est désormais appelée « DFT computationnelle » et est documentée dans la littérature, notamment dans des livres, des articles de synthèse et des numéros spéciaux de revues internationales.

Ce chapitre abordera brièvement les fondamentaux de la DFT. Les différents degrés d'approximation utilisés dans sa mise en œuvre seront ensuite discutés en détail. Enfin, nous fournirons un bref aperçu des outils de calcul utilisés dans cette étude, tels que Wien2K.

### II.1.1 Equation de Schrödinger d'un cristal

L'équation de Schrödinger est une équation qui représente un solide (noyaux plus électrons) dans un système quantique. Le point de départ pour étudier les propriétés des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de Schrödinger [68]. Pour un système à N électrons et M noyaux, l'équation de Schrödinger, indépendante du temps (stationnaire), s'écrit sous la forme :

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

Dans cette équation, E est l'énergie totale du système,  $\hat{H}$  est l'Hamiltonien et  $\Psi$  est la fonction d'onde. L'Hamiltonien total du système, comme le montre l'équation II.2, contient plusieurs termes : les énergies cinétiques des électrons  $T_e$  et des noyaux  $T_N$  et les énergies potentielles représentant les interactions coulombiennes répulsives entre les électrons  $V_{ee}$  et les noyaux  $V_{NN}$  et les interactions attractives entre électrons et noyaux  $V_{Ne}$ .

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{NN} + V_{Ne} \quad (\text{II.2})$$

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

Où

1- L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{Ne} \Delta_i \quad (\text{II.3})$$

2-L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M_a} \sum_i^{Na} \Delta_a \quad (\text{II.4})$$

3- L'énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre électron et électron :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.5})$$

4- L'énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre noyau et noyau :

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II.6})$$

5-L'énergie potentielle d'interaction coulombienne d'attraction entre noyau et électron :

$$V_{Ne} = -\sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.7})$$

Où  $\hbar = h/2\pi$  et  $h$  la constante de Planck,  $m$  La masse d'un électron est  $m$ , la masse du noyau est  $M$  et la charge est  $Z$ . L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, l'une cinétique et l'autre potentielle. La partie cinétique est composée des termes  $T_e$  pour les électrons et  $T_N$  les noyaux. La contribution à l'énergie potentielle est attractive entre électrons et noyaux ( $V_{Ne}$ ), et répulsive entre électrons-électrons ( $V_{ee}$ ) et noyaux- noyaux( $V_{NN}$ ).

### II.1.2 Mise en œuvre des approximations

La résolution de l'équation de Schrödinger est extrêmement difficile car elle contient  $N+M$  corps avec trois positions dans l'espace pour chaque corps. Il s'agit donc de suivre certaines approximations pour obtenir la solution. La première approximation est l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

#### II.1.2.1 Approximation de Born–Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [69 ] suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En partant de la simple observation que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

première approximation prend en compte l'évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [70] . Selon cette approximation, si l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ( $N_T=0$ ) et l'énergie d'interaction noyau-noyau devient constante, alors on peut simplifier l'Hamiltonien du système en ayant un Hamiltonien électronique, qui s'écrit comme suit :

$$H_e = T_e + V_e + V_{Ne} \quad (\text{II.8})$$

Certes, l'approximation de Born et Oppenheimer apporte une simplification considérable au problème, mais l'existence d'interactions électron-électron empêche la résolution totale du problème.

### II.1.2.2 Approximation Hartree- Fock

L'approximation proposée par Hartree [ 71 ] consiste à réécrire la fonction d'onde électronique de N électrons sous la forme d'un produit de fonctions d'onde à un seul électron  $\psi_i(\vec{r}_i)$  (équation II.9).

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \dots \psi(\vec{r}_n) \quad (\text{II.9})$$

L'Hamiltonien électronique  $H_e$  devient la somme des Hamiltoniens mono électroniques  $H_i$  (eq. II. 10) :

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = \sum -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eN}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}_i) \quad (\text{II.10})$$

L'approximation repose sur l'hypothèse des électrons libres, négligeant les interactions entre les électrons et les états de spin. Elle offre une solution auto-cohérente au problème du système électronique, mais surestime la répulsion totale de Coulomb  $V_{ee}$ . Elle est facile à résoudre, mais manque de bons résultats et ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli.

La théorie de Hartree-Fock est une approximation simple pour résoudre l'hamiltonien à plusieurs corps [ 72 ] incorporant la symétrie de permutation et l'interaction d'échange. Elle suit le principe d'exclusion de Pauli, nécessitant des fonctions d'onde antisymétriques sous échange de particules. La fonction d'onde est donnée par un seul déterminant de Slater pour N spin-orbitales.

$$(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi(\vec{r}_1) & \psi(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi(\vec{r}_2) & \psi(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \psi(\vec{r}_n) & \psi(\vec{r}_n) & \dots & \psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.11})$$

Où :

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

$\psi_i(\vec{r}_i)$  : Est la fonction d'onde mono-électronique.

$\frac{1}{\sqrt{n^i}}$ : La constante de normalisation.

Elle est difficile à appliquer aux systèmes étendus comme les solides et ignore les corrélations électroniques. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est plus efficace pour les molécules ou les solides de plus grande taille. Cette approche est adaptée pour mieux gérer les systèmes étendus et est plus efficace pour les molécules ou les solides de plus petite taille.

### II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

#### II.2.1 Aperçu historique

Dans les années 1920, Lewellyn Thomas et Enrico Fermi [64, 73 ] ont proposé d'utiliser la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  au lieu de la fonction d'onde, qui dépend de  $3N$  variables. Pour les systèmes magnétiques, la densité électronique dépend de six variables, tandis que la fonction d'onde dépend de  $6N$  variables. Dans les années 1960, Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham [ 74 ] ont publié deux articles qui ont conduit au développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur les équations de Hohenberg-Kohn et de Kohn-Sham. Cette théorie fournit une base pour la compréhension des propriétés des systèmes électroniques.

#### II.2.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur l'hypothèse avancée en 1928 par THOMAS et FERMI, qui affirme que les caractéristiques électroniques peuvent être décrites en utilisant des relations appropriées pour un système électronique homogène [63]. Leur théorie a été employée par ces écrivains pour décrire les atomes, mais son manque de précision et l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires ont rendu le modèle trop basique lorsqu'il a été proposé.

La théorie de THOMAS-FERMI a été reprise par HOHENBERG et KOHN en 1964 [62], qui ont démontré qu'il existe une fonction  $E[\rho(r)]$  d'énergie en fonction de la densité, associée à un principe varié. Cette découverte a posé les fondements de la théorie de la fonctionnelle de densité. Par la suite, les travaux de KOHN et SHAM ont permis d'obtenir des applications pratiques grâce à leur proposition en 1965 [74] d'une base (un ensemble) d'équations mono-électroniques similaires aux équations de HARTREE-FOCK (II.10). À partir de ces équations, il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

### II.2.3 Les théorèmes de Hohenberg et de Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn unilatéralement, démontrent deux théorèmes qui s'appliquent à tout système de particules en interaction dans un potentiel externe.

#### Théorème 1 :

Pour un système avec de nombreux électrons interagissant dans un potentiel externe ( $V_{ext}$ ), l'énergie totale de l'état fondamental est une fonction unique de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (II.12)$$

Avec :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.13)$$

Où :

$F[\rho(\vec{r})]$ : Est une fonctionnelle de densité.

$\int \rho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$ : Représente l'interaction noyau-électron.

$\rho(\vec{r})$ : indépendant du potentiel externe  $U_{ext}$

$$F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + U_{ee}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (II.14)$$

Où  $T_e[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $U_{ee}[\rho(\vec{r})]$  est le terme d'interaction électron-électron qui inclut l'énergie de Hartree  $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$  (la répulsion électron-électron de Coulomb) et l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ . Les expressions de l'énergie cinétique  $T_e[\rho(\vec{r})]$  et de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  ne sont pas connues avec précision.

#### Théorème 2 :

La densité électronique  $\rho_0(\mathbf{r})$  qui minimise l'énergie totale est la densité exacte de l'état fondamental. Par conséquent, l'énergie totale fonctionnelle de  $\rho_0(\mathbf{r})$ , notée  $E[\rho_0(\mathbf{r})]$ , est l'énergie totale minimale de l'état fondamental.

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II.15})$$

$$\left[ \frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial [\rho(\vec{r})]} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.16})$$

La fonction  $F[\rho(\vec{r})]$  est universelle pour tout système multiparticulaire. Si la fonction  $F[\rho(\vec{r})]$  est connue, il sera alors relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel externe donné. Cependant, le théorème de Hohenberg et Kohn n'indique pas la forme de  $F[\rho(\vec{r})]$ .

### II.2.4 Équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham remplacent le système réel d'électrons en interaction dans un potentiel externe par un autre système fictif d'électrons non interactifs baignés dans un potentiel effectif, dont les deux systèmes ont la même densité  $\rho(r)$ . La fonctionnelle  $E(\rho)$  a la forme :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{II.17})$$

Avec

$T_s(\rho)$ : L'énergie cinétique du système électronique non interactif.

$E_H(\rho)$ : Terme de Hartree, l'interaction coulombienne classique.

$E_{xc}(\rho)$ : L'énergie d'échange et de corrélation, donnée par :

$$E_{xc}(\rho) = [T(\rho) - T_s(\rho)] + [E_{\text{éé}}(\rho) - E_H(\rho)] \quad (\text{II.18})$$

L'équation (II.18) représente  $E_{xc}(\rho)$  l'énergie d'échange-corrélation, combinant des effets de système inconnus et des corrélations dues à la nature quantique des électrons. La deuxième équation utilise N équations mono-Schrödinger pour le potentiel effectif.

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.19})$$

Avec

$$V_{eff}(r) = V_{ext} + V_H + V_{xc} \quad (\text{II.21})$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des fonctions à un seul électron :

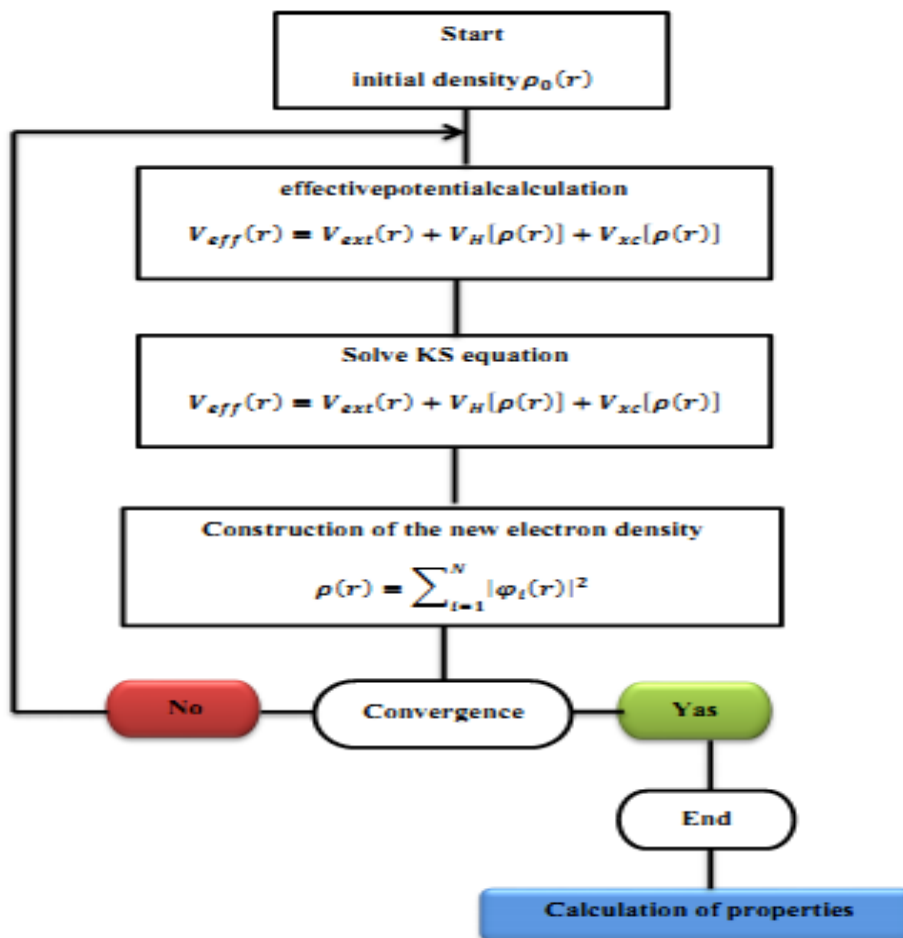
$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.22})$$

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

La résolution des équations de Kohn et Sham (II. 21, II. 22 et II. 23) est obtenue par un processus itératif. A partir d'une densité électronique initiale ( $\rho_i^{\text{in}}$ ), on obtient le potentiel ( $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ ). L'équation de Kohn-Sham II est résolue si la nouvelle densité diffère de la densité initiale ( $\rho_i^{\text{in}}$ ), les deux densités sont mélangées, ce qui donne une nouvelle densité ( $\rho_{i+1}^{\text{in}}$ ).

$$\rho_{i+1}^{\text{in}} = \alpha \rho_i^{\text{out}} + (1 - \alpha) \rho_i^{\text{in}} \quad (\text{II.23})$$

Parmi ces itérations, (i) représente la (i<sup>ème</sup>) itération, tandis que ( $\alpha$ ) est un paramètre de mélange. Cette opération est répétée jusqu'à convergence, comme le montre la figure II.1.



**Figure II.1.** Processus d'itération auto-cohérent utilisé pour résoudre les équations de Kohn Sham.

### II .2.5 Traitement de terme d'échange et corrélation

La multiplication des approximations d'échange-corrélation est un processus actuel et actif. De nombreuses approximations sont disponibles, chacune adaptée à une étude spécifique.

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

Leur efficacité est évaluée par les résultats obtenus, souvent comparés aux résultats expérimentaux. Le choix de l'approximation dépend du matériau étudié.

### II.3 Les approximations utilisées dans la DFT

#### II.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Le concept LDA considère l'énergie d'échange et de corrélation comme des quantités locales en un point  $\vec{r}$ , faiblement influencées par les variations de densité. En un point correspondant à la densité, une densité correspond à un potentiel d'échange et de corrélation ( $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ) similaire à celui d'un gaz d'électrons de même densité. L'énergie totale d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule. Cette approximation consistant à supposer que la densité fluctue assez lentement, proposée à l'origine par Kohn et Sham [ 74 ], est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3r \quad (\text{II.24})$$

Avec

$\epsilon_{xc}^{LDA}$ : L'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons est :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \epsilon_x^{LDA}[\rho] + \epsilon_c^{LDA}[\rho] \quad (\text{II.25})$$

Selon la fonctionnelle d'échange de Dirac [78], on écrit le terme relatif à l'échange :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.26})$$

Cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en petits volumes ayant une densité électronique constante. De ce fait, la LDA s'avère très efficace pour des systèmes dont la densité varie très peu ou lentement. Mais les résultats sont moins bons pour des systèmes où la densité électronique est moins homogène [ 75 ]. Dans ce cas, il est nécessaire de développer d'autres approximations, comme la GGA.

#### II.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation de l'énergie d'échange-corrélation est établie [ 76 ] ; elle est appelée « approximation généralisée du gradient » (Generalized Gradient Approximations GGA) ; elle diffère de la LDA par la manière dont l'énergie d'échange-corrélation ( $E_{xc}$ ) est approximée. La GGA s'implique en fonction de la densité électronique ( $\rho(\mathbf{r})$ ) et de son gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  :

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})|]d^3r \quad (\text{II.27})$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système électronique de densité inhomogène en interaction mutuelle.

Dans le cas où une polarisation de spin est prise en compte, l'énergie d'échange et la corrélation sont décrites comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}\nabla\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})\nabla\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]d^3r \quad (\text{II.28})$$

### II.3.3 L'approximation DFT + U (L(S) DA +U et GGA+U)

Les structures des systèmes fortement corrélés [77] contiennent des métaux de transition ou des ions de terres rares. Les approches L(S) DA et GGA ne permettent pas de décrire avec précision les systèmes corrélés. Pour améliorer les résultats, Dudarev et al. [78] ont donc tenté d'améliorer les résultats en s'appuyant sur une approche appelée DFT +U (LSDA+U, GGA+U). Le principe fondamental de cette approximation consiste à ajouter le terme supplémentaire U au potentiel LSDA ou GGA pour chaque orbite d et f afin d'obtenir le gap et les propriétés magnétiques corrects pour les matériaux magnétiques.

DFT+U introduit une correction énergétique à la DFT fonctionnelle standard donnée par :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad (\text{II.29})$$

Avec :

$E^{DFT}$  : représente la contribution énergétique de la DFT standard (LSDA ou GGA),

$E_{Hub}$  : est une correction de l'énergie d'interaction électron-électron.

$E_{dc}$  est un terme compté deux fois qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses dans  $E_{Hub}$  et  $E_{dc}$ .

L'évaluation de l'énergie avec (II.29) nécessite des expressions pour  $E_{Hub}$  et  $E_{dc}$ . Dudarev et al. [ 79 ] ont utilisé l'hamiltonien de Mott-Hubbard pour calculer l'énergie de la fonction DFT+U en polarisation de spin électronique. Après avoir soustrait les termes comptés deux fois de l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de cette dernière est obtenue :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{m,\sigma} \frac{(U-J)}{2} (n_{m,\sigma} - n_{m,\sigma}^2) \quad (\text{II.30})$$

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

Où  $n_{m,\sigma}$  est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale du nombre quantique magnétique  $m$  et du spin  $\sigma$  à un site particulier.  $U$  est le paramètre de Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique du placement d'un électron supplémentaire à un site particulier. L'énergie d'échange filtrée est représentée par :

$$U = E(F^{n+1}) + E(F^{n-1}) - 2E(F^n) \quad (\text{II.31})$$

$U$  dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage. L'interaction d'échange coulombienne effective,  $U_{\text{eff}} = U - J$ , a été utilisée ici pour le calcul, où  $U$  est le coût énergétique coulombien du placement de deux électrons au même endroit et  $J$  est une approximation du paramètre d'échange Stoner. La clé pour effectuer un calcul DFT+ $U$  précis réside dans la sélection d'une valeur appropriée pour  $U_{\text{eff}}$ .

### II.3.4 L'approximation du potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ)

mBJ est une approximation améliorée pour le calcul de l'écart d'énergie en modifiant le potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha [ 80 ] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a rapidement prouvé son efficacité par rapport aux méthodes de calcul les plus souvent utilisées, telles que LDA [81 ] ou PBE (la version GGA pour les solides) [ 82 ] .

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [83] est la suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ} = cV_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II.32})$$

$V_{x,\sigma}^{mBJ}$  est le potentiel semi-local de Becke-Roussel (BR) [ 84 , 85 ] , qui a été proposé pour modéliser le potentiel de Coulomb créé par les trous d'échange,  $\rho_{\sigma}(\vec{r})$  est la densité électronique dépendante du spin,  $t_{\sigma}(\vec{r})$  représente la densité d'énergie cinétique et enfin nous avons le paramètre  $c$  (II.33) :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{\Omega} \int \frac{\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})} d\vec{r} \right)^{1/2} \quad (\text{II.33})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables (par défaut, leurs valeurs sont :  $\alpha = -0,012$  et  $\beta = 1,023 \text{ Bohr}^{-1/2}$ , tandis que  $V_{\text{cell}}$  est le volume de la cellule unitaire.

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

### II.4. La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW)

#### II.4.1 Introduction

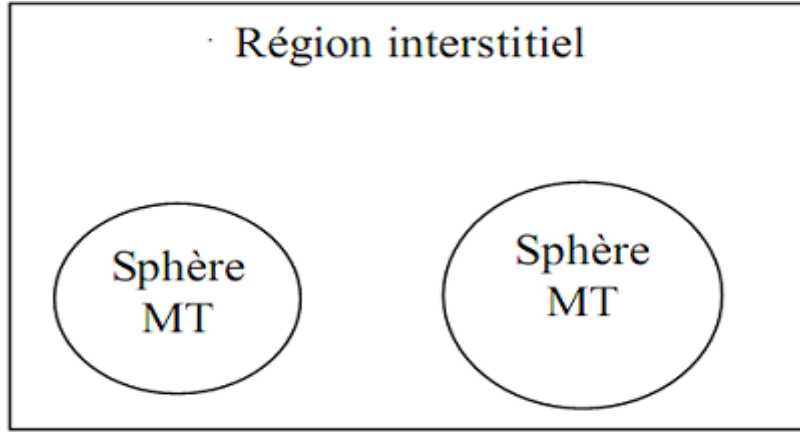
Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelés méthodes du premier principe pour résoudre l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode (FP-LAPW) développée par Andersen [ 86 ] , qui représente une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par **Slater** [ 87 ] , est une méthode de résolution des équations **de Kohn** et **Sham** pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les états propres d'un système multiélectronique en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. La méthode FP-LAPW s'est avérée efficace pour les calculs des propriétés physiques des matériaux qui ne dépassent pas un certain nombre d'électrons [ 88 ] .

#### II.4.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées, notée APW (Augmented Plane Wave), a été établie en 1937 par Slater [ 89 ] dans le but de résoudre les équations de Kohn-Sham. Les électrons sont considérés comme éloignés des noyaux ; ils sont donc considérés comme libres et peuvent donc être décrits par des ondes planes. Tandis que ceux proches des noyaux sont fortement liés aux noyaux. Leur comportement est similaire à celui d'un atome libre et peut être décrit plus efficacement par des fonctions de type atomique. Le principe de cette méthode est de traiter l'espace comme étant composé de deux régions, comme le montre la figure II.2.

**Région 1** : Sphères non chevauchantes centrées sur les sites atomiques, appelées sphères Muffin-Tin (notées MT-sphères) de rayon  $R_a$  à l'intérieur desquelles le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'onde sont des fonctions radiales.

**Région 2** : Une région interstitielle, représentant l'espace inoccupé par les sphères Muffin-Tin. Dans cette région, le potentiel est supposé constant et les fonctions d'onde sont des ondes planes.



**Figure.II.2** : Représentation du potentiel « MT » du moule à muffins

Les fonctions des ondes, qui sont désignées par la notation suivante, définissent les deux régions sphériques et interstellaires :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

$r_0$ : Représente le rayon de la sphère du moule à muffins.

$\Omega$  : est le volume de la cellule élémentaire.

$\mathbf{G}$  : est le vecteur du réseau réciproque.

$C_{\mathbf{G}}$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients de développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

$U_l$ : La solution régulière de l'équation suivante [ 90 ] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.35})$$

Où  $E_l$ : paramètre énergétique.

Les fonctions radiales définies par (II.34) sont orthogonales à tout état propre du noyau. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.36})$$

Avec  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales à différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

Slater soutient la sélection de ces fonctions en soulignant que même si le potentiel est constant, les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger. Lorsqu'une valeur propre et que le potentiel est sphérique, les fonctions radiales sont des solutions.

Les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction du coefficient  $C_G$  des ondes planes présentes dans les zones interstitielles afin de garantir la continuité de la fonction  $\Phi(r)$  à la surface de la sphère MT.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega_{u_l(R)}}} \sum_G C_G J_l(|\mathbf{K} + \mathbf{g}|R) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad (\text{II.37})$$

La méthode APW calcule les coefficients  $A_{lm}$  en utilisant des ondes planes et des paramètres d'énergie  $E_l$ . Elle acquiert des plans augmentés (APW) en s'assurant que les fonctions individuelles sont compatibles avec les fonctions radiales dans la sphère. L'équation de Schrödinger dans les sphères peut être résolue en utilisant des fonctions APW, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ , qui doit correspondre à l'énergie de la bande d'indice  $G$ . Cependant, la méthode APW rencontre des difficultés avec la fonction  $U_l(r)$  dans l'équation II.35, qui peut atteindre zéro à la surface de la sphère en fonction du paramètre  $E_l$ . Pour résoudre ce problème, l'approche APW a subi des révisions, notamment celles de Koelling [91] et Andersen [86]. Pour créer la technique LAPW, la fonction d'onde  $\phi(\mathbf{r})$  est affichée à l'intérieur de sphères en combinant les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U'_l(r)$ .

### II.4.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

Les méthodes LAPW sont une amélioration des méthodes APW. Les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle sont toujours des ondes planes, mais cette fois-ci les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées  $U'_l(r)$  par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques  $Y_{lm}(\mathbf{r})$ . Les fonctions sont définies exactement comme dans la méthode APW, et les fonctions doivent satisfaire l'équation suivante [92] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U'_l(r, E_l) = r U_l(r, E_l) \quad (\text{II.38})$$

Dans une situation non relativiste, les fonctions radiales et leurs dérivées assurent la continuité avec les ondes planes provenant de l'extérieur sur la surface de la sphère MT. De ce

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

fait, les fonctions d'onde améliorent les fonctions fondamentales de la méthode FP-LAPW (LAPW) :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l) Y_{lm} & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

Les coefficients  $B_{lm}$  sont équivalents à la fonction  $E_l$  et partagent le même type de  $A_{lm}$ . En général, si  $U_l$  est égal à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  ne sera pas nulle. Par conséquent, le problème de continuité à la surface de la sphère MT qui a été précédemment rapporté dans la méthode APW ne sera pas résolu par cette méthode.

### II.4.4 Amélioration de la méthode FP-LAPW :

L'objectif de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$ . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir l'énergie  $E_l$  proche du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible, et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. Par exemple, les matériaux avec 4 orbitales [ 93 , 94 ] et les métaux de transition [ 95 , 96 ] C'est le problème fondamental de l'état semi-noyau, qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de noyau.

Il existe deux manières de gérer cette situation :

- L'utilisation de multiples fenêtres énergétiques.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

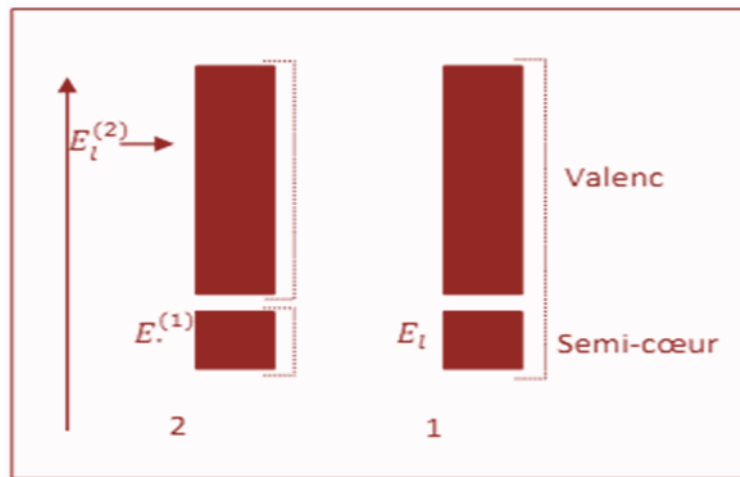
### II.4.5 Fenêtres énergétiques multiples

La technique la plus couramment utilisée pour traiter le problème de l'état semi-noyau est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres, chacune correspondant à une énergie  $E_l$  [94] . Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure II.3.

Dans ce traitement au moyen de fenêtres, une séparation est effectuée entre l'état de valence et l'état semi-noyau, et un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Cela revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendamment mais toujours avec le même potentiel. La méthode FP-LAPW repose sur le fait que les fonctions  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  sont orthogonales à tout état propre du noyau et, en particulier, à

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

ceux situés à la surface de la sphère. Or, les états demi-noyaux satisfont souvent à cette condition, à moins qu'il n'existe des bandes "fantômes" entre l'état demi-noyau et l'état de valence.



**Figure II.3 :** Fenêtres énergétiques multiples

Les orbitales locales sont formées en modifiant les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres en utilisant la troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter toutes les bandes d'une seule fenêtre d'énergie (proposée par Singh en 1991) [ 95 ] . Ces orbitales, notées "LO", sont les résultats d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie d'une de ces fonctions :

$$\varphi = \begin{cases} \mathbf{0} & r > R_a \\ [A_{lm}(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_{LO})]Y_{ml} & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II. 42})$$

Où :  $C_{lm}$  sont ses coefficients ayant la même nature de coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$ .

### II.5 Le code WIEN2k

- La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes développés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs. Ce code a traité avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température, des minéraux, des surfaces de métaux de transition [97] ou des oxydes non ferromagnétiques. Il existe plusieurs versions du code WIEN2k, dont WIEN97 [98] , qui a été ultérieurement amélioré pour donner WIEN2k [99] .

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

La structure de ce code est constituée de plusieurs sous-routines indépendantes, liées par un script de type C-Shell (figure II-3). La procédure de calcul *ab-initio* (figure II.3) dans le code WIEN2k est divisée en deux grandes étapes. Dans un premier temps, l'**initialisation** consiste à générer la densité électronique de départ à partir d'un calcul atomique. Différentes opérations sont ensuite réalisées à l'aide de l'ensemble de sous-routines suivant :

- **NN** fournit les distances des voisins les plus proches et les positions équivalentes pour déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
- **LSTART** permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande (états de cœur ou de valence).
- **La SYMÉTRIE** est utilisée pour générer des opérations de symétrie de groupe spatial et pour déterminer le groupe de points de sites atomiques individuels.
- **KGEM** génère un maillage k-points dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) en superposant les densités atomiques générées dans LSTART.

Dans une deuxième étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto-cohérent (ou auto-cohérent, noté **SCF**). Ce tour est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc.) soit atteint. Un deuxième ensemble de sous-programmes est alors utilisé :

- **LAPW0** génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1** calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** calcule les états et les densités de base.

Le **MIXER** réalise le mélange des densités d'entrée et de sortie du cycle  $i$  et du cycle  $i^{-1}$ .

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

Une fois le calcul auto-cohérent terminé, les propriétés caractéristiques de l'état fondamental, telles que la densité de charge, la structure de bande et la densité d'état ...etc sont alors déterminées.

## Chapitre II : METHODES DE CALCULS ET FORMALISMES

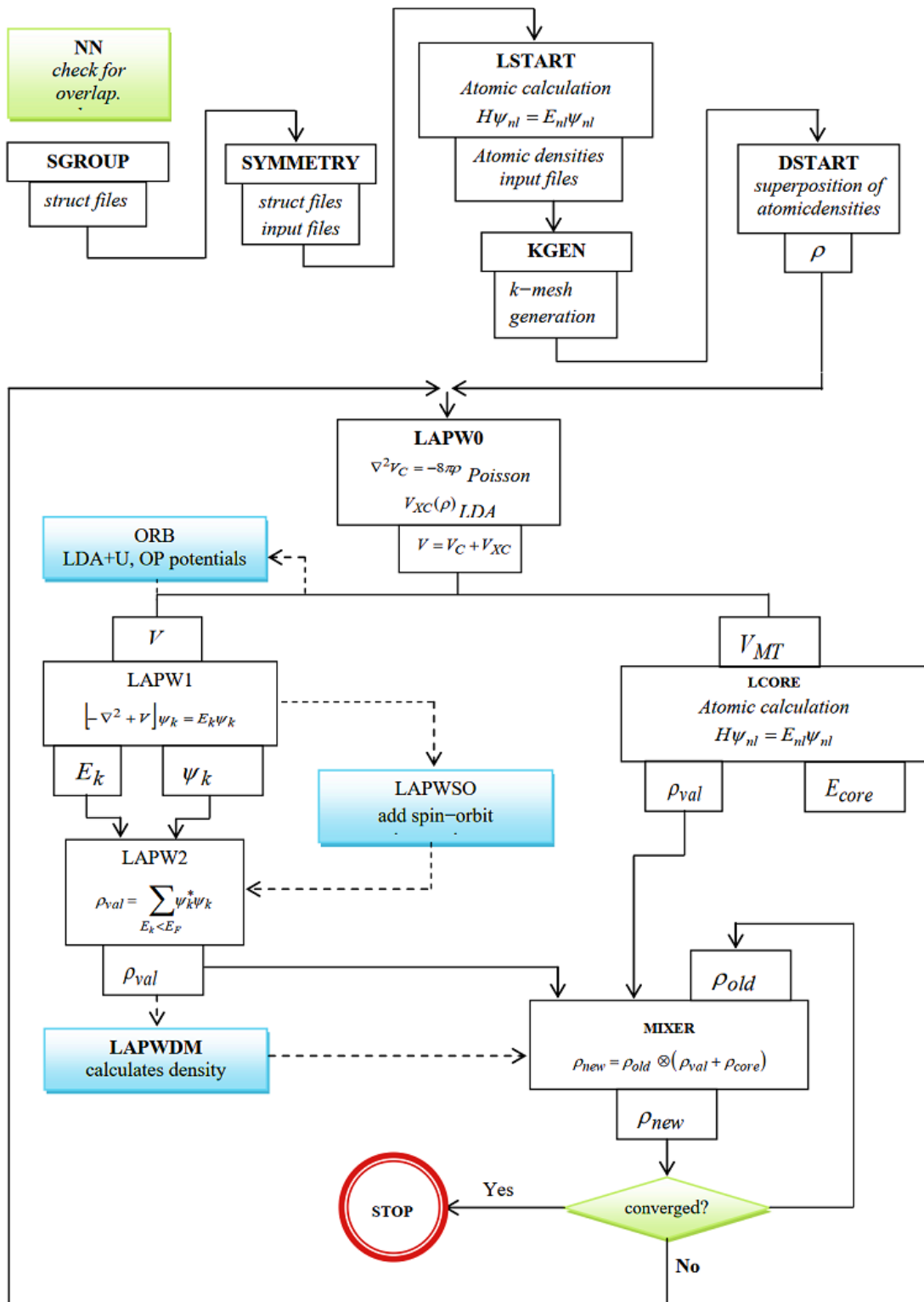


Figure II.4 : Schéma du code Wien2K.

# Chapitre III : Résultats Et Discussions

## Chapitre III : Résultats et Discussions

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus au cours de notre étude sur les matériaux à structure double pérovskite, en mettant en lumière les propriétés physiques et chimiques qui caractérisent ces matériaux. L'objectif de cette section est de décrire et d'analyser les données collectées afin de fournir une compréhension approfondie des comportements observés et de les relier aux hypothèses théoriques formulées dans les chapitres précédents.

Les résultats seront abordés selon plusieurs axes, en commençant par les propriétés structurales, suivies de l'analyse des performances électroniques, optiques, thermoélectriques et magnétiques des matériaux étudiés. Une attention particulière sera portée à la comparaison entre les matériaux doubles pérovskites et leurs homologues classiques, afin de mieux cerner les avantages et les défis associés à leur utilisation dans diverses applications, telles que les dispositifs photovoltaïques, les batteries et les capteurs.

Enfin, dans ce travail, l'objectif principal est d'élargir un champ de recherche scientifique de matériaux magnétiques de comportement semi-métallique sur la base des résultats précédents. Dans cette première partie de résultats et de discussion nous allons donc étudier les propriétés physiques des composés doubles pérovskites cubiques de type  $Ba_2BMoO_6$  (où  $B = Sm$  et  $Eu$ ). Notre intérêt pour ces matériaux a émergé en raison de leurs applications attendues dans divers domaines d'application tels que l'application de haute technologie, en particulier dans la spintronique.

### III.2 Partie 1 : Etude des propriétés physiques des composés double pérovskites $Ba_2BMoO_6$ ( $B = Sm, Eu$ )

Cette partie est basée sur l'étude des propriétés structurales, électroniques magnétiques, mécaniques et thermoélectriques des matériaux doubles pérovskite (DPs) :  $Ba_2BMoO_6$  ( $B = Sm$  et  $Eu$ )

#### III.2.1 Présentation des pérovskites étudiées

Actuellement, les composés appartenant à la famille des doubles pérovskites font l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. En particulier, on s'intéresse aux double pérovskites ayant une stœchiométrie  $A_2BB'O_6$ . Ainsi, notre avantage dans cette thèse est

## Chapitre III : Résultats et Discussions

d'étendre le champ de recherche scientifique sur les matériaux magnétiques à comportement semi-métallique, en se basant sur les résultats antérieurs. Nous allons donc examiner les caractéristiques physiques des composés de pérovskite double cubique de type  $Ba_2BMoO_6$  (où B représente Sm et Eu). Nous sommes attirés par ces matériaux en raison de leur potentiel d'application dans divers secteurs, y compris les technologies avancées, notamment l'électronique de spin.

### III.2.2 Détails de calcul

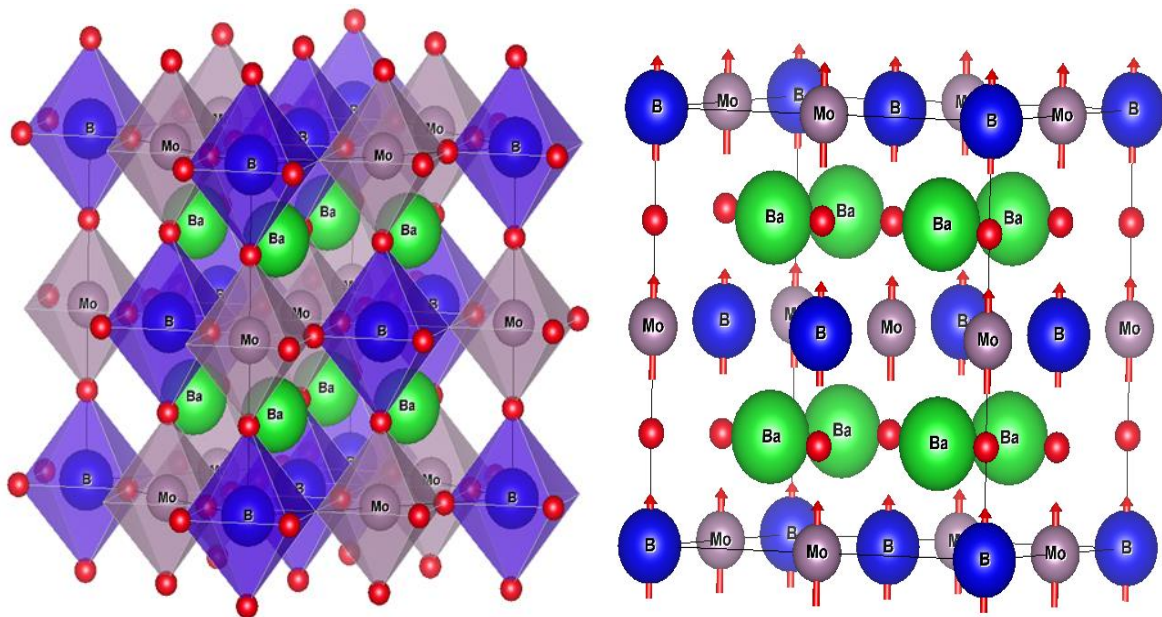
Afin d'étudier les caractéristiques structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du double pérovskite (DPs)  $Ba_2BMoO_6$ , nous avons recouru à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) [100] dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), comme elle est implémentée dans le logiciel Wien2K [101]. Par ailleurs, diverses méthodes d'approximation ont été envisagées, comme l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE et GGA-PBE-sol) [102] et l'approximation GGA+U où U correspond au coefficient d'Hubbard. Ce dernier tient compte des effets d'écran engendrés par les électrons des couches internes des atomes dotés d'orbitales d (métal de transition ; Mo ( $4d^5$ ) et f (terres rares ; Sm et Eu ( $4f^6$ ) ( $4f^7$ )), ces dernières étant partiellement occupées, ce qui a pour conséquence de diminuer l'étendue des interactions effectives entre les électrons. Afin de mieux caractériser les propriétés électroniques, nous avons aussi recouru à la méthode de version modifiée du potentiel d'échange-corrélation Becke-Johnson (mBJ) [103]. Cette approximation est capable d'estimer les écarts énergétiques avec une précision comparable à celle des expérimentations [104]. La méthode FP-LAPW repose sur le principe de diviser l'espace en sphères de type Muffin-Tin (MT) et en une zone interstitielle située entre elles. Pour prévenir la superposition de ces sphères, un rayon (RMT) est attribué à chaque composé. Le tableau présente les rayons atomiques pour les sphères muffin-tin RMT. L'expansion de la fonction d'onde dans la sphère de muffin-tin était restreinte à un moment angulaire maximal de  $l_{\max} = 10$ , tandis que l'expansion en série de Fourier était effectuée dans la région interstitielle. Dans cette zone interstitielle, les fonctions d'onde plane sont restreintes à  $R_{\text{mt}}K_{\max} = 8$ , où  $R_{\text{mt}}$  représente le rayon le plus petit de la sphère atomique et  $K_{\max}$  symbolise la valeur maximale du vecteur K lors de l'expansion en onde plane pour assurer la convergence des valeurs propres. La densité de charge étendue de Fourier a été tronquée à  $G_{\max} = 14$ . Pour 165 k-points sur une grille de  $17 \times 17 \times 17$ , cela correspond à environ 5000 k-points dans la première zone de Brillouin (BZ). On considère que les calculs auto-cohérents sont convergents lorsqu'ils atteignent une énergie totale du cristal qui converge vers  $10^{-5}$  Ry.

## Chapitre III : Résultats et Discussions

La double pérovskite  $Ba_2BMoO_6$ , dont la structure unitaire cristallise dans le groupe d'espace  $Fm-3m$ , présente une structure cristalline que l'on peut observer à la figure III.1. Étant donné que le calcul des caractéristiques thermoélectriques dépend fortement d'un échantillonnage dense des points  $k$ , nous utilisons une densité de 100 000  $k$ -points pour déterminer les propriétés thermoélectriques. Ces calculs sont effectués à l'aide du code BoltzTrap [105,106] qui est intégré dans le logiciel Wien2k. Selon le guide d'utilisation de BoltzTraP, le temps de relaxation est généralement fixé à environ  $10^{-14}$  secondes.

**Tableau III.1** Les rayons atomiques des sphères muffin-tin (RMT) des composés  $Ba_2BMoO_6$

Elément	RMT	Les coordonnées d'oxygène (u)
Ba	2.25	/
Sm ou Eu	1.80/1.85	/
Mo	1.60	/
O	1.42	Sm ( $\pm 0.256913$ ) Eu ( $\pm 0.256927$ )



**Figure III.1** Structure du  $Ba_2BMoO_6$  utilisée (B= Sm, Eu). A- structure cristallin simple et B- structure cristallin avec les octaèdres.

### III.2.3 Les propriétés structurales

## Chapitre III : Résultats et Discussions

L'étude des propriétés structurales des matériaux est importante pour définir les paramètres de structure à l'état le plus stable, comme le paramètre de maille ( $a$ ). La définition de ce paramètre ouvre la voie à l'exploration des autres caractéristiques électroniques. Nous avons réalisé un calcul auto-cohérent de l'énergie totale selon le volume de la maille élémentaire, en employant une structure cubique pour identifier la phase la plus stable entre les deux phases envisageables : Non Magnétique (NM) et Ferro Magnétique (FM).

### III.2.3.1 Facteur de tolérance et énergie de formation

Le choix du type de structure est effectué en se basant sur le calcul du facteur de tolérance (facteur de Goldschmidt), qui est obtenu à partir de la relation suivante :

$$t = (R_{Ba} + R_O) / \sqrt{2} (R_B + R_{Mo} + R_O) \quad \text{III.1}$$

Afin de vérifier la capacité de synthétiser expérimentalement ces composés et d'éviter leur décomposition spontanée en d'autres phases, on a calculé l'énergie de formation  $\Delta H$  (ou enthalpie) par atome à température nulle en utilisant la relation suivante :

$$E_f^{\text{Ba}_2\text{BMoO}_6} = E_{\text{tot}}^{\text{Ba}_2\text{BMoO}_6} - (2E_{Ba} + E_B + E_{Mo} + 6E_O) \quad \text{III.2}$$

Après les calculs manuels, nous avons présenté dans le tableau III.2 la valeur de chaque facteur «  $t$  » correspondant à chaque composé. Selon les valeurs obtenues de ce facteur, la structure cristalline de nos composés est cubique sans aucune déformation, car  $t$  est comprise entre  $0.75 \leq t \leq 1.06$ .

D'après ce tableau III. 2 La valeur négative très proche de zéro obtenue pour chaque composé indique que ces composés sont stables et nous pouvons les synthétiser expérimentalement.

**Tableau III.2** La structure cristalline des composés  $\text{Ba}_2\text{BMoO}_6$  (B= Sm, Eu) et leurs facteurs de tolérance.

Structure	Composé	Facteur de tolérance (t)	Energie de Formation (eV)
Cubique $0.95 < t < 1.06$	$\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$	0.958	-63.60
	$\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$	0.960	-64.75

### III.2.3.2 Détermination des paramètres d'équilibres et stabilité magnétique :

L'objectif de cette section est de trouver l'état stable adéquat des composés  $Ba_2SmMoO_6$  et  $Ba_2EuMoO_6$ . Les calculs des énergies totales pour différents volumes ont été effectués en utilisant l'approximation GGA-PBE et GGA-PBE-sol, suivant deux configurations : la configuration ferromagnétique (FM) et la configuration non magnétique (NM).

Le but étant de déterminer l'état de stabilité et les valeurs d'équilibre de constante de réseau  $a$ , du module de compressibilité  $B$  et de sa dérivée par rapport à la pression  $B_p$ , du volume de la cellule unitaire et de la coordonnée oxygène ( $u$ ) pour les deux structures double pérovskite. La Fig. III.2 présente les énergies totales calculées, tracées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [107] qui est donnée par la relation suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B_p(B_p - 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_p} - V_0 \right] + \frac{B}{B_p} (V - V_0) \quad \text{III.3}$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.3, en comparaison avec les résultats précédents disponibles.

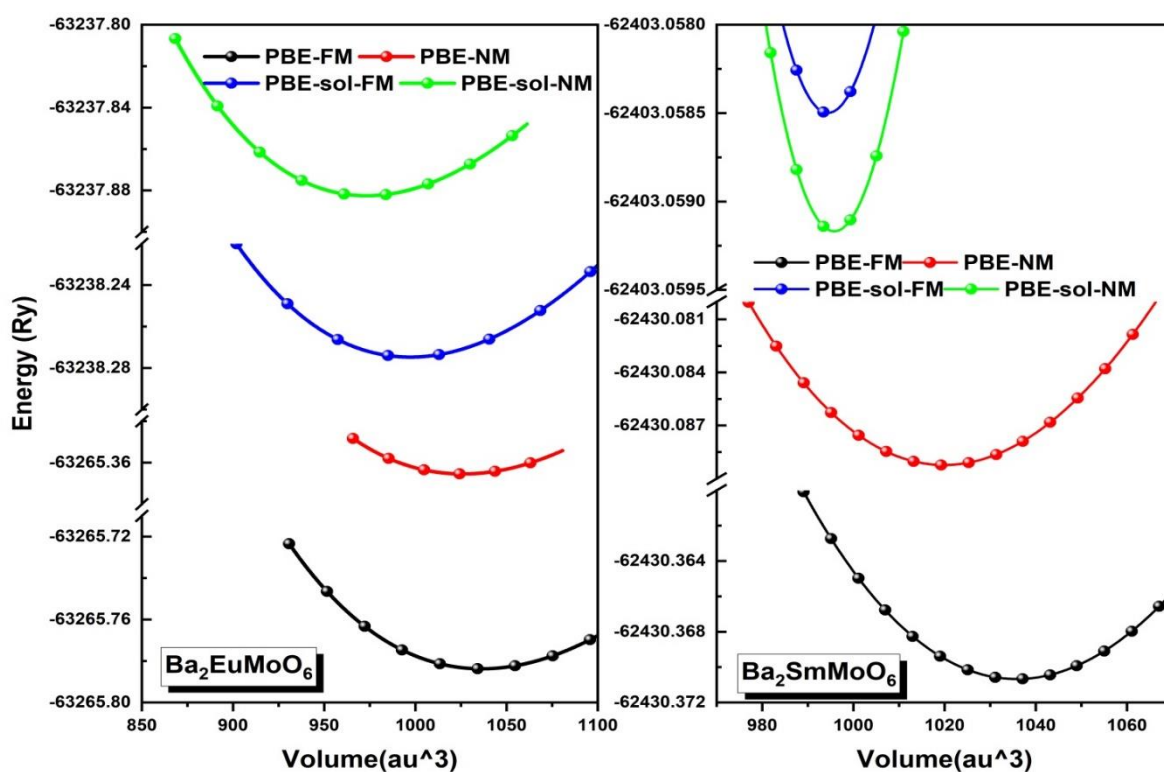
Les paramètres structurels de  $Ba_2SmMoO_6$  et de  $Ba_2EuMoO_6$  dans des calculs GGA sous conditions FM sont récapitulés dans le tableau III. 3, accompagné des valeurs expérimentales et théoriques disponibles. Dans la présente étude, nous avons estimé que les paramètres de réseau pour  $Ba_2SmMoO_6$  et  $Ba_2EuMoO_6$  étaient respectivement de 8.499 Å et 8. 506 Å. Ces résultats sont en accord avec le schéma général observé dans les études théoriques, mais ils diffèrent quelque peu des valeurs expérimentales rapportées dans la littérature [108-110]. Cette divergence peut être due à plusieurs facteurs, y compris les méthodes de calcul spécifiques employées, l'approche d'approximation fonctionnelle d'échange-corrélation. La précision des résultats de la DFT peut parfois présenter de légères variations par rapport aux données expérimentales en raison des approximations impliquées. Cette légère différence est considérée comme acceptable compte tenu de l'utilisation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) avec l'approche du gradient généralisé (GGA) pour effectuer les calculs.

**Tableau III.3** Paramètres d'équilibre calculés : paramètre de réseau  $a$  (Å), volume de la cellule unitaire ( $\text{Å}^3$ ), le module de compressibilité  $B$ (GPa), sa dérivée par rapport à la

## Chapitre III : Résultats et Discussions

pression B' et les énergies totales GGA-PBE et GGA-PBEsol en comparant avec les calculs existants dans la littérature.

Paramètres structuraux	Ba <sub>2</sub> SmMoO <sub>6</sub>		Ba <sub>2</sub> EuMoO <sub>6</sub>	
	Calcul actuel	Autres calculs	Calcul actuel	Autres calculs
Paramètre de réseau a <sub>0</sub> (Å)	8.499	8.5038 [109] 8.48 [110]	8.506	8.408[108] 8.46 [110]
Volume de la cellule unitaire (Å <sup>3</sup> )	1034.21	/	1034.21	/
Le module de compressibilité B (GPa)	134.53	/	155.55	159.6 [108]
La dérivée du module de compressibilité B'	4.7814	/	5	5 [108]
Energie Totale E (Ry) GGA-PBE	-62430.37	/	-63265.75	/
Energie Totale E (Ry) GGA-PBEsol	-62403.06	/	-63265.27	/



**Figure III.2** Energie totale calculée en fonction du volume pour Ba<sub>2</sub>BMoO<sub>6</sub> en utilisant l'approximation GGA-PBE et GGA-PBEsol pour les 2 phases FM et NM.

## Chapitre III : Résultats et Discussions

En examinant les courbes, il est évident que la phase ferromagnétique possède l'énergie la plus basse en utilisant l'approximation GGA-PBE. La valeur d'énergie totale par unité de formule pour  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  est de -62430,37 Ry en état ferromagnétique (FM) et de -62430,09 Ry en état non magnétique (NM), utilisant l'approximation du gradient généralisé. De même, pour  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$ , le résultat obtenu est de -63265.78 Ry en état FM et de -63265.36 Ry en état NM. L'écart d'énergie entre la phase ferromagnétique (FM) et la phase non magnétique (NM) est indiqué par  $\Delta E_1 = 0.28$  Ry pour  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et  $\Delta E_2 = 0.32$  Ry pour  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$ , en se servant de l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA-PBE).

### III.2.4 Propriétés électroniques :

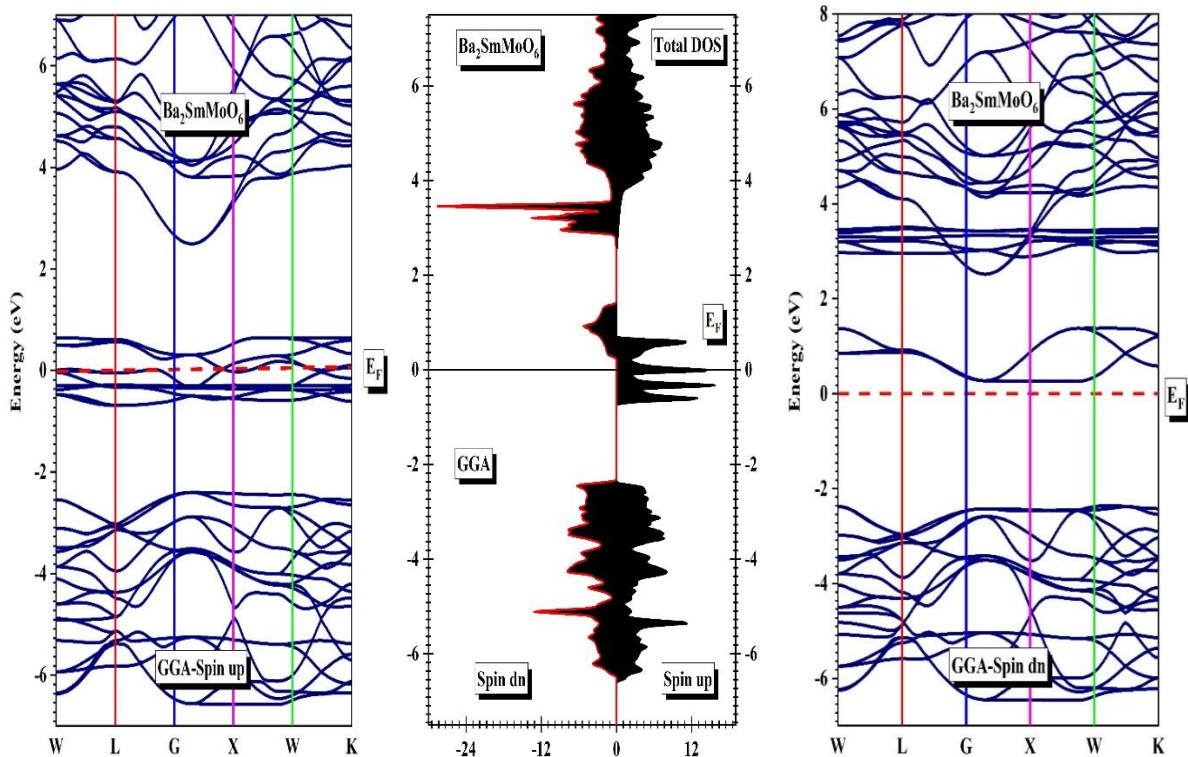
Pour identifier les propriétés électroniques d'un matériau, les données sur les structures de bande (SB) et les densités d'état (DOS) s'avèrent généralement indispensables. L'étude de ces caractéristiques nous aide à comprendre la nature des liaisons chimiques entre les divers éléments qui composent le matériau, à déterminer la nature et l'ampleur de l'énergie de gap, à analyser la contribution orbitale de chaque atome dans la bande de conduction et la bande de valence, ainsi qu'à identifier les états qui assurent la conduction au sein du matériau. Dans cette recherche, les composés examinés présentent des propriétés magnétiques. De ce fait, les calculs basés sur la polarisation des spins sont réalisés en appliquant le principe des électrons à spin vers le haut et à spin vers le bas de manière indépendante.

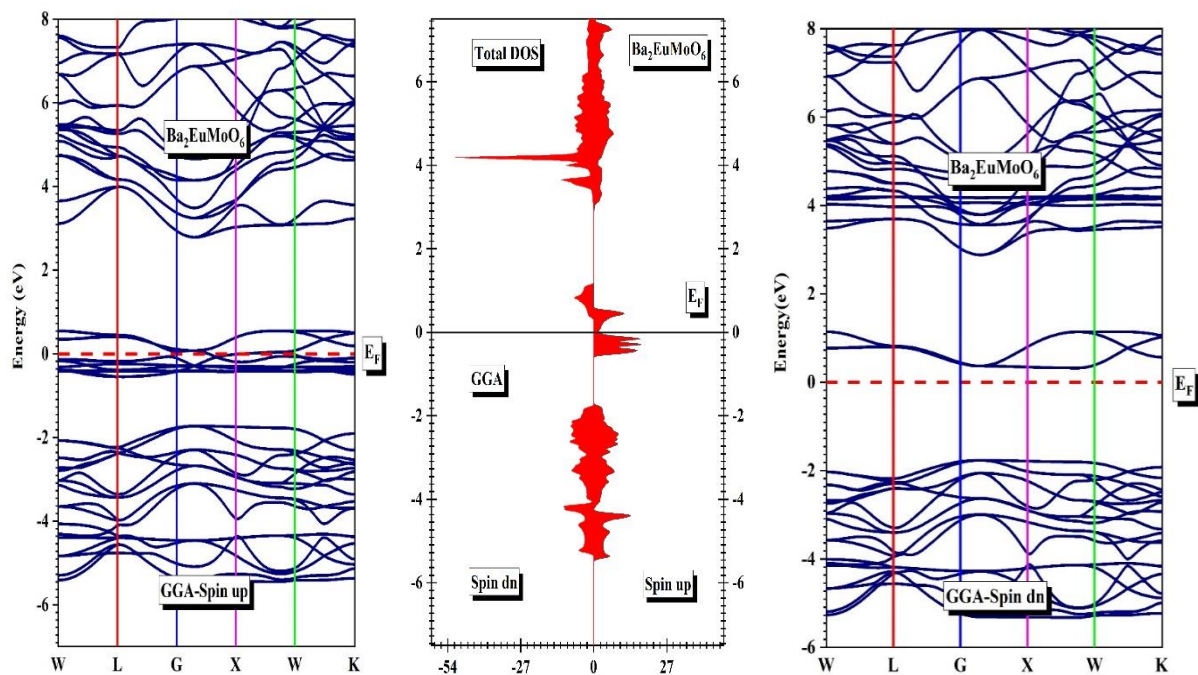
#### III.2.4.1 Structures de bande d'énergie :

Les matériaux doubles pérovskites  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  examinés présentent des propriétés magnétiques, caractérisées par l'émergence de spins polarisés dans deux directions définies par des points et des lignes de haute symétrie :  $\Gamma$ , L, U, X, etc. On utilise le principe d'électrons à spin vers le haut (spin-up) et à spin vers le bas (spin-down) indépendamment au sein de la zone de Brillouin (BZ). La structure de bande a été calculée pour la phase ferromagnétique. Le niveau de Fermi a été fixé à zéro. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) ainsi que la GGA modifiée de Becke-Johnson (mBJ-GGA) ont produit des graphiques ayant une structure similaire, comme illustré dans les figures III. 3 et III. 4. Des différences significatives dans les valeurs de l'écart ont été observées parmi les approximations. La configuration de spin haut de  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  présente un chevauchement de bande au niveau de Fermi, ce qui indique un comportement métallique. En revanche, l'état de spin vers le bas, présente une séparation notable entre les bandes de conduction et de valence,

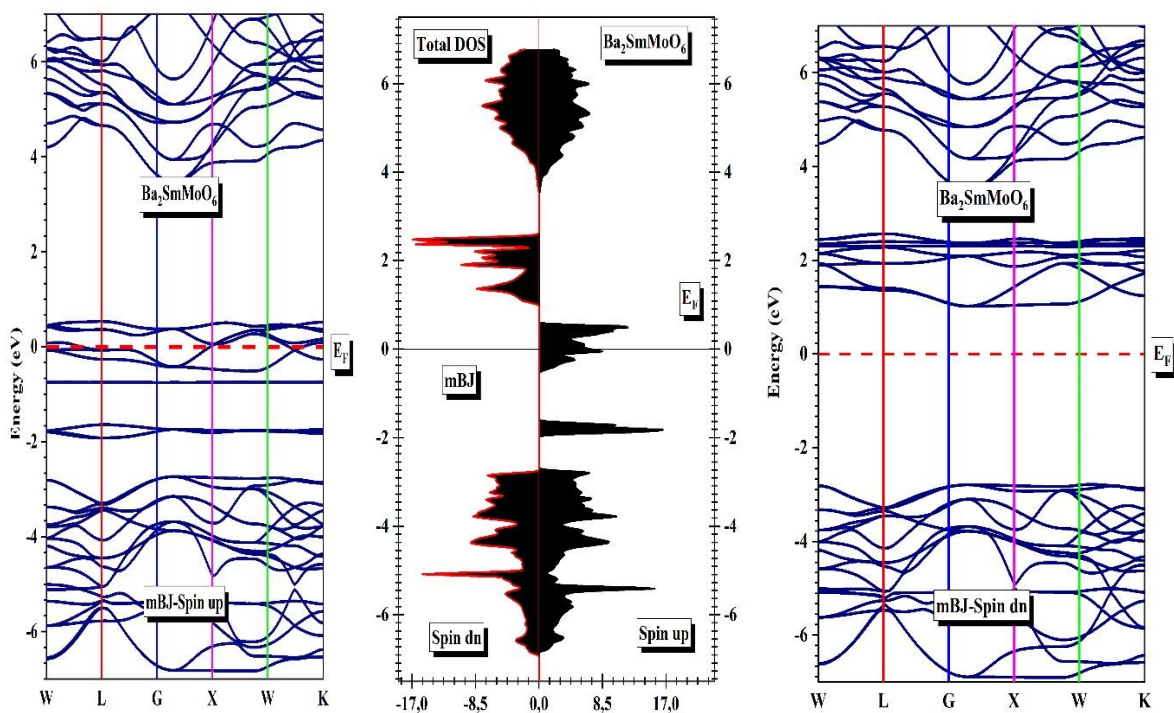
## Chapitre III : Résultats et Discussions

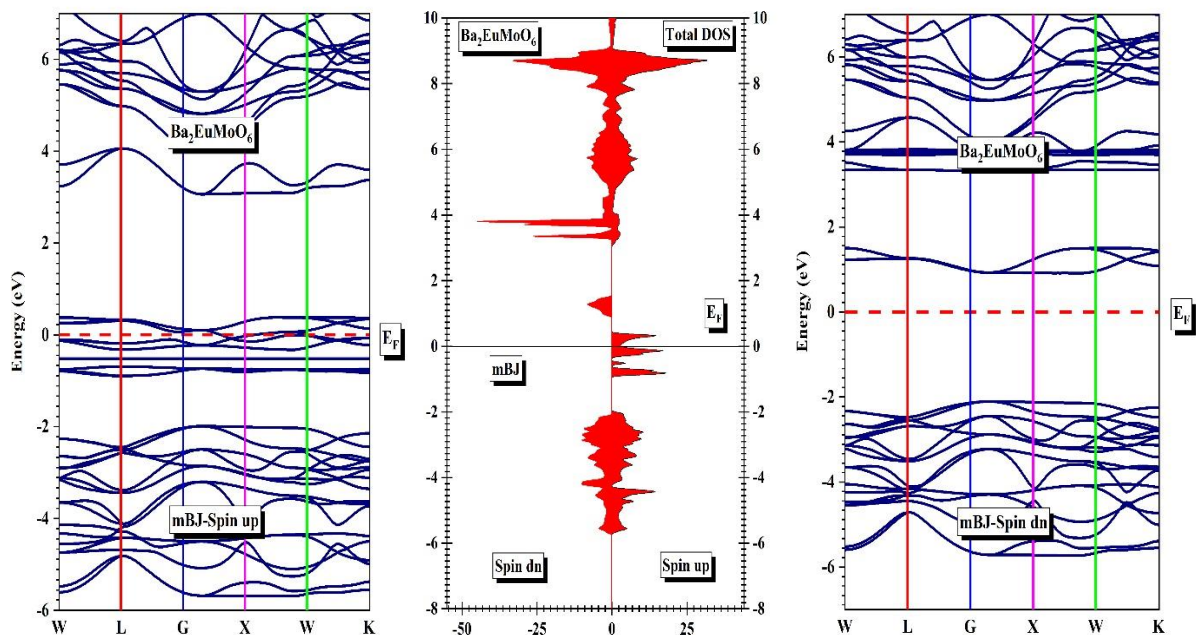
indiquant un caractère semi-conducteur, par conséquent, le matériau  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  présente indéniablement un comportement demi-métallique. On détecte l'énergie de bande interdite, qui est la différence entre le niveau d'énergie le plus bas dans la bande de conduction et le niveau d'énergie le plus haut dans la bande de valence, à la direction X-W. L'écart d'énergie est de 2,63 eV pour l'approximation GGA-PBE et de 3,82 eV pour l'approximation mBJ-GGA. De manière similaire,  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  présente des caractéristiques de demi-métal, où les bandes de spin-haut croisent le niveau de Fermi et les bandes de spin-bas affichent une lacune énergétique distincte. L'écart de bande direct se situe dans la direction X-X, avec des valeurs respectives de 2.12 eV pour l'approximation GGA-PBE et d'une anomalie similaire a également été observée dans un composé associé, comme rapporté dans la référence [111].





**Figure III.3** Structures de bande spin-up et spin-down avec la densité d'états totale pour  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  en utilisant GGA.





**Figure III.4** Structures de bande spin-up et spin-down avec la densité d'états totale pour  $Ba_2SmMoO_6$  et  $Ba_2EuMoO_6$  en utilisant mBJ.

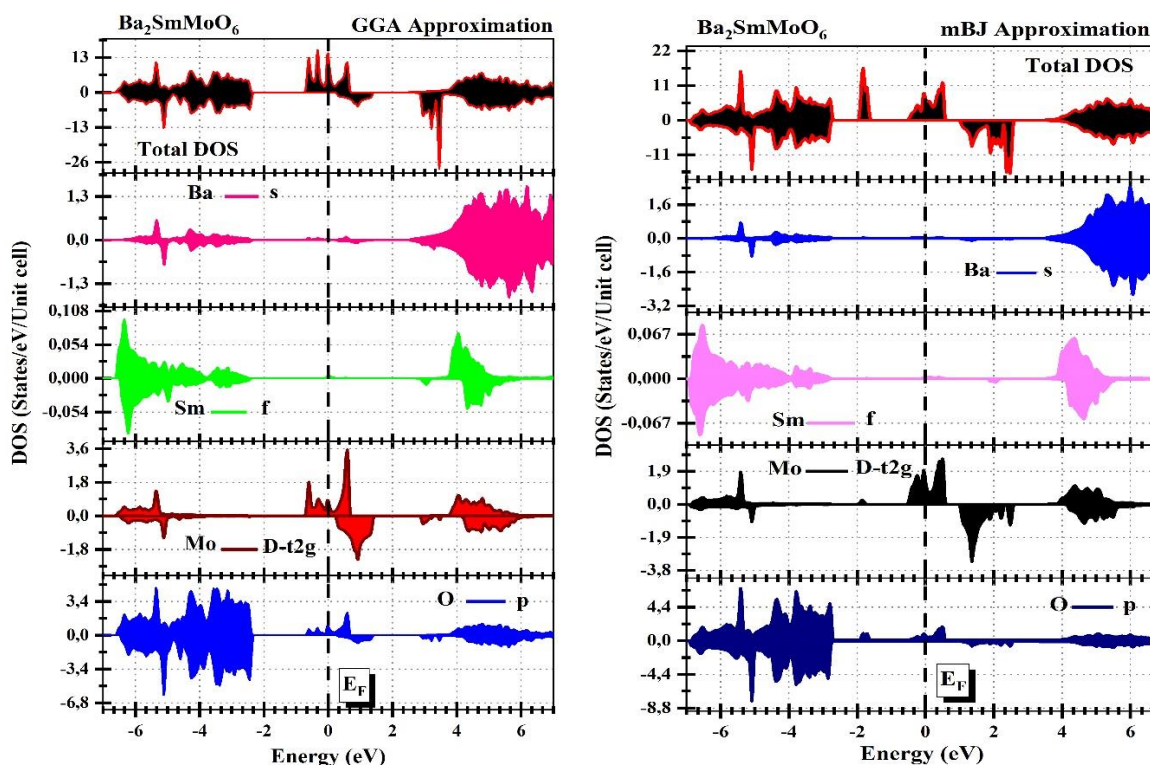
### III.2.4.2 Densités d'états :

La densité d'états (DOS) est l'une des grandeurs physiques indispensables pour comprendre les propriétés physiques d'un matériau. La majeure partie des caractéristiques de transport est établie sur le fondement du savoir de la densité d'états. Elle offre également la possibilité d'identifier le type de liaisons chimiques présentes dans un matériau (en déterminant le niveau d'occupation de chaque état atomique) et, par extension, la transmission de charge entre les atomes.

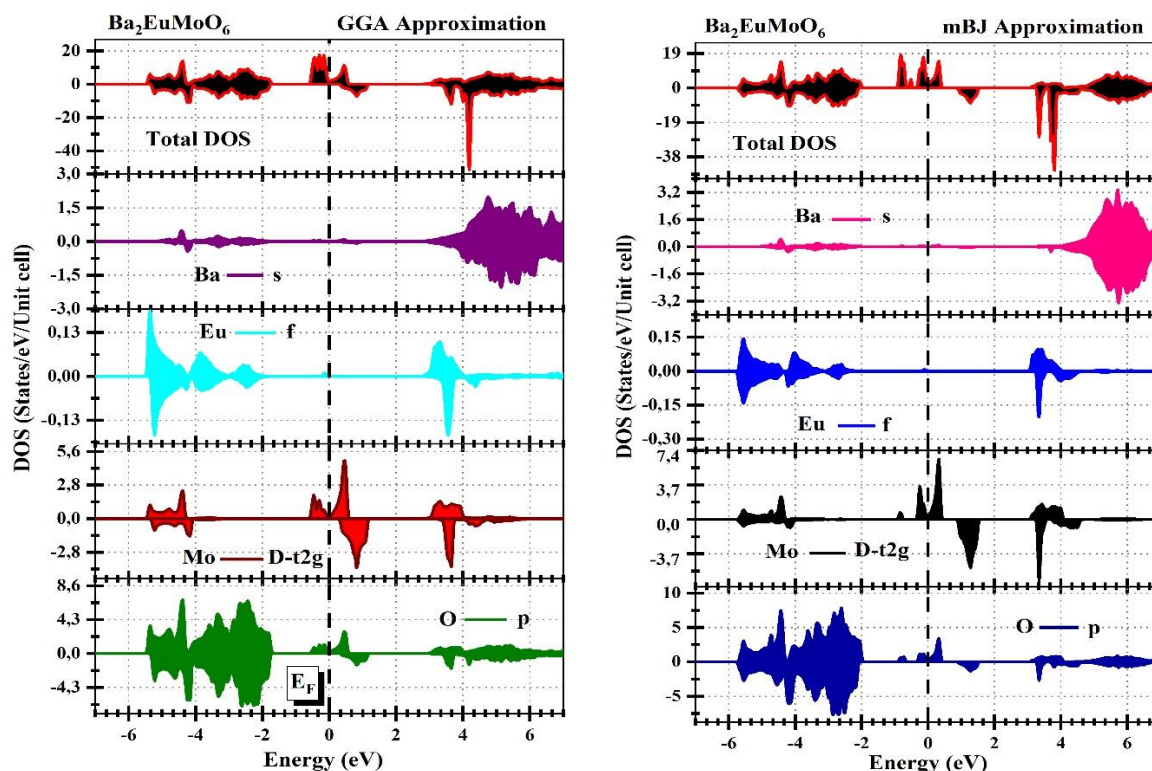
Nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour nos composés  $Ba_2BMoO_6$  ( $B = Sm, Eu$ ) en utilisant la méthode GGA et mBJ-GGA à l'équilibre. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures **III. 5** et **III. 6** Le niveau de Fermi, noté  $E_F$ , est situé à 0 eV et représenté par une ligne verticale en pointillés. Les courbes de densité d'états (DOS) présentent une forme pratiquement identique pour les deux approximations utilisées. Cependant, on observe une asymétrie notable entre les composants spin-up et spin-down, indiquant la présence de magnétisme dans les deux matériaux. L'utilisation de la densité totale d'états proche du niveau de Fermi indique que le

## Chapitre III : Résultats et Discussions

comportement demi-métallique des matériaux découle d'une hybridation importante des orbitales 4f, 4d et 2p des éléments Sm, Mo et O respectivement dans le cas de  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$ , et des éléments Eu, Mo et O pour le cas de  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$ . Cette hybridation est à l'origine de la nature métallique observée dans la direction de spin vers le haut [108]. La bande interdite se situe entre les états occupés de l'O (2p) et du Sm (4f, 6s). Le sommet de la bande de valence est essentiellement constitué d'états O(p), accompagné par les états Sm (f) et une contribution mineure provenant des états Mo(d). En revanche, le minimum de la bande de conduction est principalement constitué d'états Ba(s) et Sm (f), avec une contribution de Mo(d). La conductivité électrique dans la combinaison  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  peut être attribuée aux états de Sm (4f) et de Mo (4d). Concernant  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$ , l'écart de bande se situe entre les états occupés de O(2p) et Eu(4f), et le sommet de la bande de valence est principalement constitué d'états O(p), accompagné par des états Eu(f). En revanche, le minimum de la bande de conduction est principalement formé d'états Ba(s) et Eu(f), avec une contribution provenant du Mo(d). De plus, la conductivité de cette combinaison peut être attribuée aux états de l'Eu (4d) et du Mo (4d). Le caractère demi-métallique de ce composé représente une opportunité intéressante pour les applications en spintronique.



**Figure III.5** Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  en utilisant l'approximation GGA et mBJ.



**Figure III.6** Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  en utilisant l'approximation GGA et mBJ.

### III.2.5 Propriétés magnétiques :

En utilisant des calculs optimisés dans les phases ferromagnétiques et paramagnétiques, nous avons déterminé les caractéristiques magnétiques des composés  $\text{Ba}_2\text{BMoO}_6$  ( $\text{B} = \text{Sm}, \text{Eu}$ ). Les valeurs obtenues sont résumées dans le **tableau III. 4**. Un moment magnétique total a été détecté pour  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$ , s'élevant à  $6 \mu\text{B}$ . En revanche, le moment magnétique total de spin pour  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  est de  $7 \mu\text{B}$ , avec une contribution significative provenant de Eu, s'élevant à  $5.98 \mu\text{B}$ . Les moments magnétiques totaux estimés indiquent que  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  possèdent une nature magnétique. Plus précisément,  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  présente un moment magnétique global de spin supérieur comparé à  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$ . La principale raison de cette distinction est la composition globale du moment magnétique, qui est fortement influencée par les métaux rares tels que le Sm et l'Eu. Le moment magnétique de l'atome Sm dans le composé  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  est de  $4.53 \mu\text{B}$ , tandis que celui de Eu dans le  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  est de  $5.98 \mu\text{B}$ . Ces résultats suggèrent que l'atome Eu exerce une influence plus importante sur les caractéristiques magnétiques de  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  par rapport à l'atome Sm dans  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$ . Ces résultats sont clairement en accord avec ceux publiés dans des recherches antérieures [108]. Le moment magnétique plus important dans  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$ , indique un degré supérieur d'ordre

## Chapitre III : Résultats et Discussions

magnétique et un comportement ferromagnétique plus marqué par rapport à  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$ . La contribution significative de l'atome Eu favorise une augmentation du moment magnétique, rendant le  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  plus adapté pour les applications nécessitant des propriétés magnétiques robustes. Comparativement à  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$ , le moment magnétique de  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  est nettement supérieur. Cette différence peut être principalement due au fait que l'atome Eu contribue plus fortement au moment magnétique total de spin. Cela signifie que  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  pourrait être plus efficace dans les applications nécessitant de fortes propriétés magnétiques.

**Tableau III.4** Les moments magnétiques totaux ( $\mu_{\text{cell}}$ ), locaux et interstitiels ( $\mu_{\text{inst}}$ ) exprimés en ( $\mu_B$ ) calculés pour  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$ .

Moment magnétique	$\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$		$\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$	
	GGA	mBJ-GGA	GGA	mBJ-GGA
$\mu^{\text{Ba}}$	0.0099	0.0069	0.0053 0.001 [108]	0.0038
$\mu^{\text{B'}}$	4.7502	4.5310	5.9890 5.74 [108]	6.1025
$\mu^{\text{Mo}}$	0.6317	0.8488	0.6771 0.781[108]	0.8597
$\mu^{\text{O}}$	-0.0271	-0.0283	-0.0285 -0.02 [108]	-0.0394
$\mu^{\text{inst}}$	0.7561	0.7766	0.3819 0.421[108]	0.3801
$\mu^{\text{cell}}$	5.9953	6.0007	7.001 7.00 [108]	7.0002

### III.2.6 Propriétés optiques

Dans le domaine de la physique du solide, il est essentiel de comprendre les différents modes d'interaction de la lumière avec la matière, tels que l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission, car elles définissent le comportement d'un solide face à un rayonnement électromagnétique de fréquence variable.

## Chapitre III : Résultats et Discussions

Pour décrire comment les ondes électromagnétiques se propagent à travers la matière, il est indispensable de se référer aux équations de Maxwell, en présence de sources émettrices :

– Loi de Maxwell-Faraday :

$$\nabla^{\rightarrow} \times \mathbf{E}^{\rightarrow} = -\frac{\partial \mathbf{B}^{\rightarrow}}{\partial t} \quad \text{III.4}$$

– Loi de Maxwell-Ampère :

$$\nabla^{\rightarrow} \times \mathbf{H}^{\rightarrow} = \mathbf{j}^{\rightarrow} + \frac{\partial \mathbf{D}^{\rightarrow}}{\partial t} \quad \text{III.5}$$

– Loi de Gauss (électricité) :

$$\nabla^{\rightarrow} \cdot \mathbf{D}^{\rightarrow} = \rho \quad \text{III.6}$$

– Loi de Gauss (magnétisme) :

$$\nabla^{\rightarrow} \cdot \mathbf{B}^{\rightarrow} = 0 \quad \text{III.7}$$

Avec  $\mathbf{E}^{\rightarrow}$  et  $\mathbf{B}^{\rightarrow}$  sont les champs électrique et magnétique,  $\mathbf{D}^{\rightarrow}$  et  $\mathbf{H}^{\rightarrow}$  sont les inductions électrique et magnétique.  $\rho$  et  $\mathbf{j}^{\rightarrow}$  sont respectivement les densités de charge et de courant présentes dans le matériau.

L'étude vise principalement à approfondir notre compréhension des interactions entre la lumière et la matière. Étant donné que nos matériaux sont semi-métalliques, nous avons tenu compte de l'apport de la transition électronique intra-bande dans l'analyse des caractéristiques optiques de ces matériaux. Pour ce faire, nous avons calculé les propriétés optiques des doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  en utilisant les approximations GGA et mBJ-GGA.

### III.2.6.1 La fonction diélectrique ( $\epsilon$ ) :

La fonction diélectrique est à la base de toutes les propriétés et dimensions optiques, elle représente la réaction des électrons d'un matériau solide face à une onde électromagnétique.

La fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$  est définie par la formule [112] :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad \text{III.8}$$

$\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  sont respectivement les parties: réelle (qui traduit l'absorption du matériau) et imaginaire (liée à la polarisation du milieu) de la fonction diélectrique, où  $\omega$  est le rayonnement électromagnétique qui frappe le cristal.

## Chapitre III : Résultats et Discussions

Dans cette partie, nous allons traiter les propriétés optiques de  $Ba_2BMoO_6$  ( $B=Sm$  et  $Eu$ ) à travers l'étude de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique. Les figures III. 7 et III. 8 représentent la variation des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde obtenue par deux approximations : GGA et mBJ-GGA pour les composés  $Ba_2SmMoO_6$  et  $Ba_2EuMoO_6$

Les calculs que nous avons effectués sur nos composés  $Ba_2BMoO_6$  ( $B =Sm$  et  $Eu$ ) pour déterminer les propriétés optiques sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP LAPW). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA). La modification introduite par Becke et Johnson sur le potentiel d'échange et de corrélation (mBJ) a été appliquée sur l'approximation GGA. Nous avons calculé les variations, entre 0 et 12 eV, de la partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure. III. 7 et la figure III. 8

L'analyse de la composante réelle  $\epsilon_1(\omega)$  de la fonction diélectrique offre des informations précieuses sur les propriétés optiques de  $Ba_2SmMoO_6$  et de  $Ba_2EuMoO_6$ . Fig.III.7. a et Fig.III.8. a démontrent que la transition de valeurs négatives à positives dans  $\epsilon_1(\omega)$  signale une variation de l'énergie du plasmon [113], ce qui suggère que ces composés possèdent un caractère métallique dans des gammes d'énergie spécifiques. Plus précisément, les valeurs négatives détectées dans la plage de 0,5 eV à 1 eV indiquent une absorption substantielle de la lumière, ce qui entraîne une diminution de la transparence. Cependant, une grande partie des spectres infrarouges (0-0,5 eV) et visibles (1,52-3 eV) se caractérise par des valeurs positives qui s'étendent. Le comportement observé met en évidence les propriétés métalliques de ces matériaux et leur potentiel considérable pour une utilisation dans l'électronique nécessitant une interaction solide avec la lumière infrarouge et visible.

La composante imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la figure III. 7.b et de la figure III.8.b souligne les transitions électroniques des états occupés vers les états non occupés, se produisant principalement dans la gamme infrarouge à des énergies inférieures à 0.9 eV, apportant ainsi une confirmation supplémentaire du caractère métallique de ces composés. Au fur et à mesure que l'énergie du photon incident s'approche du domaine ultraviolet, plus de pics apparaissent. Néanmoins, l'amplitude de ces pics diminue à proportion que l'énergie s'accroît, rendant les transitions électroniques dans cette gamme quasi négligeable. Cela signifie que certains matériaux peuvent avoir une transparence UV restreinte tout en étant capables d'interagir efficacement avec des photons de faible énergie.

## Chapitre III : Résultats et Discussions

Les propriétés métalliques de  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  sont démontrées par le début de l'absorption à de faibles énergies du rayonnement photonique.

### III.2.6.2 Coefficient d'absorption ( $\alpha$ )

Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est un paramètre qui indique la puissance absorbée dans une unité de longueur de solide lorsque l'onde électromagnétique traverse une épaisseur unitaire du matériau. Il dépend de la fonction diélectrique complexe et est donné par la formule suivante [114, 115] :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}(\epsilon(\omega)) + |\epsilon(\omega)|}{2}} \quad \text{III.9}$$

Les spectres d'absorption de matériaux doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{BMoO}_6$  (B = Sm, Eu) sont présentés dans les figures III. 7.c et III. 8.c pour les approximations GGA et mBJ-GGA. L'absorption de  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  (Fig. III .8-c) montre une augmentation significative dans le domaine infrarouge, atteignant un chiffre de  $28,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  à 0,9 eV. Par la suite, il y a une diminution dans le domaine visible, avec l'absorption la plus basse enregistrée à 2.16 eV, ce qui correspond à une valeur de  $3.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . L'intensité de l'absorption s'accroît considérablement dans la région ultraviolette (UV), atteignant son niveau maximal à  $125 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  à 7,5 eV (165 nm), au sein du spectre de l'extrême ultraviolet (EUV). Le composé  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  présente un motif semblable avec des valeurs de paramètre quelque peu distinctes ; l'absorption de ce composé est illustrée en Fig. III. 7-c. L'absorption significative des ultraviolets (UV) suggère que ces composés ont un potentiel considérable dans les applications nécessitant une conversion efficace de l'énergie UV, telles que les cellules photovoltaïques modernes utilisées dans les missions spatiales ou les systèmes satellitaires, où l'utilisation de la lumière UV est d'une importance capitale.

### III.2.6.3 La conductivité optique ( $\sigma$ )

La conductivité optique qui est une grandeur complexe peut être donnée par l'expression suivante :

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \epsilon(\omega) \quad \text{III.10}$$

## Chapitre III : Résultats et Discussions

L'application d'un champ électromagnétique induit la conduction d'électrons, qui se manifeste par une conductivité optique.

Les figures III. 7.d et III. 8.d montrent la conductivité optique pour nos composés  $Ba_2BMoO_6$  ( $B = Sm, Eu$ ) avec les approximations GGA et mBJ-GGA. Dans le spectre visible, la conductivité optique de  $Ba_2EuMoO_6$  diminue considérablement, ce qui indique une réduction de l'absorption et de la transmission d'énergie électromagnétique ; cela signifie que le matériau interagit moins avec la lumière entrante dans le domaine visible en raison de transitions électroniques plus petites entre les niveaux d'énergie.

L'absence d'absorption significative ou de transitions électroniques signifie une sensibilité réduite à la lumière visible, ce qui diminue l'absorption et la réflexion optiques dans cette gamme. Cependant, la conductivité optique augmente considérablement lorsque l'énergie des photons se rapproche de la plage de l'ultraviolet. La conductivité optique la plus élevée est de  $5,94 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ . L'énergie supplémentaire des photons UV déplace un plus grand nombre d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction ; cela intensifie les transitions électroniques et améliore la manière dont le matériau interagit avec la lumière, augmentant considérablement sa conductivité optique. Le composé  $Ba_2SmMoO_6$  présente une tendance similaire, mais des valeurs de conductivité optique légèrement différentes. Les deux matériaux ont présenté une augmentation notable de la conductivité optique à mesure que l'énergie progressait vers le domaine UV, indiquant une absorption et une interaction lumineuses accrues. Ces matériaux sont parfaitement adaptés pour les détecteurs UV en raison de leur conductivité optique améliorée. Ces appareils requièrent des matériaux capables d'absorber efficacement la lumière UV et de provoquer des transitions électroniques pour détecter et mesurer la radiation UV avec une grande sensibilité [116].

### III.2.6.4 La Réflectivité $R(\omega)$ :

La réflectivité ( $R$ ) est généralement déterminée par la relation entre la puissance réfléchie et la puissance incidente. Elle dépend de l'indice de réfraction donné par la formule suivante [114, 115] :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{III.11}$$

## Chapitre III : Résultats et Discussions

La figure III. 7.e et la figure III. 8.e présentent les données de réflectivité pour les matériaux doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2BMoO_6$  (B=Sm, Eu) en utilisant les approximations : GGA et mBj-GGA.

Les caractéristiques de réflectivité de  $Ba_2SmMoO_6$  et de  $Ba_2EuMoO_6$  présentent des tendances fascinantes. Initialement, dans la gamme basse énergie, l'indice de réflexion statique dépasse 81 %, soulignant ainsi le caractère métallique robuste de ces matériaux. Cependant, sur le spectre visible, la réflexion se réduit à environ 25 %, ce qui suggère l'impact des oscillations plasmoniques sur les propriétés optiques. L'interaction dynamique entre les modes de réflexion statique et induite par plasmon laisse entendre que ces matériaux pourraient être très efficaces dans les systèmes optiques nécessitant un contrôle précis de la réflexion et de l'absorption. Des exemples de tels systèmes incluent les revêtements optiques raffinés, les réflecteurs et les dispositifs photoniques.

### III.2.6.5 L'indice de réfraction :

On utilise également un autre paramètre complexe associé à  $\epsilon(\omega)$  pour caractériser le milieu, à savoir l'indice de réfraction complexe. La relation entre la fonction diélectrique et l'indice complexe de réfraction est établie via les relations de Kramer-Kronig [117], qui donne :

$$\epsilon(\omega) = N^2 \quad \text{III.12}$$

L'indice de réfraction complexe  $N(\omega)$  est une quantité complexe [118] :

$$N(\omega) = n(\omega) - ik(\omega) \quad \text{III.13}$$

$n(\omega)$  représente la section réelle de l'indice de réfraction complexe (indice de réfraction), tandis que  $ik(\omega)$  correspond à la partie imaginaire de l'indice de réfraction (le coefficient d'extinction) du matériau, pouvant être déterminé par les relations suivantes [119,120]

$$n(\omega) = ([\{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)\}^{1/2} + \epsilon_1(\omega)]^{1/2}) / \sqrt{2} \quad \text{III.14}$$

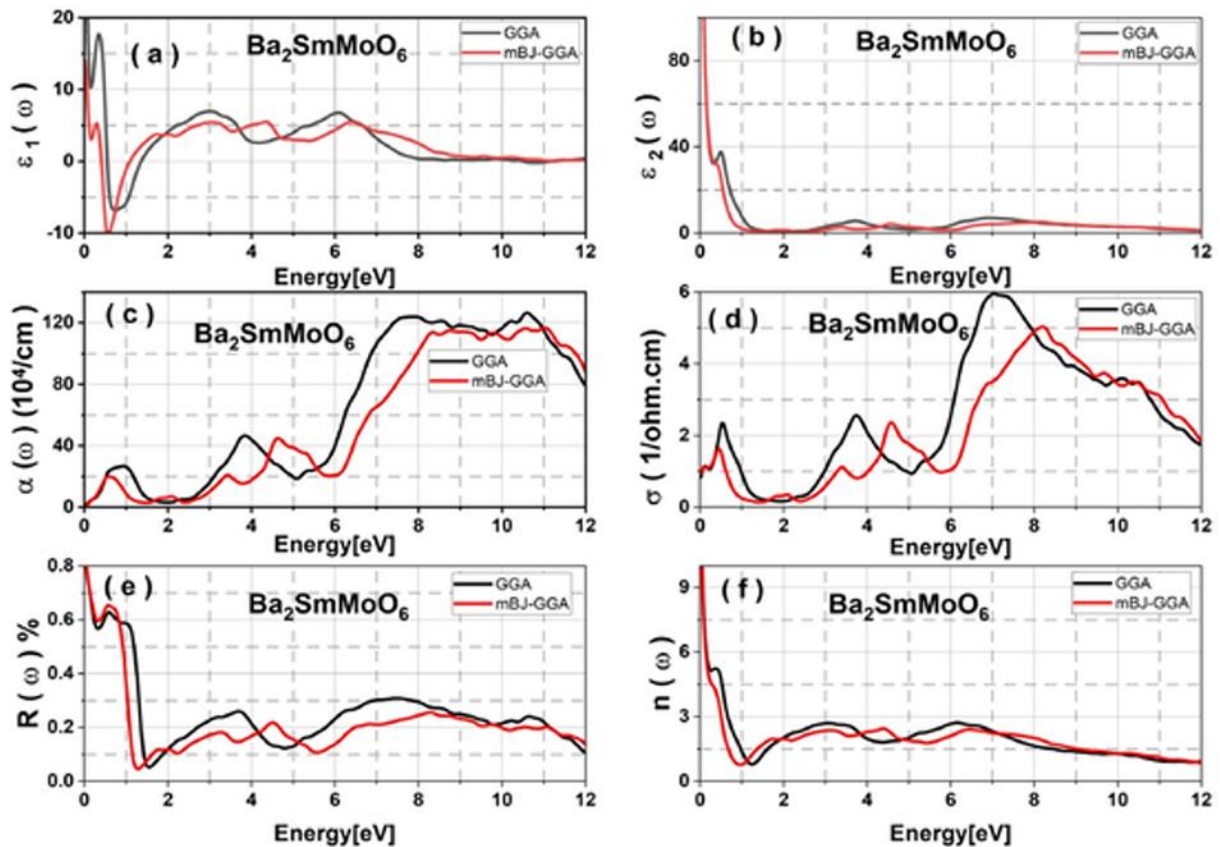
$$k(\omega) = ([\{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)\}^{1/2} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2}) / \sqrt{2} \quad \text{III.15}$$

Les Figures III.7.f et III.8.f montrent Le comportement fascinant du composant réel de l'indice de réfraction ( $n(\omega)$ ) à différents niveaux d'énergie.

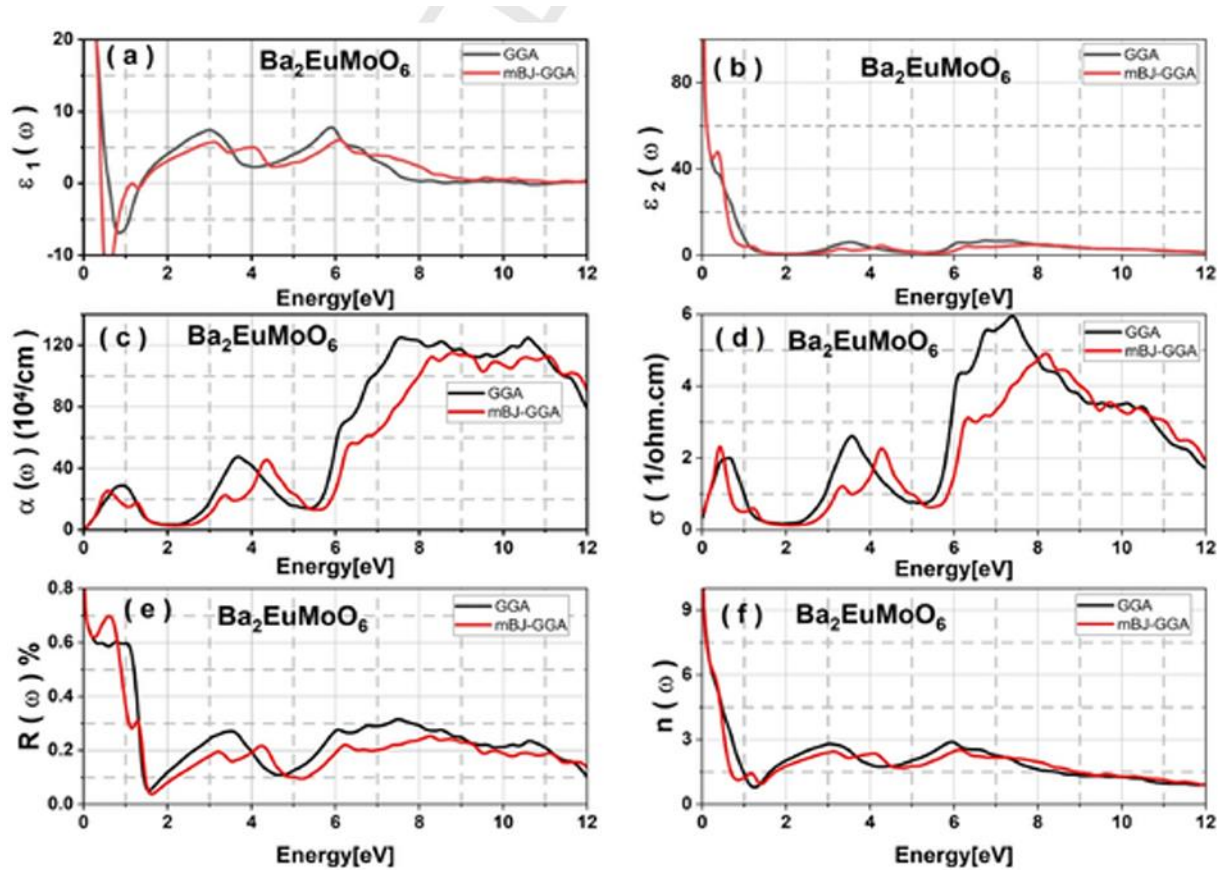
L'indice de réfraction élevé à des énergies plus basses est attribué aux orbitales partiellement remplies dans les atomes de Co et I, qui contribuent finalement au comportement métallique de ces composés. Vers la fin de la gamme infrarouge (1,1 eV–1,40 eV), on observe une

### Chapitre III : Résultats et Discussions

diminution manifeste de l'indice de réfraction. Cela est associé à des valeurs négatives de  $\epsilon_1(\omega)$ , indique la présence de « super-luminescence ». L'apparition de la lumière réfractée qui peut dépasser la vitesse de la lumière dans le vide est un sujet d'études approfondies dans le domaine de la photonique avancée. Ce phénomène pourrait favoriser l'évolution de technologies optiques novatrices capables de contrôler la vitesse de la lumière.



**Figure III.7** Propriétés optiques de double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$ , calculées en utilisant les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA.



**Figure III.8** Propriétés optiques de double pérovskite  $Ba_2EuMoO_6$ , calculées en utilisant les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA.

### III.2.7 Propriétés Thermoélectriques

La thermoélectricité se réfère à la transformation directe des variations de température en énergie électrique ou inversement, grâce à un processus connu sous le nom d'effet thermoélectrique. Elle offre la possibilité de produire de l'électricité grâce à un gradient thermique ou d'établir un gradient thermique en introduisant un courant électrique. Les possibilités d'application de la thermoélectricité sont nombreuses. Un domaine signifiant est la récupération de la chaleur perdue [121]. Les semi-conducteurs à bande étroite et les composés semi-métalliques constituent des matériaux thermoélectriques appropriés grâce à leur mobilité élevée des porteurs de charge par rapport aux autres semi-conducteurs classiques [122]. Les modules thermoélectriques, largement valorisés pour l'effet Seebeck, ont la capacité de générer un courant électrique à partir d'un gradient thermique, rendant ainsi possible l'exploitation des sources de chaleur résiduelle [123-124]. Cette caractéristique physique a poussé les scientifiques à rechercher des matériaux présentant une conductivité thermique comparable à celle du verre et une conductivité électrique élevée similaire à celle

## Chapitre III : Résultats et Discussions

des cristaux [125, 126]. Trouver un matériau thermoélectrique hautement efficace demeure une tâche complexe pour les scientifiques, en vue de satisfaire aux exigences du marché. Par la suite, une analyse des caractéristiques de conduction des pérovskites doubles  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  a été effectuée avec le code BoltzTrap [105] intégré dans le package Wien2k, en suivant l'approximation GGA. En tenant compte des propriétés électroniques de nos matériaux, nous avons décidé de calculer les propriétés thermoélectriques suivantes : Coefficient de Seebeck  $S$ , conductivité électrique par temps de relaxation  $\sigma/\tau$ , la conductivité thermique électronique par temps de relaxation  $ke/\tau$  et le facteur de mérite  $ZT$ . On explore leur comportement thermoélectrique dans une plage de température allant de 100 à 800 K. Les modifications de ces quatre paramètres déjà précisées, accompagnées de la variation de température pour la double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{BMoO}_6$  et en conformité avec l'approximation GGA, sont illustrées par la Fig. III.9 pour le coefficient Seebeck, la Fig. III.10 pour la conductivité électrique par temps de relaxation  $\sigma/\tau$ , la Fig. III.11 pour la conductivité thermique électronique par temps de relaxation  $ke/\tau$  et, finalement, la Fig. III.12 pour le facteur de mérite ( $ZT$ ).

### III.2.7.1 Coefficient de Seebeck

Le phénomène de Seebeck se manifeste par la création d'un écart de potentiel à l'interface de deux matières placées dans une zone à température différente ; cette variation de potentiel est causée par le déplacement des électrons mobiles de la zone chaude vers la zone froide. Le coefficient de Seebeck  $S$  est défini comme le rapport entre la force thermo électromotrice générée ou la tension, et la différence de température appliquée.

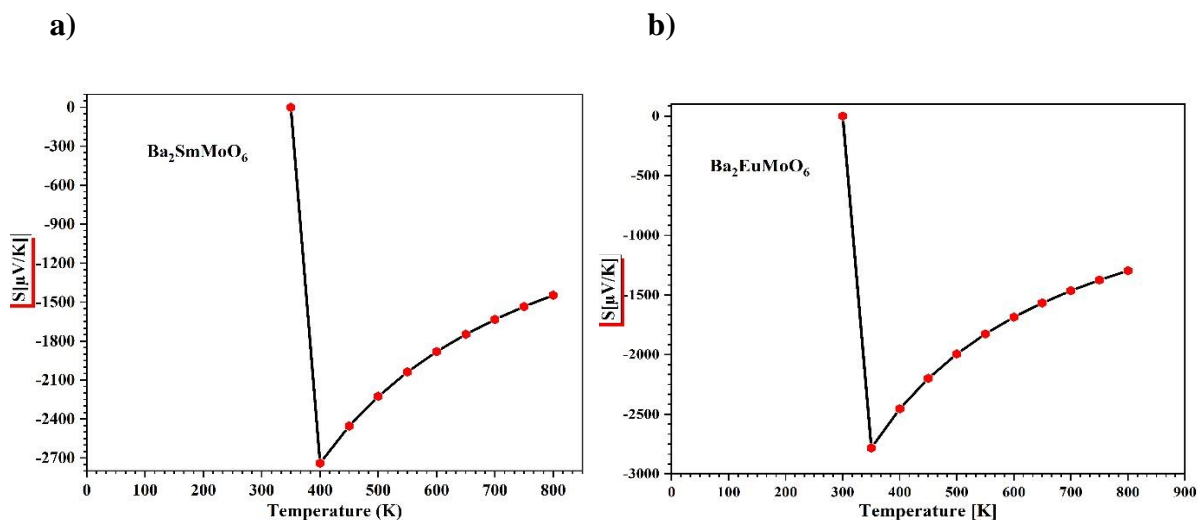
$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad \text{III.16}$$

La valeur de la différence de potentiel relève du type et des propriétés des matériaux examinés ; pour les matériaux où les porteurs de charge principaux sont des trous (type p), le coefficient de Seebeck est positif, tandis que pour ceux où les porteurs de charge principaux sont des électrons (type n), le coefficient de Seebeck est négatif. L'emploi de matériaux présentant un fort coefficient de Seebeck est crucial pour l'excellente performance des générateurs et des refroidisseurs thermoélectriques. Pour obtenir de bonnes caractéristiques thermoélectriques, le matériau doit posséder un coefficient de Seebeck  $S$  élevé.

La figure III.9 indique la variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les (DPs)  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$ . On constate que le coefficient de Seebeck

### Chapitre III : Résultats et Discussions

s'accroît avec l'élévation de la température, passant d'une valeur minimale à 400 K ( $-2739.55 \mu\text{V/K}$ ) à une valeur maximale à 800 K ( $-1446.62 \mu\text{V/K}$ ). Une observation similaire est faite pour  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$ , où le coefficient de Seebeck augmente avec la montée de la température, atteignant un minimum de  $-2781.87 \mu\text{V/K}$  (350 K) à un maximum de  $-1296.16 \mu\text{V/K}$  (800 K), en utilisant une approximation mBJ-GGA. On peut affirmer que le coefficient de Seebeck de  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et de  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  montre une dépendance significative à la température, augmentant alors que la température passe de 400 K à 800 K. L'augmentation notable du coefficient de Seebeck avec la température indique une amélioration possible des performances thermoélectriques de ces matériaux à des températures plus élevées. Cette augmentation implique une meilleure efficacité dans la conversion de la chaleur en énergie électrique à des températures élevées. Les valeurs négatives du coefficient de Seebeck signalent que  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et de  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  sont des matériaux n-types [108], où les porteurs de charge sont essentiellement des électrons. Grâce à leur coefficient de Seebeck croissant avec la température, ces doubles pérovskites pourraient être envisagées pour des applications thermoélectriques à haute température, leur efficacité s'améliorant à mesure que la température de fonctionnement augmente. Globalement, la tendance observée met en évidence le potentiel de  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et de  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  comme candidats prometteurs pour des dispositifs thermoélectriques fonctionnant dans des environnements à haute température.



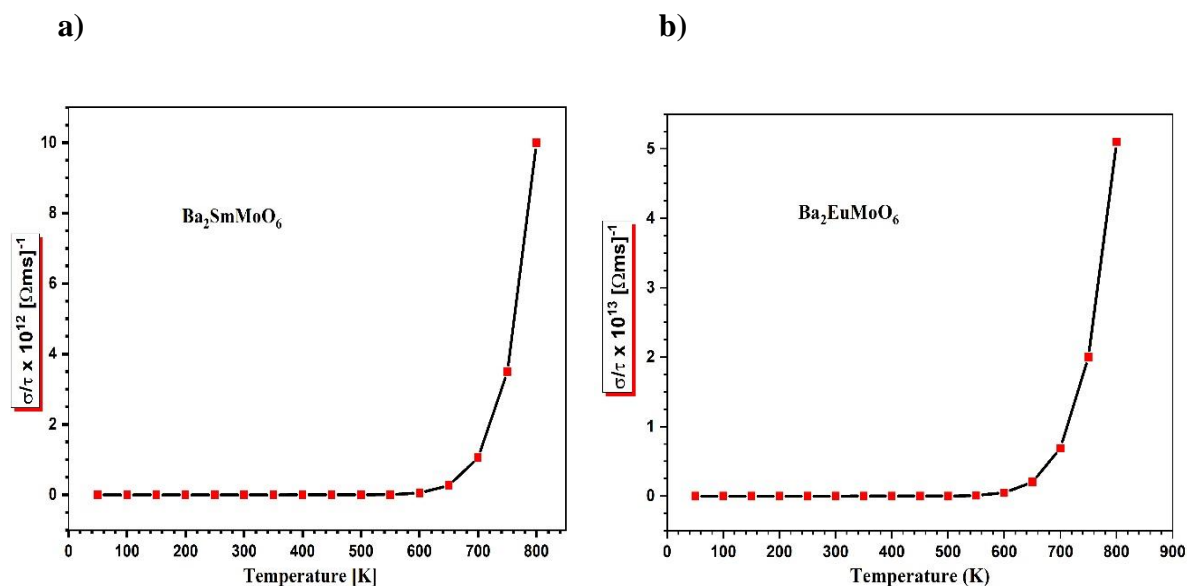
**Figure III.9** Coefficient de Seebeck ( $S$ ) en fonction de la température pour : (a)  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$ , (b)  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$

### III.2.7.2 La conductivité électrique :

Le terme qui désigne la capacité d'un matériau à autoriser le passage sans obstacle des charges électriques est la conductivité électrique [128]. Cependant, la résistivité freine le déplacement de ces charges, bloquant de ce fait le passage de l'électricité. Ainsi, la conductivité électrique offre une perspective pour saisir la relation entre le mouvement libre des porteurs de charge (électrons/trous) et le courant qui en découle. Afin d'être applicable dans le secteur de la thermoélectricité, il faut que le rapport de la conductivité électrique au temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) soit assez grand [129]. Les matériaux ayant une conductivité électrique élevée favorisent un flux d'électrons facile et constituent de bons conducteurs d'électricité. La conductivité électrique par temps de relaxation  $\sigma/\tau$  est liée à la relation entre le courant électrique et les porteurs de charges libres (électrons et trous). Effectivement, une augmentation de  $\sigma/\tau$  conduirait à une diminution des pertes de chaleur dues à l'effet Joule. La Figure III.10 illustre la conductivité électrique en fonction de la température, s'étendant de 50 K à 900 K, pour les composés  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et de  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$ . On constate que la valeur de  $\sigma/\tau$  est très faible dans l'intervalle de température allant de 50 à environ 650 K. D'autre part, jusqu'à ces températures, les valeurs de  $\sigma/\tau$  de ces composés présentent une augmentation linéaire avec une montée progressive de la température. Pour  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$ , sa valeur maximale est de  $10 \times 10^{12} (\Omega \cdot \text{ms})^{-1}$  tandis que pour  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$ , elle est de  $50 \times 10^{12} (\Omega \cdot \text{ms})^{-1}$ , d'après la Fig.7, on peut déduire que la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) à la fois pour le  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et de  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  est très faible, indiquant une mobilité limitée des porteurs de charge à des températures plus basses. Lorsque la température dépasse 650 K, une augmentation rapide et linéaire de la conductivité électrique est observée pour les deux composés, ce qui suggère que des températures plus élevées améliorent considérablement la mobilité des porteurs de charge. On observe une conductivité électrique maximale de  $10,5 \times 10^{12} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$  pour  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et de  $50 \times 10^{12} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$  pour  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  à la température la plus élevée mesurée. Cela signifie que  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  possède une conductivité électrique supérieure à celle de  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$ , ce qui en fait un candidat potentiellement plus adapté aux applications à haute température. L'augmentation significative de la conductivité électrique à des températures plus élevées indique que ces matériaux pourraient présenter un comportement semi-conducteur, dans lequel l'activation thermique des porteurs de charge joue un rôle essentiel dans l'amélioration de la conduction. La valeur notable de  $\sigma$  établie pour  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et de  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  indique que ces composés présentent une résistivité plus faible et un moindre échauffement Joule, ce qui les positionne avantageusement pour des applications thermoélectriques [108-130,142],

## Chapitre III : Résultats et Discussions

où un transport efficace de charge est primordial. Globalement, ces constatations indiquent que  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et de  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  présentent des caractéristiques de conductivité électrique prometteuses, surtout à haute température, ce qui en fait des candidats potentiels pour des applications thermoélectriques et autres applications à haute température.



**Figure III.10** Conductivité électrique par temps de relaxation  $\sigma/\tau$  en fonction de la température pour : (a)  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$ , (b)  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$

### III.2.7.3 La conductivité thermique électronique :

L'optimisation des matériaux thermoélectriques repose en grande partie sur la conductivité thermique, qui est une propriété fondamentale. Une conductivité thermique élevée aurait tendance à prévenir l'établissement d'un gradient de température, facilitant ainsi le passage de la chaleur à travers le matériau sans rencontrer d'obstacle. Il serait donc indispensable d'améliorer un matériau thermoélectrique par la diminution de la conductivité thermique tout en préservant la conductivité électrique. La formule [143] permet de déterminer la conductivité thermique des matériaux semi-conducteurs :

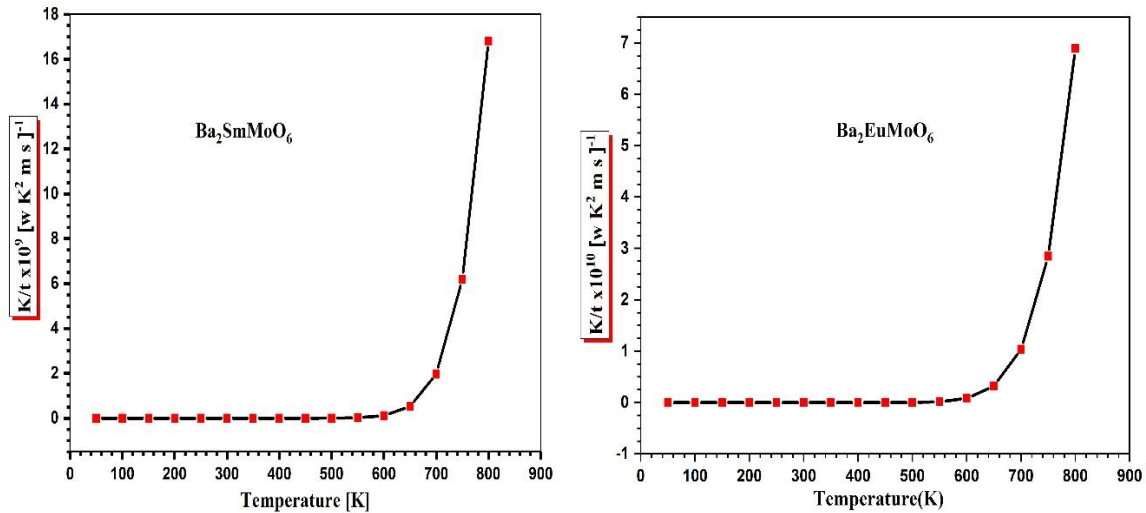
$$K = K_e + K_l \quad \text{III.17}$$

Où  $K_e$  et  $K_l$  sont respectivement la partie électronique (électrons et trous transportent la chaleur) et la partie vibrationnelle du réseau (contribution des phonons).

La figure III.11 (a et b) représente l'évolution de la conductivité thermique par temps de relaxation ( $K_e/\tau$ ) en fonction de la température pour les matériaux doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{BMoO}_6$  ( $B = \text{Sm}, \text{Eu}$ ). Il est à noter que les graphiques de conductivité thermique des matériaux électriques et électroniques montrent une ressemblance frappante. De plus, la

### Chapitre III : Résultats et Discussions

conductivité thermique du matériau à l'étude augmente avec des températures plus élevées. Le composé  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  a montré les plus hauts niveaux de conductivité thermique, atteignant  $17.3 \times 10^9$  [W/m.K.s]. La similarité frappante entre les graphes de conductivité thermique électrique et électronique suggère un lien important entre ces deux caractéristiques. Cela suggère que les éléments qui régulent le débit d'électricité ont également une influence significative sur le transfert de chaleur dans  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$ . La conductivité électrique et la conductivité thermique présentent toutes deux une corrélation positive avec la température, ce qui signifie qu'elles s'accroissent à mesure que la température augmente. Le motif régulier observé indique que les températures élevées intensifient le déplacement des porteurs de charge et des phonons, entraînant une conductivité accrue. La conductivité thermique de  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  est particulièrement élevée, atteignant jusqu'à  $17.3 \times 10^9$  [W/m.k.s]. La grande conductivité thermique du matériau témoigne de son efficacité à transférer la chaleur, ce qui est un facteur déterminant de sa performance dans les applications thermoélectriques. L'augmentation de la conductivité thermique avec la température, associée aux valeurs significatives rapportées, suggère, que bien que le  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  puisse efficacement conduire la chaleur, cela pourrait potentiellement compromettre l'efficacité thermodynamique. Une conductivité thermique élevée peut nuire à l'efficacité des systèmes thermodynamiques en réduisant la différence de température nécessaire pour transformer la chaleur en énergie électrique.  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  présente des caractéristiques qui le rendent idéal pour des applications nécessitant une conductivité thermique et électrique supérieure, comme les systèmes de gestion thermique et les dispositifs électroniques à haute température. Toutefois, dans le cadre des applications thermoélectriques, il pourrait être indispensable d'explorer des méthodes pour réduire la conductivité thermique tout en maintenant une conductivité électrique élevée. Dans l'ensemble,  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  est caractérisé par une conductivité électrique et thermique notablement dépendante de la température, surtout en ce qui concerne ses valeurs impressionnantes de conductivité thermique. Par conséquent, cela démontre un potentiel considérable en tant que matériau destiné aux applications à haute température nécessitant une conduction thermique et électrique efficace.



**Figure III.11** Conductivité thermique électronique par temps de relaxation  $K_e/t$  en fonction de la température pour : (a) Ba<sub>2</sub>SmMoO<sub>6</sub>, (b) Ba<sub>2</sub>EuMoO<sub>6</sub>

### III.2.7.4 Le facteur de mérite ZT :

On évalue les caractéristiques d'un matériau thermoélectrique à l'aide d'un indice sans dimension connu sous le nom de facteur de mérite ZT [144], qui est déterminé par la formule suivante :

$$ZT = S^2 T \frac{\sigma}{K} \quad \text{III.14}$$

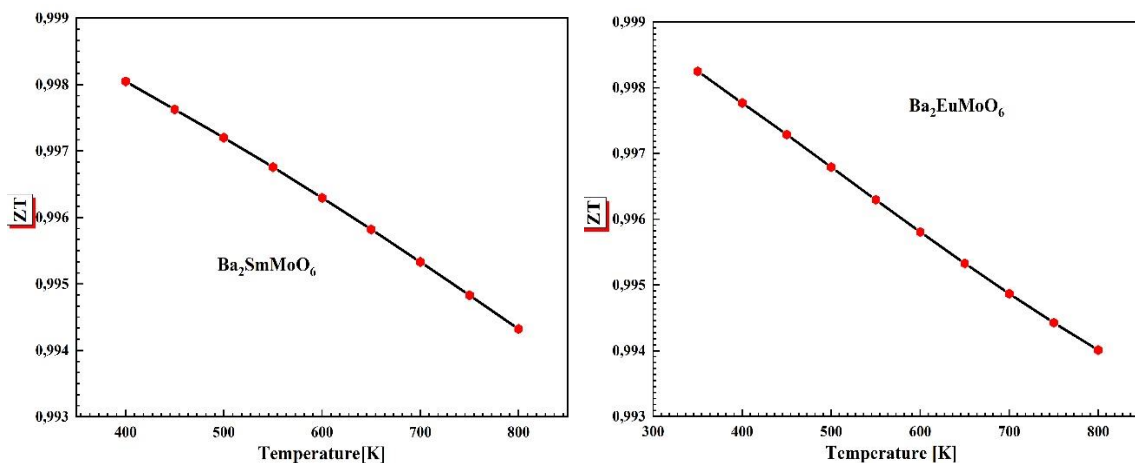
T est la température absolue (en Kelvin), S le coefficient Seebeck (ou pouvoir thermoélectrique),  $\sigma$  la conductivité électrique et K la conductivité thermique.

Afin d'améliorer les caractéristiques de transport d'un matériau, le coefficient de mérite ZT doit être maximal (proche ou supérieur à l'unité), ce qui nécessite que le coefficient Seebeck S et la conductivité électrique soient aussi importants que possible, alors que la conductivité thermique K doit être réduite sans entraver le déplacement électronique des charges [145].

La figure III. 12 (a et b) montre la variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour les composés Ba<sub>2</sub>SmMoO<sub>6</sub> et Ba<sub>2</sub>EuMoO<sub>6</sub>. D'après les courbes, une fois que la température du matériau augmente, le facteur de mérite ZT diminue légèrement, se situant un peu au-dessus de 0.995. Comme illustré dans la Fig.III.12, les valeurs ZT indiquent un bon facteur de mérite pour Ba<sub>2</sub>SmMoO<sub>6</sub> et Ba<sub>2</sub>EuMoO<sub>6</sub>. Ces matériaux présentent des propriétés thermoélectriques prometteuses, atteignant ou dépassant la valeur ZT idéale de 1. Le facteur de mérite (ZT) des deux matériaux diminue légèrement avec la température. À des températures élevées, les matériaux fonctionnent bien

## Chapitre III : Résultats et Discussions

thermodynamiquement; cependant l'efficacité se réduit. Des valeurs  $ZT$  intéressantes indiquent un coefficient de Seebeck élevé ( $S$ ), une conductivité électrique forte ( $\sigma$ ) et une conductivité thermique minimisée ( $\kappa$ ). L'optimisation de la performance thermoélectrique nécessite cet équilibre. Pour les applications thermoélectriques,  $Ba_2SmMoO_6$  et  $Ba_2EuMoO_6$  présentent des valeurs  $ZT$  proches de l'unité, ce qui indique que ces matériaux peuvent être utilisés dans des applications thermoélectriques à haute température, où l'efficacité est liée à un indice de performance élevé.  $ZT$  baisse légèrement avec la température. Pour conclure,  $Ba_2SmMoO_6$  et  $Ba_2EuMoO_6$  présentent des valeurs thermodynamiques remarquables, témoignant de leur efficacité thermoélectrique.  $ZT$  diminue avec la température, ce qui indique la nécessité d'un développement supplémentaire ; cependant, leur performance à haute température est prometteuse.



**Figure III.12** Facteur de mérite  $ZT$  en fonction de la température pour : (a)  $Ba_2SmMoO_6$ , (b)  $Ba_2EuMoO_6$

### III.2.8 Conclusion

En nous appuyant sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), et en recommandant comme potentiels d'échange et de corrélation les deux méthodes suivantes : l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation du gradient généralisé avec la modification de Becke-Johnson modifiée (mBJ-GGA), nous avons mené des études détaillées pour déterminer et analyser les propriétés structurales,

### Chapitre III : Résultats et Discussions

électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques des doubles pérovskites (DPs) à base de terres rares  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$ . Les propriétés structurales ont montré que  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  manifestent une stabilité en phase ferromagnétique.  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  présente une caractéristique demi-métallique et possède un gap énergétique indirect de 3.80 eV dans la direction W-X, comme le montrent ses propriétés électroniques. Par ailleurs,  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  présente un gap énergétique direct de 3,03 eV dans la direction X-X et manifeste également des caractéristiques demi-métalliques. L'étude magnétique a démontré que  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  possède un moment magnétique de spin total de 7  $\mu\text{B}$ , principalement attribuable à la contribution de l'Eu (5.98  $\mu\text{B}$ ). En revanche,  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  présente un moment magnétique de spin total de 6  $\mu\text{B}$ , avec une contribution de Sm de 4.53  $\mu\text{B}$ . Les deux matériaux présentent de bonnes caractéristiques thermoélectriques à des températures élevées, marquées par des coefficients Seebeck notables et des conductivités électriques, dont la performance s'améliore avec l'augmentation de la température. Cependant, leur conductivité thermique élevée signifie qu'un perfectionnement supplémentaire est nécessaire pour obtenir un équilibre adéquat entre la conduction thermique et l'efficacité thermoélectrique. Même si on constate une légère diminution du coefficient de mérite (ZT) avec l'augmentation de la température, les valeurs de ZT restent à proximité de l'unité. Cela souligne le potentiel de  $\text{Ba}_2\text{SmMoO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{EuMoO}_6$  pour des applications thermoélectriques à haute température. Les propriétés optiques de ces composés suggèrent leur potentiel pour diverses applications technologiques avancées. Grâce à leur grande capacité d'absorption UV, elles sont idéales pour les systèmes de conversion d'énergie solaire dans l'espace. De plus, leurs propriétés réfractives et réfléchissantes uniques peuvent être exploitées dans des domaines avancés de la photonique, des revêtements optiques et autres secteurs de l'ingénierie nécessitant une manipulation précise des interactions lumière-matière. La capacité à contrôler avec précision la vitesse de la lumière grâce à la super luminescence souligne plus leur importance dans la technologie optique de pointe.

### III.3 Partie 2: Etude des propriétés physiques des composés double pérovskite $A_2LiOsO_6$

Dans cette section de ce chapitre, nous détaillerons les résultats majeurs obtenus pour les composés doubles pérovskites (DPs)  $A_2LiOsO_6$  avec ( $A= Sr, Ba$  et  $Ca$ ).

#### III.3.1 Détails de calcul

Cette étude détermine les propriétés des oxydes doubles pérovskites (DPs) en utilisant la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) [146, 147] qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [148]. Elle se base sur le code Wien2k pour cela [149]. L'approche du potentiel d'échange-corrélation a essentiellement été abordée à travers l'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE-GGA) [150]. L'éventuel de Becke-Johnson récemment modifié (mBJ-GGA) a aussi été employé, étant donné son efficacité remarquable dans les calculs des bandes interdites [151-155]. Nous avons également employé GGA + U pour corriger les systèmes fortement corrélés, où U représente la correction de l'interaction de Coulomb Hubbard. Ainsi, le paramètre de corrélation de répulsion coulombienne (U) a été employé pour les états d'Os (5d). Nous avons fait usage d'une valeur raisonnable pour les états Os (5d) :  $U = 2$  eV [139, 156,157].

Ces matériaux cristallisent dans le groupe d'espace Fm-3m (n° 225) illustré à la figure III.14. Les positions des atomes sont A (0,25, 0,25, 0,25) et (0,75, 0,75, 0,75) successivement ; Li (0, 0, 0), Os (0.5, 0.5, 0.5), O ( $\pm u, 0, 0$ ), (0,  $\pm u, 0$ ) et (0, 0,  $\pm u$ ). Où les valeurs u pour chaque composé sont présentées dans le tableau III.5. Cela a été calculé en minimisant les positions atomiques.

Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale est stable à l'intérieur de  $10^{-5}$  Ry. Dans ce calcul, nous avons utilisé le paramètre  $R_{MT} K_{max} = 8.0$ , qui détermine la taille de la matrice, où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon sphérique et  $K_{max}$  est la coupure de plan d'onde interstitiel. La valeur du paramètre  $G_{max}$  était fixée à 14 et une grille de 47 points k (10 x 10 x 10), donnant lieu à 1500 points k, a été utilisée pour les intégrations de zone de Brillouin. Le moment angulaire maximal à l'intérieur de la sphère a été étendu jusqu'à  $l_{max} = 10$  et la coupure d'énergie de base est considérée comme étant à -7.0 Ry. De plus, la théorie de transport semi-classique de Boltzmann et la théorie de bande rigide, telles qu'elles sont mises en œuvre dans le programme BoltzTraP, ont été utilisées pour déterminer les propriétés thermoélectriques [105].

## Chapitre III : Résultats et Discussions

### III.3.2. Propriétés structurales et stabilité

#### III.3.2.1 facteur de tolérance et énergie de formation

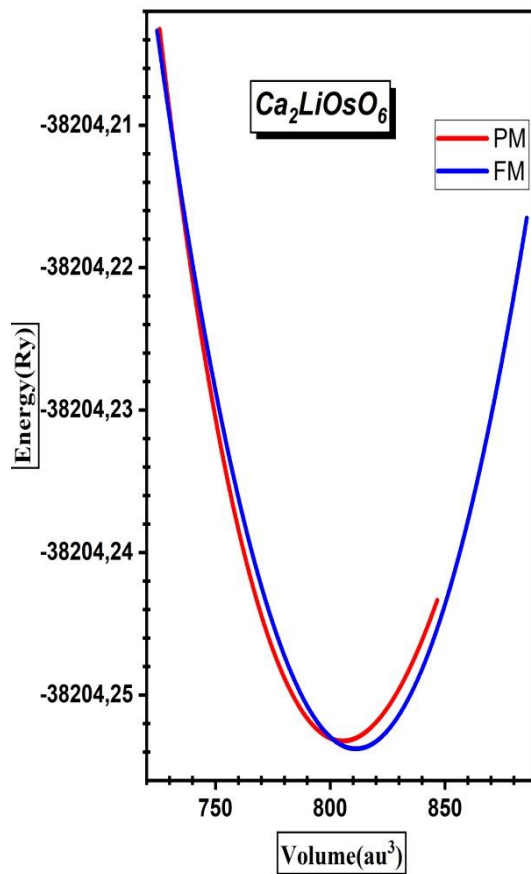
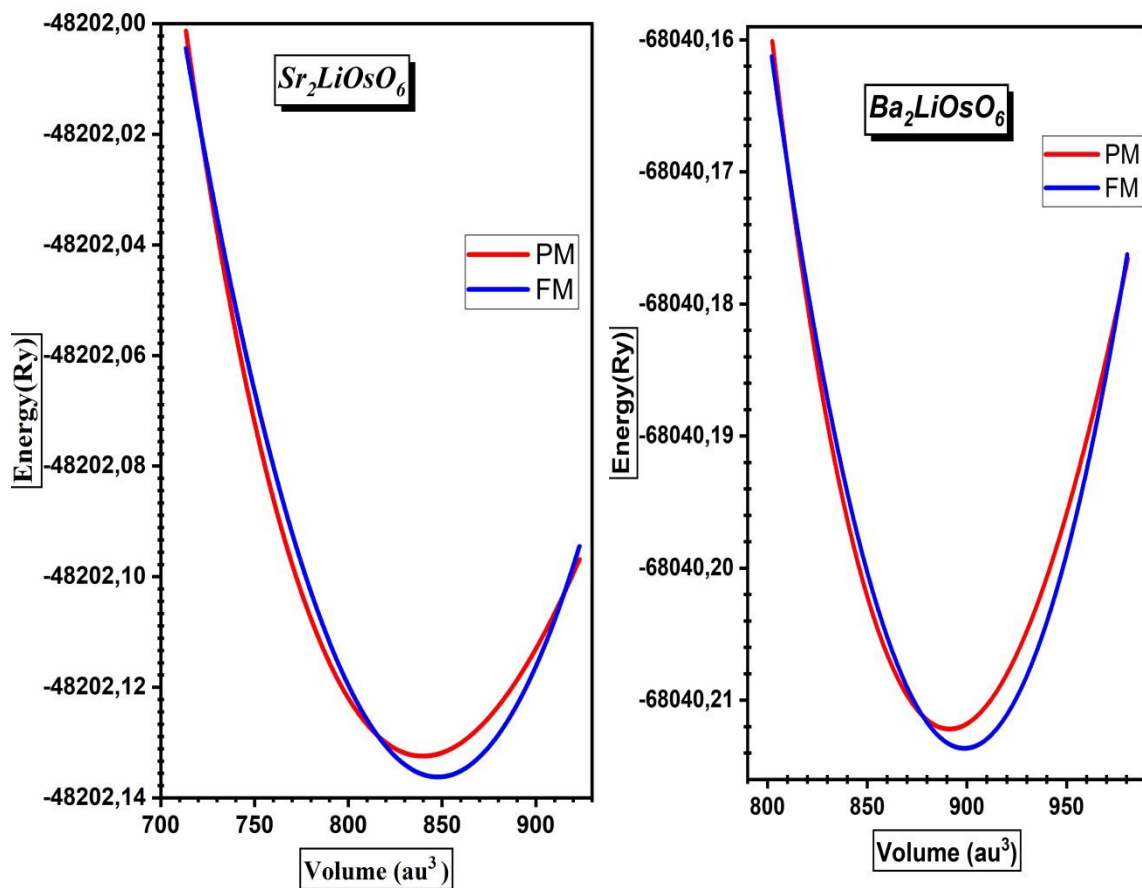
Cette partie se concentre sur l'analyse de nos matériaux étudiés en fonction des caractéristiques structurales et de la stabilité magnétique. Cette forme d'analyse est indispensable, puisqu'elle permet de collecter des informations relatives à la structure microscopique qui contribue à la prévision d'autres propriétés, comme les caractéristiques électroniques, élastiques, optiques, thermoélectriques et thermodynamiques. De plus, la connaissance de la phase magnétique stable est indispensable pour comprendre la science des matériaux magnétiques et la physique de la matière condensée. En employant des approximations GGA et en ajustant l'énergie par rapport au volume de la cellule dans les cas ferromagnétiques (FM) et paramagnétiques (PM), les résultats montrent que la phase FM présente l'énergie la plus basse. La différence d'énergie ( $\Delta E$ ) entre les phases magnétiques FM et PM pour chaque composé est calculée comme suit :  $|\Delta E| = E_{FM} - E_{PM}$ . On a obtenu les valeurs suivantes :  $\Delta E = 1.347 \cdot 10^{-3}$  eV,  $\Delta E = 2.450 \cdot 10^{-2}$  eV et  $\Delta E = 9.523 \cdot 10^{-4}$  eV respectivement pour les matériaux  $Sr_2LiOsO_6$ ,  $Ba_2LiOsO_6$  et  $Ca_2LiOsO_6$ . Pour déterminer les paramètres de réseau d'équilibre et d'autres caractéristiques physiques, comme le module d'élasticité (B) et la dérivée de pression ( $B_p$ ), les données recueillies concernant l'énergie totale en fonction du volume sont ajustées à l'équation de Murnaghan [107] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B_p(B_p - 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_p} - V_0 \right] + \frac{B}{B_p} (V - V_0) \quad \text{III. 15}$$

Où :  $E(V)$  : représente l'énergie de l'état fondamental lorsqu'elle est associée au volume de la cellule  $V$ . Le volume à l'état fondamental est  $V_0$ . L'équilibre énergétique global est  $E_0$ . On note le module de compressibilité et la dérivée de la pression sous les symboles  $B$  et  $B_p$ , respectivement.

La figure III.13. Illustre la variation de l'énergie totale pour les matériaux  $A_2LiOsO_6$  (où  $A = Sr, Ba$  et  $Ca$ ) sous stimulation en fonction du volume de la cellule unitaire. En ajustant les courbes à l'équation d'état de Murnaghan, on observe que la courbe énergie-volume de ces composés dans la configuration ferromagnétique est inférieure à celle des autres configurations (paramagnétique), ce qui indique une stabilité supérieure.

### Chapitre III : Résultats et Discussions



## Chapitre III : Résultats et Discussions

**Figure III.13** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $A_2LiOsO_6$  (A=Sr,Ba et Ca) en utilisant l'approximation GGA.

D'autre part, les paramètres de réseau d'équilibre, le module d'élasticité et sa première dérivée par rapport à la pression de ces matériaux ont été déterminés. La Table III.5 présente les valeurs obtenues pour ces paramètres géométriques. En fonction des cations A, B et B' utilisés, la structure cristalline adaptable de double pérovskite  $A_2BB'O_6$  convient à une multitude d'applications physiques et chimiques. En particulier, la relation entre les dimensions des sous-réseaux A-O, B-O2 et B'-O2 est essentielle pour déterminer la composition structurale du cristal. Cette relation est déterminée par le facteur de tolérance Goldschmidt, qui indique que la stabilité de la structure cristalline de la pérovskite se situe approximativement entre 0.75 et 1.026 [158]. Par ailleurs, le facteur octaédrique ( $\mu$ ) se situe approximativement entre 0.377 et 0.895 [159]. Le facteur de tolérance et le facteur octaédrique sont représentés par [158,159] :

$$t = \frac{R_{Ba} + R_O}{\sqrt{2}} (R_B + R_{Mo} + R_O) \quad \text{III.16}$$

$$\mu = \frac{r_{Li}/r_{Os}}{r_O} \quad \text{III.17}$$

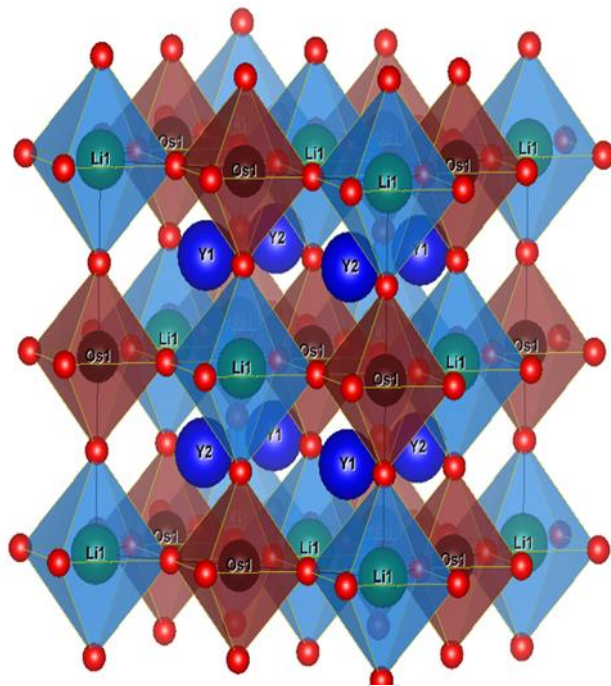
Où : les  $r_{Sr}$ ,  $r_{Ba}$ ,  $r_{Ca}$ ,  $r_{Li}$ ,  $r_{Os}$  et  $r_O$  correspondent aux rayons ioniques dans des dispositions octaédriques à 6 coordonnées pour les atomes de Sr, Ba, Ca, Li, Os et O, selon le tableau des rayons ioniques efficaces de Shannon [160]. Le maillage est plus déformé lorsque le facteur Goldschmidt dépasse 1. Le résultat obtenu se rapproche de cette condition, à savoir, la condition idéale de structure cubique pour la pérovskite, incluant ( $0.99 < t < 1.06$ ) [161, 162] et ( $0.377 < \mu < 0.895$ ) [159]. En conséquence, étant donné que l'angle de liaison Li-O-Os est de 180 degrés, les octaèdres  $LiO_6$  et  $OsO_6$  n'ont pas dévié de la forme cubique cristalline idéale ( $a^0 a^0 a^0$ ). Ainsi, la structure cristalline des composés doubles pérovskites  $Sr_2LiOsO_6$ ,  $Ba_2LiOsO_6$  et  $Ca_2LiOsO_6$  se cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) avec le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . La structure du composé double pérovskite cubique idéal  $A_2LiOsO_6$  (où A = Sr, Ba et Cs) est illustrée dans la Fig. III.14. Il est à noter que ces nouvelles doubles pérovskites examinées n'ont pas de rapport expérimental. Ainsi, notre recherche peut ouvrir la voie à d'autres études théoriques et expérimentales à l'avenir. De plus, nous avons calculé l'énergie de formation ( $\Delta H$ ) et l'énergie cohésive ( $E_{coh}$ ) afin de valider l'existence des composés étudiés et d'écartier la possibilité qu'ils se désintègrent spontanément en d'autres phases binaires ou élémentaires à travers les relations suivantes :

### Chapitre III : Résultats et Discussions

$$\Delta H = E_f^{A_2LiOsO_6} = E_{tot}^{A_2LiOsO_6} - (2E_A^{Bulk} + E_{Li}^{Bulk} + E_{Os}^{Bulk} + 6E_O^{Bulk}) \quad III.18$$

$$E_{Coh}(A_2LiOsO_6)_{Cubic} = E_{tot}^{A_2LiOsO_6} - [2E_A + E_{Li} + E_{Os} + 6E_O] \quad III.19$$

Où :  $E_{tot}^{A_2LiOsO_6}$  symbolise l'énergie d'équilibre des composés pérovskite  $A_2LiOsO_6$ , (avec A= Sr, Ba et Ca). L'énergie totale des atomes de strontium, baryum, calcium, lithium, osmium et oxygène dans la structure cristalline élémentaire stable est représentée par  $E_A$ ,  $E_{Li}$ ,  $E_{Os}$  and  $E_O$ . Les résultats obtenus concernant la formation d'énergie et l'énergie de cohésion (voir tableau 1) montrent que ces composés sont stables, qui peuvent être réalisés et synthétisés expérimentalement.



**Figure III.14** Structure cristalline du composé double pérovskite  $A_2LiOsO_6$  (A = Sr, Ba et Ca)

**Tableau III.5.** Les paramètres de structure cristalline pour les composés  $A_2LiOsO_6$  (avec A= Sr, Ba et Ca), selon notre calcul d'optimisation structurale, sont présentés en parallèle avec une étude expérimentale pour comparaison.

Paramètres Structurales	Sr <sub>2</sub> LiOsO <sub>6</sub>		Ba <sub>2</sub> LiOsO <sub>6</sub>		Ca <sub>2</sub> LiOsO <sub>6</sub>	
	Notre Travail	Expérimental	Notre Travail	Expérimental	Notre Travail	Expérimental
Groupe d'espace	Fm $\bar{3}$ m	Fm $\bar{3}$ m <sup>[21,22]</sup>	Fm $\bar{3}$ m	Fm $\bar{3}$ m <sup>[21,23]</sup>	Fm $\bar{3}$ m	Fm $\bar{3}$ m <sup>[21]</sup>
Paramètre de maille a(Å)	7.92	7.860 <sup>[21]</sup> 7.855 <sup>[22]</sup>	8.08	8.1046 <sup>[21]</sup> 8.1046 <sup>[23]</sup>	7.81	7.83 <sup>[21]</sup>
Facteur de Tolérance (t)	0.996		0.987		0.985	
Facteur Octaédrique ( $\mu$ )	0.459		0.459		0.459	
Cordonnés de l'oxygène ( $u$ )	0.238		0.261		0.261	
Module de compressibilité (B) (Gpa)	149.24		142.64		154.40	
Dérivée du module de compressibilité (Bp)	4.59		4.41		4.33	
Différence d'énergie ( $\Delta E$ ) (eV)	1.347 $10^{-3}$		2.450 $10^{-2}$		9.523 $10^{-4}$	
Energie de Formation E <sub>For</sub> (eV)	-1.124		-1.121		-1.127	
Energie cohésive E <sub>Coh</sub> (eV)	1.418		1.407		1.531	

### III.3.3 Propriétés électroniques

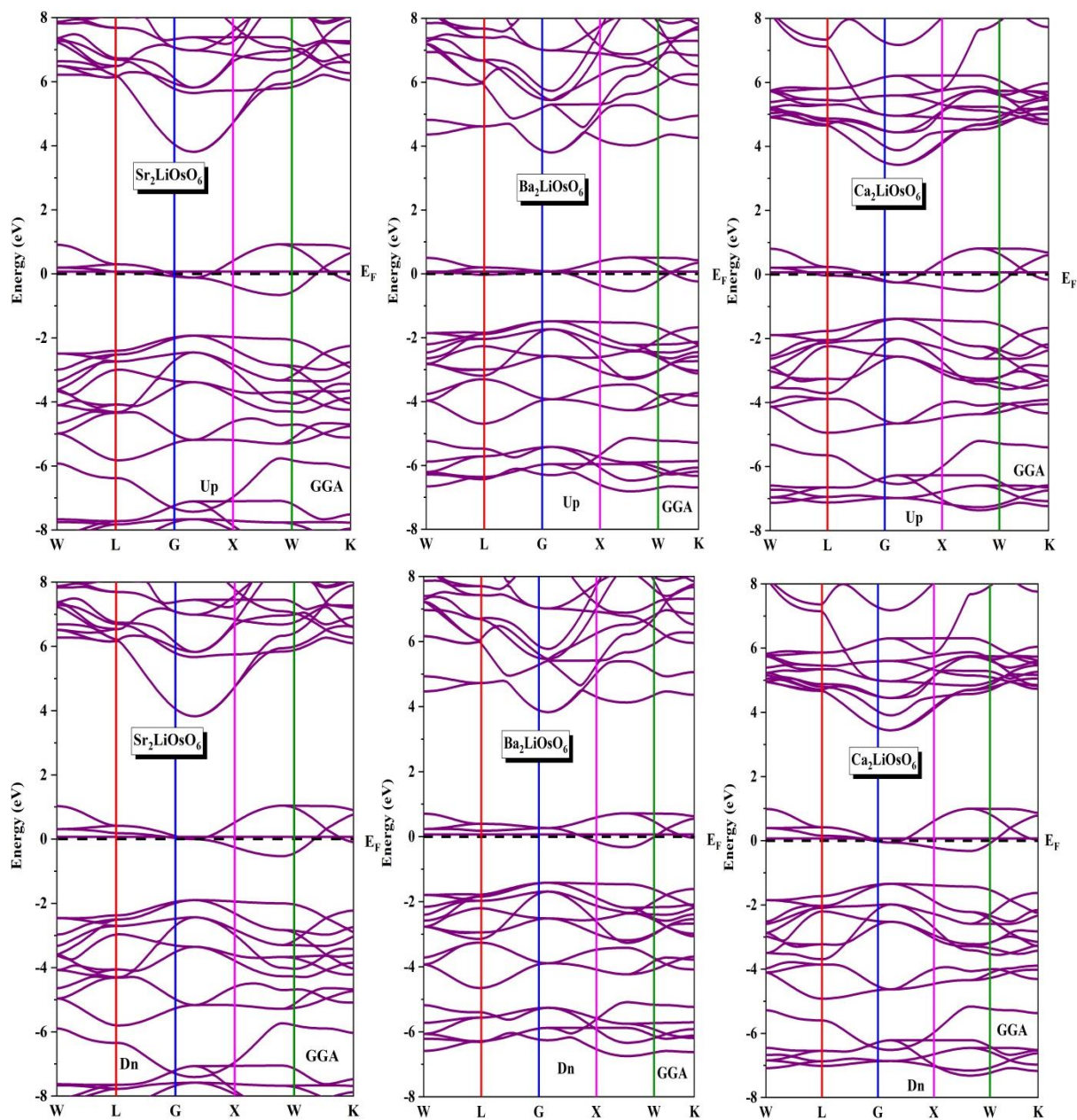
Les facteurs clés des propriétés électroniques, de la structure de bande et de la densité d'états sont la dispersion des électrons dans les bandes de valence et de conduction ainsi que la largeur du gap.

#### III.3.3.1 Structure de bande

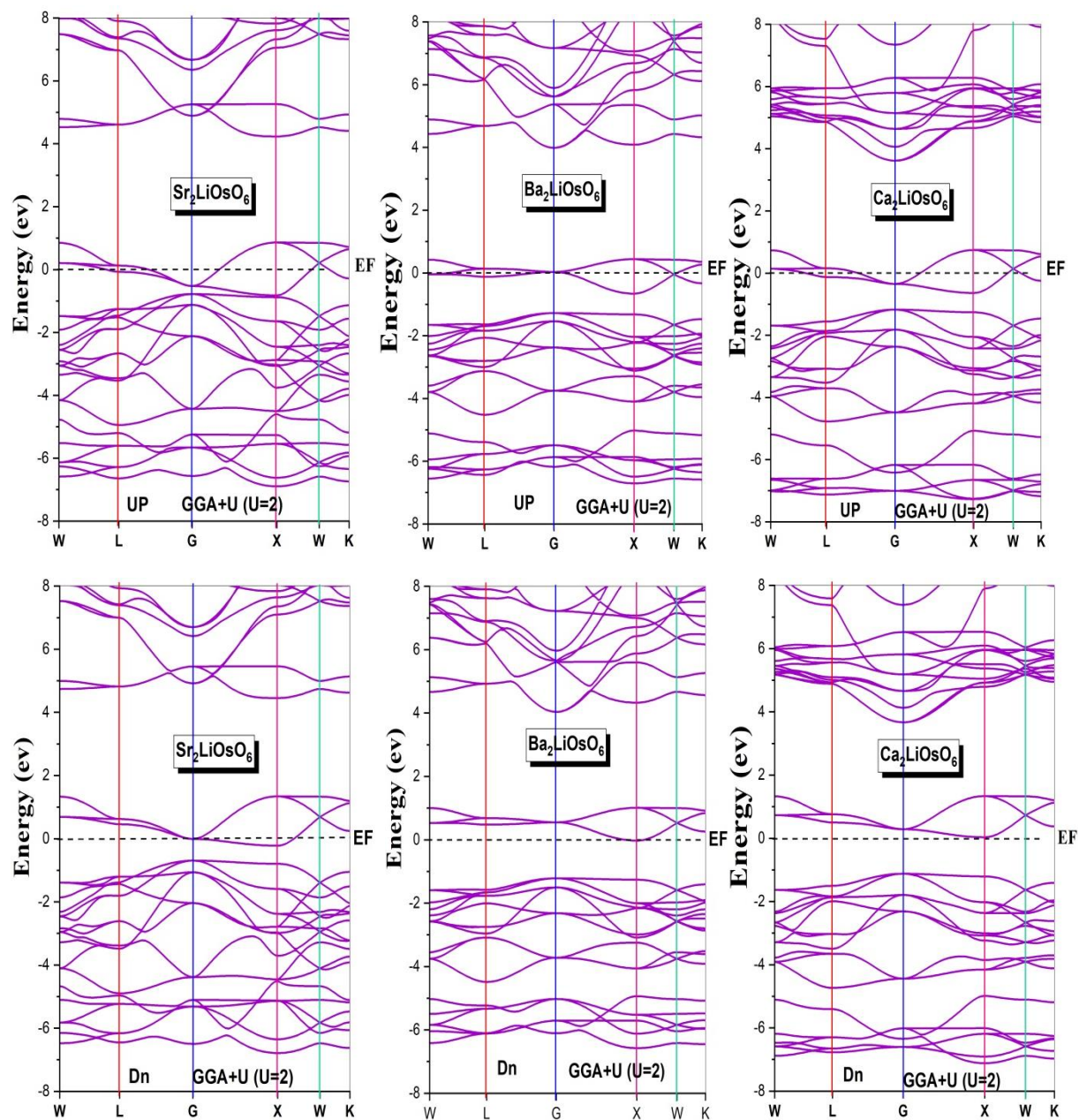
Les structures de bandes électroniques des composés double pérovskite Sr<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub>, Ba<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub> et Ca<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub> ont été estimées le long de lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Ces résultats sont présentés dans les figures III.15, III.16 et III.17, respectivement pour les spins majoritaire et minoritaire. Nous avons constaté que toutes les méthodes GGA, GGA+U et mBJ présentent des caractéristiques similaires. La différence se manifeste dans le comportement des matériaux qui présentent chacune des approximations. L'approximation GGA montre un comportement métallique pour chaque composé et qu'il n'y a aucune

### Chapitre III : Résultats et Discussions

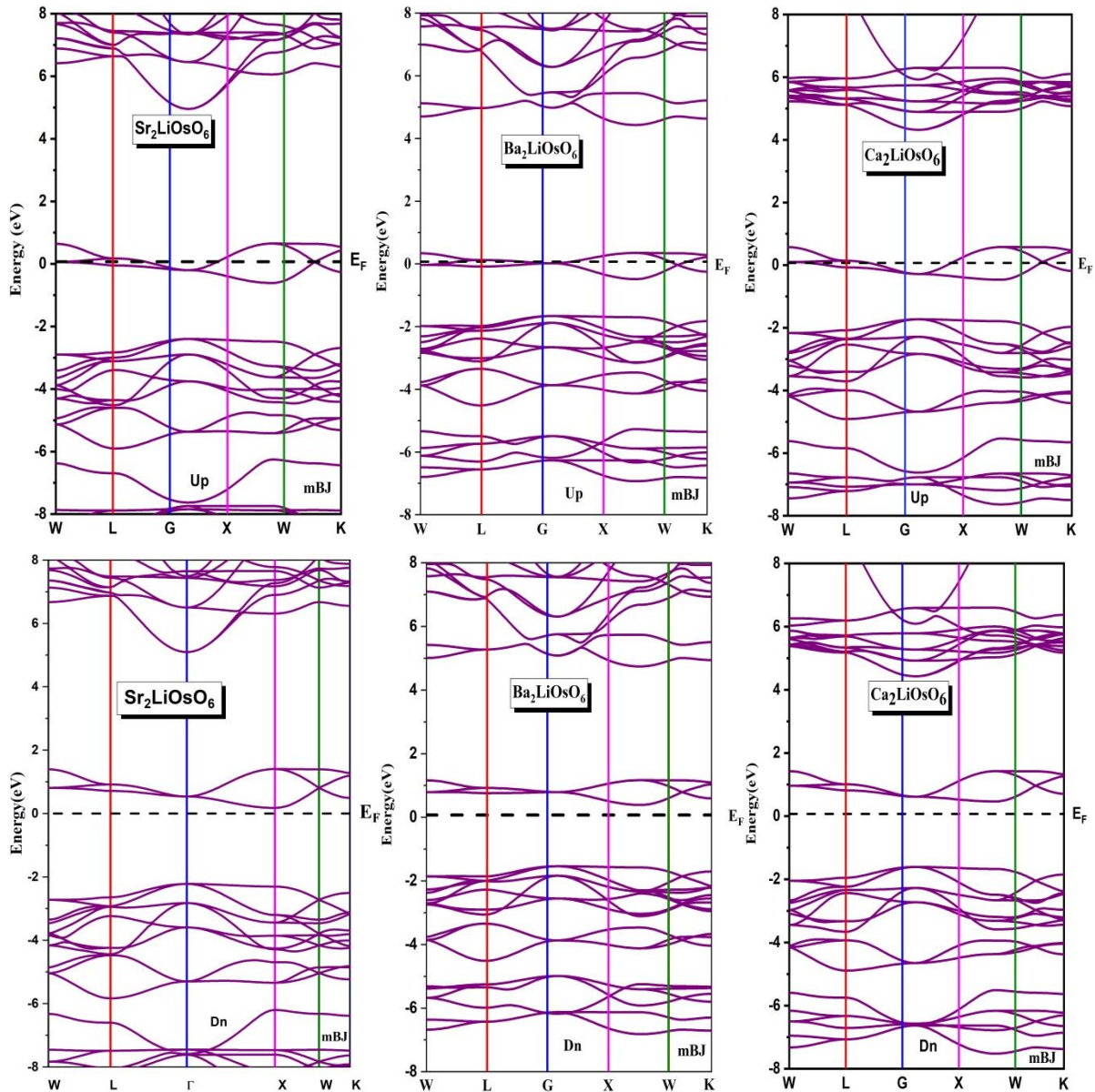
différence d'énergie entre les bandes de conduction et de valence. L'approximation GGA+U révèle un comportement métallique pour  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$ , tandis que  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  présente une valeur de bande interdite indirecte typique des semi-conducteurs. Dans le tableau III.6, nous avons indiqué la valeur de l'écart, sa direction et sa nature, ainsi que l'écart semi-métallique pour ce composé. D'après les études dans la littérature sur la recherche computationnelle, la méthode GGA tend généralement à sous-estimer de manière significative la valeur de l'énergie de bande interdite et elle dépeint les propriétés électroniques d'une façon peu précise [166,167]. En raison de ce problème, nous avons employé une autre approximation avec GGA pour caractériser les propriétés électroniques de ces composés à double pérovskite. TB-mBJ est une variante modifiée du potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson. Ce potentiel d'échange semi-local génère des calculs plus significatifs que les calculs GGA et imite de près le comportement des potentiels dépendants des orbitales. Par conséquent, il peut être appliqué de manière efficace à des systèmes de grande envergure [167, 168, 14]. Ainsi, l'approximation mBJ peut décrire précisément les propriétés électroniques et déterminer l'écart de bande approprié en accord avec les résultats expérimentaux. D'après la figure III.17, ces composés sont des semi-conducteurs présentant une différence d'énergie marquée entre les bandes de conduction et de valence pour le spin vers le bas. Toutefois, pour les spins montants, ces composés sont métalliques et il existe un chevauchement entre les bandes de conduction et de valence. Les composés étudiés présentent une caractéristique demi-métallique, en utilisant l'approximation mBJ, où nous avons observé un gap énergétique distinct dans le spin minoritaire. En raison de la superposition de certaines orbitales atomiques au niveau de Fermi ( $E_F$ ), les composés  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  montrent un comportement métallique principalement dans le sens majeur. On observe de nombreuses positions de symétrie ayant des valeurs de bande interdite directe et indirecte, avec la petite bande interdite directe de semi-conducteur se manifestant à  $\Gamma\text{V-XC}$  pour  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$ , et à  $\Gamma\text{V-WC}$  pour  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$ . Les valeurs de gap, obtenues grâce à l'approximation mBJ, sont respectivement de 2.397 eV pour  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ , 2.053 eV pour  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et 2.255 eV pour  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  (voir tableau III.6). L'écart demi-métallique est également calculé pour chaque composé en utilisant l'approximation mBJ ; les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau III.6, associées aux composés disponibles pour la comparaison [139].



**Figure III.15** Les structures de bandes spin-up et spin-down des composés Sr<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub>, Ba<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub> et Ca<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub> en utilisant l'approximation GGA.



**Figure III.16** Les structures de bandes spin-up et spin-down des composés  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  en utilisant l'approximation GGA+U.



**Figure III.17** Les structures de bandes spin-up et spin-down des composés  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  en utilisant l'approximation mBJ.

### III.3.3.2 Densité d'états

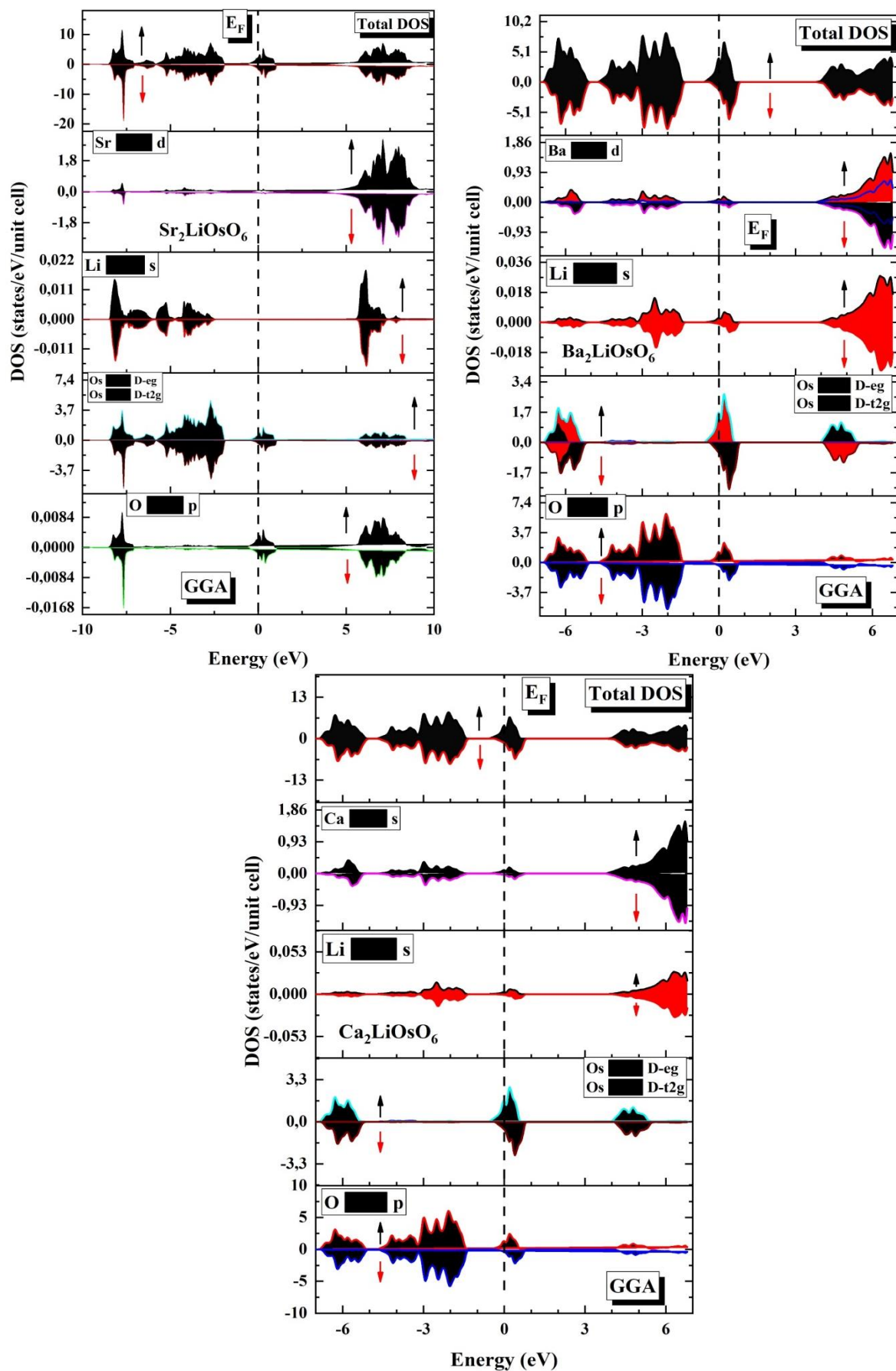
Pour comprendre la structure de bandes et l'interaction entre les différents orbitales des atomes, nous avons calculé la densité d'états. Dans cette section consacrée aux propriétés électriques, nous avons évalué la Densité Totale d'États (TDOS) et la Densité Partielle d'États (PDOS) en utilisant les approximations GGA et TB mBJ. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III. 18 et III. 19 afin de comprendre parfaitement la structure de bande et les propriétés électriques du matériau en question. Le niveau de Fermi  $E_F$  est représenté par une ligne en pointillés verticale et fixé à 0 eV. D'après le TDOS, il est évident que  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,

## Chapitre III : Résultats et Discussions

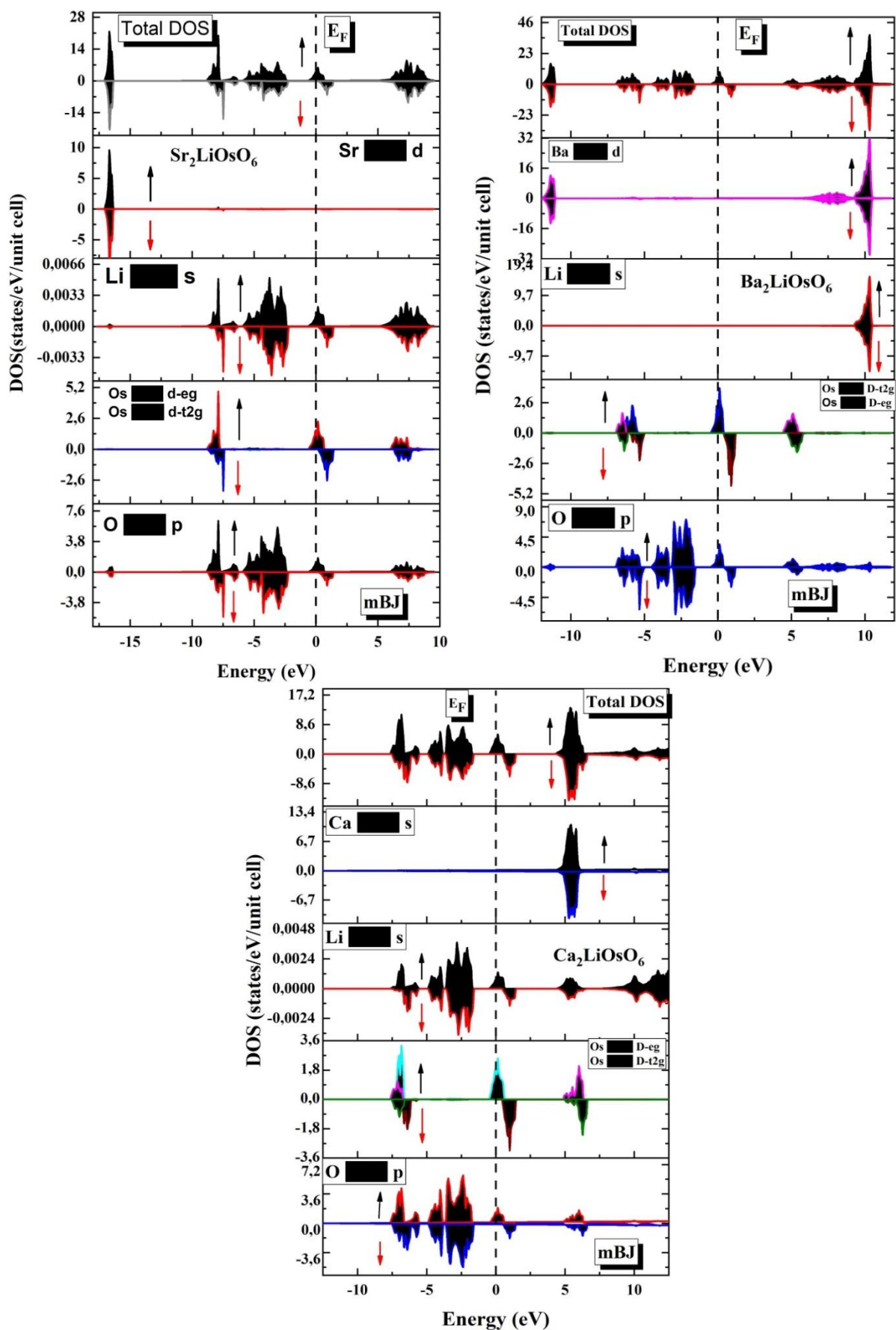
$\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  présentent un comportement demi-métallique. En tant que majorité, les états atomiques Os-t2g ( $\uparrow$ ) dépassent le niveau de Fermi. D'autre part, tous ces composés présentent une bande interdite entre les états non occupés d'Os (d-t2g) et les états occupés d'O (2p) pour la direction de spin minoritaire pour tous les composés étudiés. De plus, l'état minimum de la bande de conduction est majoritairement constitué d'états O (p), ainsi que d'états Os (D-t2g) et (D-eg) pour tous les composés. Dans les composés de double pérovskite  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$ , la conductivité électronique est déclenchée par l'hybridation des états Os (5d-t2g) et O (2p). La répartition de densité électronique suggère une hybridation des états dans Sr, Ba et Ca avec l'oxygène, ce qui explique le caractère covalent du lien pour  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$ . En revanche, la nature du lien entre Li-O et Os-O est ionique. Ainsi, nous pouvons conclure que la nature des liaisons dans ces composés étudiés est de type covalent-ionique mixte. Cela justifie la valeur élevée de B, qui est de 149,24 GPa pour  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ , 142,64 GPa pour  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et 154,40 GPa pour  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$ . Ces valeurs représentent un indice de la rigidité de ces composés.

**Tableau III.6** La nature, La direction et les valeurs de gap d'énergie de  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  en utilisant les méthodes GGA, GGA+U et mBJ, ainsi que pour d'autres composés similaires pour la comparaison.

Notre travail	Méthode	Valeur du gap	Direction	Nature	Gap du demi-métallique
$\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$	GGA	////////	////////	Metal	////////
	GGA+U	////////	////////	Metal	////////
	mBJ	2.397	$\Gamma_V\text{-X}_C$	Indirect	0.176
$\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$	GGA	////////	////////	Metal	////////
	GGA+U	////////	////////	Metal	////////
	mBJ	2.053	$\Gamma_V\text{-X}_C$	Indirect	0.387
$\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$	GGA	////////	////////	Metal	////////
	GGA+U	1.156	////////	Indirect	////////
	mBJ	2.255	$\Gamma_V\text{-W}_C$	Indirect	0.464
<b>travail similaire</b>					
$\text{Sr}_2\text{CaOsO}_6$ <sup>[139]</sup>	GGA	0.86	$\Gamma_V\text{-Z}_C$	Indirect	////////
	GGA+U	1.19	$\Gamma_V\text{-}\Gamma_C$	Direct	////////
	mBJ	2.08	$\Gamma_V\text{-}\Gamma_C$	Direct	////////



**Figure III.18** La densité d'états totale et partielle des composés  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  à partir de l'approximation GGA. Le niveau de Fermi est fixé à zéro.



**Figure III.19** La densité d'états totale et partielle des composés  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  à partir de l'approximation mBJ. Le niveau de Fermi est fixé à zéro.

### III.3.4 Propriétés Élastiques :

On utilise les propriétés élastiques des composés étudiés  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  pour évaluer leur comportement mécanique. Les caractéristiques élastiques sont essentielles pour déterminer la stabilité mécanique et le profil d'un composé. L'étude de nombreuses qualités mécaniques comme la résistance des matériaux, la nature ductile et fragile, l'influence sur le stress et la déformation, ainsi que les liaisons interatomiques nécessitent une compréhension des propriétés élastiques. De plus, lors de l'ingénierie des solides destinés à la fabrication industrielle, il est nécessaire de prendre en compte des propriétés mécaniques telles que le module de cisaillement ( $G$ ), le module volumique ( $B$ ), l'anisotropie ( $A$ ) et les constantes élastiques du second ordre ( $C_{ij}$ ). Trois constantes indépendantes ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) examinent toutes les informations nécessaires en matière de stabilité mécanique et thermodynamique pour les structures cristallines cubiques. La condition de stabilité de Born-Huang [169, 170] détermine la stabilité mécanique de ces deux composés. Elle est énoncée comme suit :  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$  et  $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$ . Le module de compressibilité respecte également les critères, il doit se situer entre  $C_{11}$  et  $C_{12}$  ( $C_{12} < B < C_{11}$ ). Les constantes élastiques calculées respectent la condition mécanique de Born pour la stabilité mécanique, ce qui indique que ces composés analysés sont mécaniquement stables. Les valeurs calculées des constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) sont indiquées dans le Tableau II.7 On calcule les modules de cisaillement ( $G$ ), de compressibilité ( $B$ ) et d'anisotropie ( $A$ ) de ces composés comme suit :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad \text{III.18}$$

$$G = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad \text{III.19}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{III.20}$$

Un  $B$  élevé signale une forte résistance du cristal, alors que le module de cisaillement ( $G$ ) témoigne de la résistance du cristal à la déformation plastique. Pour les composés cubiques  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$ , les valeurs calculées de  $B$  et  $G$  sont indiquées dans le tableau II. Ces valeurs indiquent que les matériaux étudiés sont plus robustes, rigides et

## Chapitre III : Résultats et Discussions

présentent une résistance supérieure à la flexion transversale. On estime que les valeurs de A sont respectivement de 2.579 GPa, 2.093 GPa et 1.217 GPa pour Sr<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub>, Ba<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub> et Ca<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub>. Ces valeurs révèlent le caractère anisotrope de ces composés cubiques, conformément à la condition anisotrope [171, 172]. L'importance du point de fusion réside en partie dans le fait que l'échec d'un composant peut se produire une fois que le composé a atteint sa température de fusion. Lorsque qu'un composé dépasse son point de fusion et commence à se dissoudre, il ne remplit plus sa fonction prévue. Par conséquent, nous avons déterminé la température de fusion de ces composés en utilisant la relation suivante :

$$T_m = 553 + 5.91 C_{11} \quad \text{III.21}$$

Les valeurs élevées de température de fusion obtenues pour les composés cubiques Sr<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub>, Ba<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub> et Ca<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub> analysés garantissent que ces matériaux sont appropriés pour la fabrication de dispositifs à température ambiante. Par conséquent, le point de fusion du Ca<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub> est supérieur à celui du Sr<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub> et du Ba<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub>. Les valeurs que nous avons trouvées pour ces paramètres énumérés dans le tableau III. 7 concordent avec d'autres recherches théoriques de haut niveau disponibles [173], indiquant que notre étude numérique est fiable et pertinente pour ces nouveaux composés à double pérovskite ciblés.

**Tableau III.7** Résumé des constantes élastiques et thermodynamiques calculées pour les composés cubiques Sr<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub>, Ba<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub> et Ca<sub>2</sub>LiOsO<sub>6</sub>, ainsi que des travaux théoriques antérieurs de haut niveau, en vue de comparaison.

Paramètres	Notre Travail			Travail similaire
	Sr <sub>2</sub> LiOsO <sub>6</sub>	Ba <sub>2</sub> LiOsO <sub>6</sub>	Ca <sub>2</sub> LiOsO <sub>6</sub>	Ra <sub>2</sub> LaNbO <sub>6</sub> <sup>[173]</sup>
C <sub>11</sub> (GPa)	230.531	238.924	543.978	208.37
C <sub>12</sub> (GPa)	99.040	113.456	154.144	79.48
C <sub>44</sub> (GPa)	84.796	65.647	118.611	57.16
Module de compressibilité B (GPa)	142.870	155.279	284.087	122.44
Module de cisaillement G (GPa)	65.746	62.734	194.917	59.97
Facteur d'anisotropie A (GPa)	2.579	2.093	1.217	////////
Température de Fusion T <sub>m</sub> (K)	1915.438	1965.041	3767.91	1784

### III.3.5 Propriétés Thermoélectriques :

Les matériaux thermoélectriques se sont révélés être une option abordable pour répondre aux défis énergétiques mondiaux et représentent une excellente alternative face aux problématiques énergétiques et environnementales. De plus, la recherche de nouvelles sources d'énergie non polluantes est devenue une préoccupation majeure pour nos sociétés. Par conséquent, l'utilisation de modules thermoélectriques (exploitant l'effet Seebeck) pour générer de l'énergie à partir de la chaleur résiduelle semble être une approche prometteuse [123]. Au cours des dernières décennies, l'exploration de matériaux thermoélectriques (TE) fiables et très performants a connu une croissance importante [174,175]. La conception d'un matériau thermoélectrique hautement efficace destiné aux spécifications industrielles demeure un défi majeur pour les scientifiques et les chercheurs. Dans ce contexte, nous avons calculé les paramètres thermoélectriques les plus importants et caractéristiques des alliages  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  en utilisant le code BoltzTrap intégré au programme Wien2k selon l'approximation GGA-PBE, incluant le coefficient Seebeck, la conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma / \tau$ ), la conductivité thermique électronique par temps de relaxation ( $k_e / \tau$ ) ainsi que le facteur de mérite (ZT). Les matériaux présentant un fort coefficient Seebeck et une conductivité électrique tout en ayant une faible conductivité thermique sont prisés pour des applications thermoélectriques efficaces. Dans cette étude, toutes les propriétés thermoélectriques mentionnées ci-dessus ont été analysées dans une plage de températures allant de 0 à 900 K.

#### III.3.5.1 L'effet Seebeck :

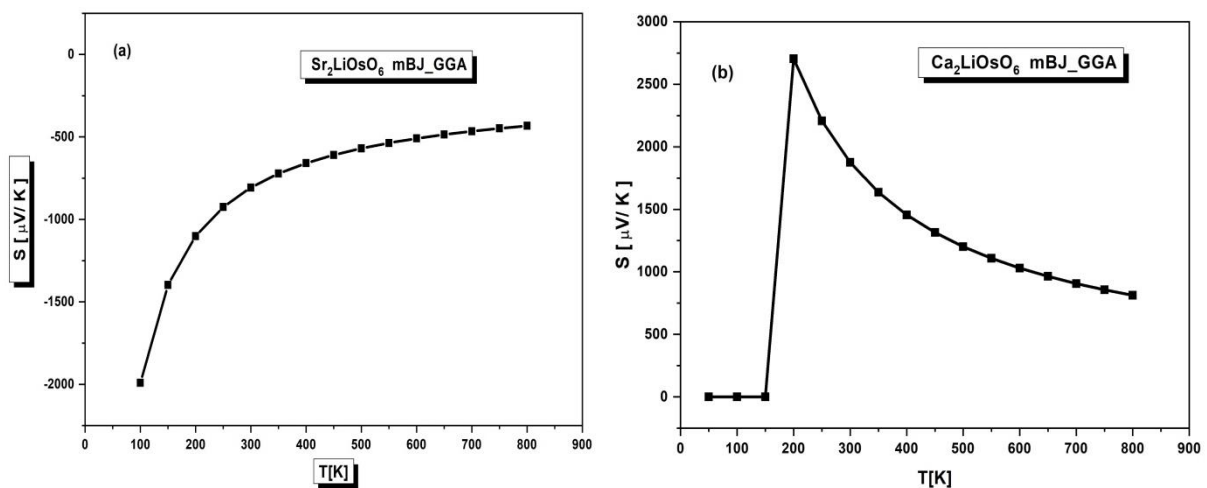
L'effet Seebeck est l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux exposés à une différence de température (ou un gradient thermique) ; le coefficient thermoélectrique, ou coefficient de Seebeck (S), représente le rapport entre la tension produite et la différence de température [176].

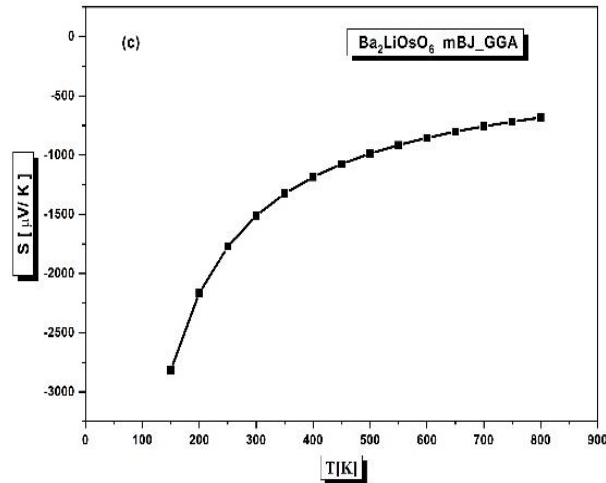
Pour obtenir un bon dispositif thermoélectrique, il faut que le matériau thermoélectrique possède un coefficient Seebeck élevé [177] : la variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température est illustrée dans les Figs. III.20 (a), (b) et (c) pour  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  respectivement. Il convient de noter que les courbes des deux composés  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  sont quasiment identiques. Le coefficient de Seebeck

### Chapitre III : Résultats et Discussions

s'accroît avec l'élévation de la température, atteignant un pic à  $-432.8 \mu\text{V/K}$  (800 K) et  $-683.67 \mu\text{V/K}$  (800 K) pour  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  respectivement. En revanche, pour l'alliage  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$ , le coefficient de Seebeck diminue après un pic de température spécifique, ici 200 K ( $2703.49 \mu\text{V/K}$ ), indiquant que ce matériau est nettement plus performant à basse température, contrairement aux deux autres alliages  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  qui présentent une hausse continue du coefficient de Seebeck au-delà de cette température (200 K), ce qui en fait un matériau thermoélectrique efficace pour les températures moyennes à élevées. Il est également important de souligner que la valeur obtenue de  $S$  est négative sur toute la plage de températures pour ces matériaux :  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$ , indiquant une dominance des porteurs de charge de type N (électrons), contrairement au matériau  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$ , où les valeurs du coefficient Seebeck ( $S$ ) sont positives sur l'ensemble du spectre thermique, signalant la prépondérance des porteurs de charge de type P (trous).

Les coefficients de Seebeck pour ces trois matériaux sont assez élevés en termes de valeur absolue, ce qui est prometteur pour les applications thermoélectriques. Ceci est particulièrement vrai si l'on considère leurs valeurs à température ambiante (300 K), qui s'élèvent respectivement à  $806.89 \mu\text{V/K}$ ,  $1875.05 \mu\text{V/K}$  et  $1513.01 \mu\text{V/K}$  pour le  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ , le  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  et le  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$ .

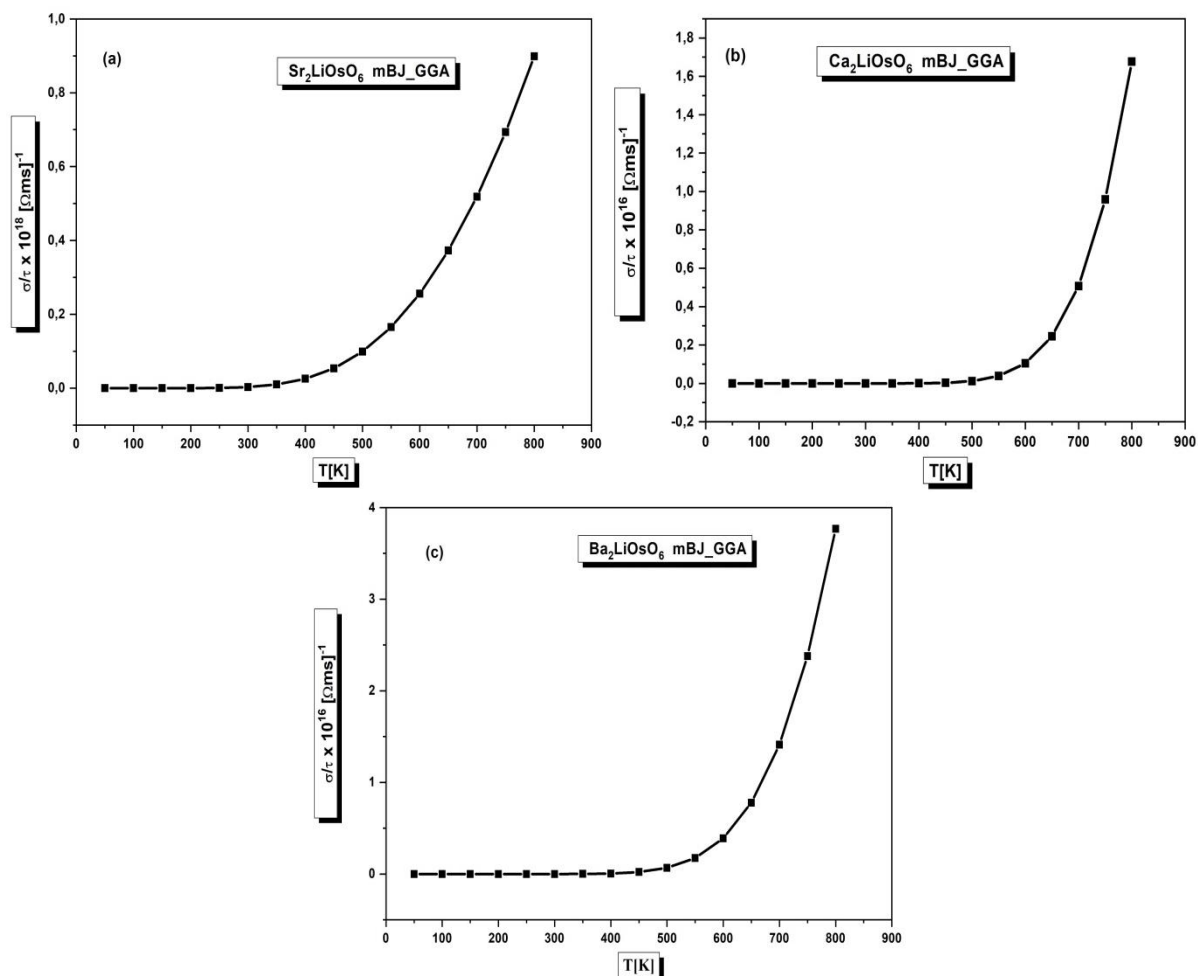




**Figure III.20** Coefficient de Seebeck ( $S$ ) en fonction de la température pour : (a)  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ , (b)  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  et (c)  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$

### III.3.5.2 La conductivité électrique

La conductivité électrique est la capacité d'un matériau à permettre le passage sans entrave des charges, contrairement à la résistivité qui freine leur déplacement en leur opposant une résistance. Ainsi, pour des dispositifs thermoélectriques performants,  $\sigma/\tau$  doit être très élevé, car cela diminue l'effet de chauffage Joule. Les variations de la conductivité électrique en fonction de la température, par rapport au temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ), pour ces trois matériaux sont illustrées dans les Fig. III.21 (a), (b) et (c), correspondant respectivement au  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ , au  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  et au  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$ . Les courbes montrent une similarité remarquable, suggérant qu'il existe une corrélation manifeste entre l'élévation de la température et la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) jusqu'à un certain seuil (généralement autour de  $T = 400$  K,  $600$  K et  $550$  K pour  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  respectivement). Dès que ce seuil de température est dépassé, ces matériaux manifestent un comportement semi-conducteur, conforme aux prévisions basées sur la structure de bande et la TDOS. Avec l'augmentation de la température, la mobilité des porteurs de charge s'accroît également. Pour les matériaux suivants :  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$ , les valeurs maximales de ( $\sigma/\tau$ ) sont respectivement  $0.89 \times 10^{18} [\Omega \text{ m s}]^{-1}$ ,  $1.67 \times 10^{16} [\Omega \text{ ms}]^{-1}$  et  $3.76 \times 10^{16} [\Omega \text{ m s}]^{-1}$  à une température de  $800$  K. Ces résultats démontrent que ces matériaux possèdent une conductivité électrique très élevée et, par conséquent, une résistivité très faible. Ils ont également la capacité de transférer des charges électriques avec des pertes minimales via l'effet Joule [178].



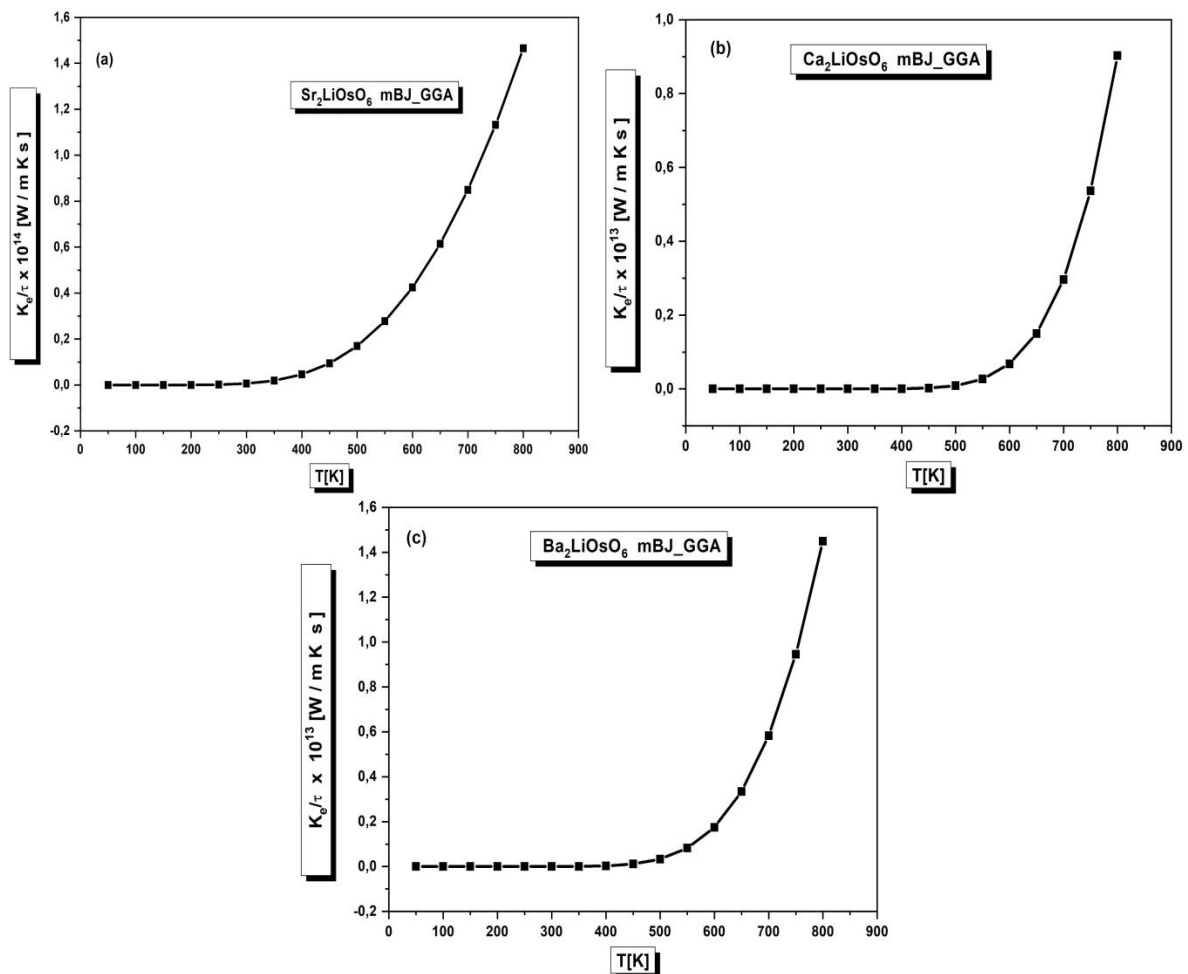
**Figure III.21** Conductivité électrique par temps de relaxation en fonction de la température pour : (a)  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ , (b)  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  et (c)  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$

### III.3.5.3 La conductivité Thermique

L'optimisation des matériaux thermoélectriques dépend fortement du paramètre de la conductivité thermique. La capacité d'un matériau à conduire la chaleur a une grande importance pour évaluer son efficacité. Une conductivité thermique favorable empêcherait la création d'un gradient de chaleur, permettant à la chaleur de traverser le matériau sans entrave. Pour optimiser l'efficacité d'un matériau thermoélectrique, il faut réduire sa conductivité thermique tout en préservant sa conductivité électrique. Dans les matériaux semi-conducteurs, le transfert de chaleur s'effectue principalement par le biais des vibrations du réseau et de l'agitation des électrons, alors que dans les métaux, il se fait essentiellement par les électrons en matière de conductivité thermique. Notre étude se concentre sur les semi-conducteurs, où la conductivité thermique est déterminée à la fois par les contributions électroniques et de vibration de réseau, symbolisées par  $K = K_e + K_l$ . La partie électronique ( $K_e$ ) est déterminée

## Chapitre III : Résultats et Discussions

par le code BoltzTraP, tandis que la contribution des vibrations du réseau (partie phononique) est également considérée. Les figures III.22 (a), (b) et (c) illustrent l'évolution de la conductivité thermique électronique par temps de relaxation ( $Ke/\tau$ ) en fonction de la température pour  $Sr_2LiOsO_6$ ,  $Ca_2LiOsO_6$  et  $Ba_2LiOsO_6$  respectivement. Ces courbes démontrent sans équivoque que la conductivité thermique ( $Ke/\tau$ ) s'accroît avec la température pour l'ensemble des matériaux examinés; il est également important de souligner que les graphes de la conductivité thermique électrique et électronique présentent des profils étonnamment semblables. Ces résultats sont en accord avec la loi de Wiedemann-Franz, qui précise que la relation proportionnelle entre ces deux éléments est la suivante :  $Ke = \sigma LT$ , où  $L$  représente le nombre de Lorenz,  $\sigma$  symbolise la conductivité électrique et  $T$  correspond à la température absolue. Les valeurs de conductivité thermique sont approximativement :  $0.006 \times 10^{14}$  [W/m·K·s] pour  $Sr_2LiOsO_6$ ,  $0.27 \times 10^{14}$  [W/m·K·s] pour  $Ca_2LiOsO_6$  et  $0.52 \times 10^{14}$  [W/m·K·s] pour  $Ba_2LiOsO_6$ , toutes mesurées à température ambiante ( $T=300$  K). Ces deux matériaux présentent une conductivité thermique encore plus faible, ce qui souligne leur intérêt dans le domaine de la thermoélectricité.



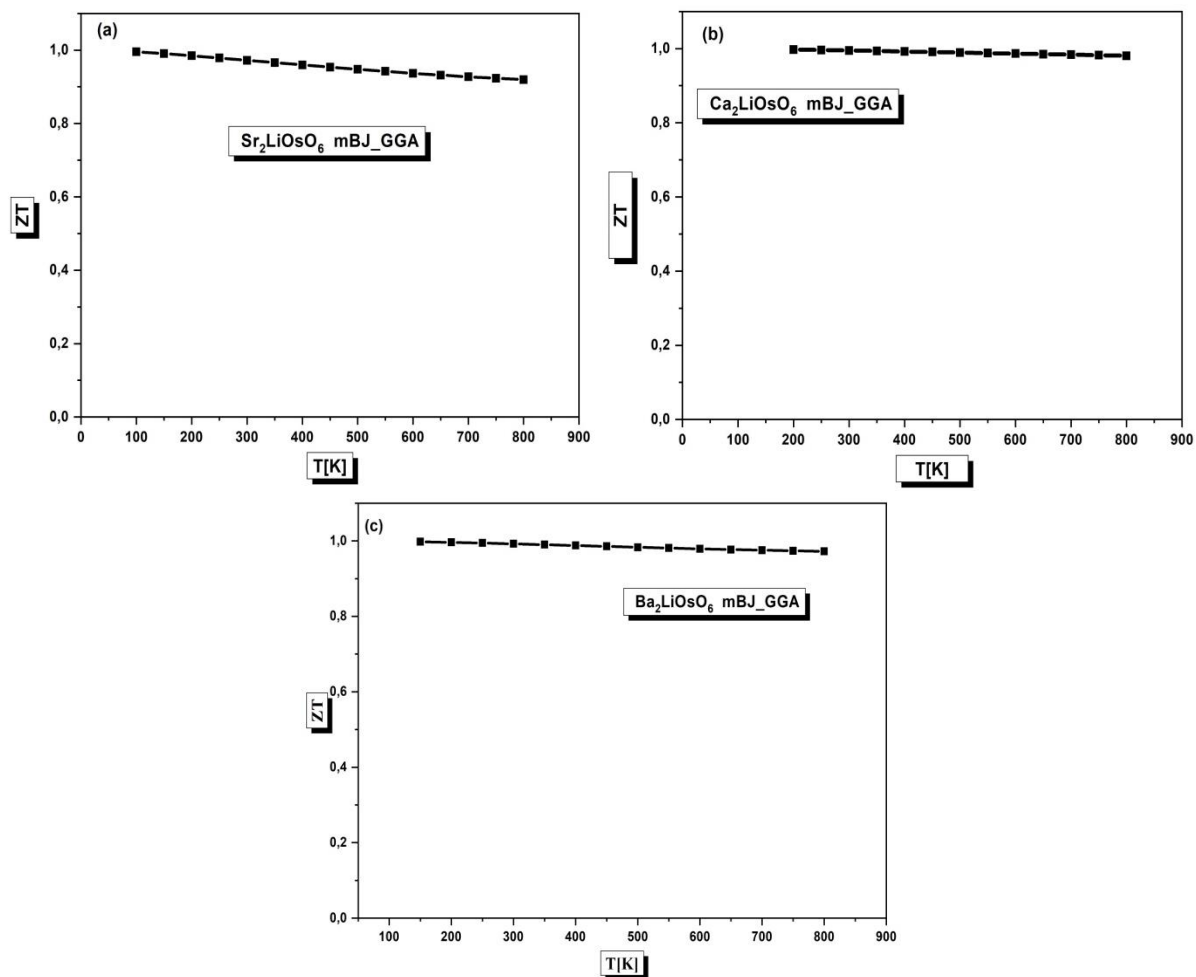
## Chapitre III : Résultats et Discussions

**Figure III.22** Conductivité thermique par temps de relaxation en fonction de la température pour : (a)  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ , (b)  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  et (c)  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$

### III.3.5.4 Facteur de mérite

Les dispositifs thermoélectriques présentant une efficacité optimale ont un critère de performance ( $ZT$ ) avoisinant ou dépassant l'unité [179, 122]. Fig. III.23 (a), (b) et (c) Représentez graphiquement l'évolution du facteur de mérite ( $ZT$ ) en fonction de la température  $T$  pour  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  respectivement. Comme l'indiquent les courbes, le facteur de mérite ( $ZT$ ) diminue légèrement avec la température. À température ambiante (300 K), les valeurs du facteur de mérite ( $ZT$ ) sont respectivement : 0.97, 0.99 et 0.99 pour  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$ . Ces chiffres, purement basés sur le facteur de mérite qui définit un comportement thermoélectrique optimal en combinant les trois paramètres fondamentaux que sont le coefficient Seebeck ( $S$ ), la conductivité électrique ( $\sigma$ ) et la conductivité thermique ( $K$ ), démontrent que ces matériaux peuvent être employés dans la fabrication d'appareils thermoélectriques efficaces étant donné que leurs valeurs  $ZT$  se rapprochent de l'unité.

### Chapitre III : Résultats et Discussions



**Figure III.23** Facteur de mérite en fonction de la température pour : (a)  $Sr_2LiOsO_6$ , (b)  $Ca_2LiOsO_6$  et (c)  $Ba_2LiOsO_6$

### III.3.6 Conclusion

Dans cette étude théorique, nous avons examiné les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des composés pérovskites  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  en utilisant la méthode des ondes planes à potentiel linéaire entièrement augmenté (FP-LAPW), intégrée dans le programme Wien2k, conformément à l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) et à la GGA plus Becke-Johnson modifiée trans-Blaha (TB-mBJ) en tant que corrélations d'échange. Parmi les explications possibles pour ces résultats, on trouve : Pour commencer, les résultats structurels indiquent que les composés de double pérovskite  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  cristallisent dans une structure cubique face centrée (CFC) avec le groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . De plus, les propriétés élastiques montrent que  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$  sont stables sur le plan mécanique. Les valeurs de fusion élevées observées pour le  $\text{Sr}_2\text{LiOsO}_6$ , le  $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$  et le  $\text{Ca}_2\text{LiOsO}_6$ , qui sont des doubles pérovskites étudiées, garantissent que ces matériaux conviennent à la fabrication de dispositifs à température ambiante. Les propriétés électroniques démontrent que ces matériaux étudiés possèdent une bande interdite de semi-conducteur indirecte dans la direction  $\Gamma$ -X (point  $\Gamma$ -X de la zone de Brillouin), ce qui ouvre la porte à diverses applications optiques. De même, les propriétés magnétiques déterminées mettent en évidence la forte nature ferromagnétique : l'analyse magnétique indique que la phase ferromagnétique est la plus stable parmi ces composés, qui présentent un caractère demi-métallique. Les propriétés thermoélectriques démontrées attestent que ces composés sont des matériaux efficaces dans le domaine des applications thermoélectriques et affichent une valeur élevée du critère de performance (ZT), proche de l'unité. Nous avons également constaté que le coefficient Seebeck et la conductivité électrique donnent de bons résultats pour répondre aux exigences de performance des dispositifs thermoélectriques ayant une faible conductivité thermique de ces composés. En fin de compte, cette étude de simulation prédictive peut ouvrir la voie à des recherches plus théoriques ou expérimentales sur cette série de doubles pérovskites oxydes pour diverses applications chimiques et physiques, en particulier pour les applications thermoélectriques. Il n'existe pas d'autres études théoriques ou expérimentales antérieures de ces séries pour faire une comparaison.

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour examiner les propriétés des matériaux de type double pérovskite cubique, de formule  $A_2BB'O_6$ , où A représente le strontium (Sr), le baryum (Ba) ou le calcium (Ca), et B représente le samarium (Sm) ou l'euporium (Eu). Les calculs ont été réalisés en prenant en compte les énergies d'échange et de corrélation avec les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ. Dans un premier temps, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques du  $Ba_2BMoO_6$  en utilisant ces trois approximations. Les propriétés structurales ont révélé que ces matériaux sont stables dans la phase ferromagnétique. Le paramètre de maille (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') ont été déterminés à partir de l'ajustement de l'énergie totale E, selon l'équation d'état de Murnaghan.

Les résultats ont montré que  $Ba_2SmMoO_6$  et  $Ba_2EuMoO_6$  présentent une stabilité en phase ferromagnétique.  $Ba_2SmMoO_6$  présente un comportement demi-métallique et un gap énergétique indirect de 3.80 eV dans la direction W-X, tandis que  $Ba_2EuMoO_6$  possède un gap énergétique direct de 3.03 eV dans la direction X-X, avec également des caractéristiques semi-métalliques. L'analyse magnétique a révélé que  $Ba_2EuMoO_6$  possède un moment magnétique total de 7  $\mu B$ , principalement dû à la contribution de l'Eu (5.98  $\mu B$ ), tandis que  $Ba_2SmMoO_6$  présente un moment magnétique total de 6  $\mu B$ , avec une contribution de Sm de 4.53  $\mu B$ . Les deux matériaux affichent de bonnes propriétés thermoélectriques à haute température, caractérisées par des coefficients Seebeck élevés et une conductivité électrique qui s'améliore avec la température. Cependant, leur conductivité thermique élevée implique qu'un ajustement supplémentaire est nécessaire pour parvenir à un compromis entre conduction thermique et performance thermoélectrique. Bien que le coefficient de mérite (ZT) diminue légèrement avec l'augmentation de la température, les valeurs de ZT restent proches de l'unité, ce qui suggère un potentiel pour des applications thermoélectriques à haute température. En outre, les propriétés optiques de ces composés indiquent leur potentiel pour des applications technologiques avancées, notamment dans les systèmes de conversion d'énergie solaire en raison de leur grande capacité d'absorption UV. Leurs propriétés réfractives et réfléchissantes peuvent également être exploitées dans des domaines comme la photonique, les revêtements optiques et d'autres applications nécessitant une gestion précise des interactions lumière-matière. De plus, leur capacité à contrôler la vitesse de la lumière via la superluminescence souligne leur importance pour les technologies optiques de pointe.

## CONCLUSION GENERALE

Dans un second temps, nous avons examiné les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectriques des oxydes pérovskites doubles  $A_2LiOsO_6$  ( $A = Sr, Ba, Ca$ ) en utilisant les approximations GGA, GGA+U ( $U=2$  eV) et mBJ-GGA. Les résultats structuraux montrent que les composés  $Sr_2LiOsO_6$ ,  $Ba_2LiOsO_6$  et  $Ca_2LiOsO_6$  cristallisent dans une structure cubique à faces centrées (CFC) avec le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Les propriétés élastiques indiquent que ces matériaux sont mécaniquement stables. Les températures de fusion élevées observées pour ces composés montrent qu'ils sont adaptés à la fabrication de dispositifs à température ambiante. Les propriétés électroniques révèlent que ces matériaux présentent un gap semi-conducteur indirect dans la direction  $\Gamma$ -X de la zone de Brillouin, ce qui ouvre des perspectives pour diverses applications optiques. Les propriétés magnétiques indiquent une forte nature ferromagnétique, avec la phase ferromagnétique étant la plus stable. Les propriétés thermoélectriques montrent que ces composés sont efficaces dans les applications thermoélectriques, avec un coefficient de performance (ZT) élevé, proche de l'unité. En outre, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique sont prometteurs pour des dispositifs thermoélectriques ayant une faible conductivité thermique. Cette étude théorique pourrait ainsi ouvrir la voie à des recherches futures sur ces pérovskites doubles dans des applications chimiques et physiques, en particulier pour les applications thermoélectriques.

Pour les perspectives à court terme, il serait intéressant d'étendre l'étude en analysant d'autres propriétés, notamment thermodynamiques, en utilisant des outils comme le programme de Gibbs. Nous envisageons également d'étudier la dispersion des phonons pour déterminer le signe des fréquences et identifier les domaines de stabilité des oxydes pérovskites doubles (DPs)  $Ba_2BMoO_6$  ( $B=Sm, Eu$ ) et  $A_2LiOsO_6$  ( $A= Sr, Ba, Ca$ ). De plus, nous projetons d'améliorer les propriétés thermoélectriques de ces matériaux par un dopage adapté. Enfin, nous prévoyons d'étudier d'autres composés de la structure  $AA'BB'O_6$  et d'analyser les propriétés physiques sous d'autres structures, telles que les structures hexagonales et orthorhombiques, pour les pérovskites doubles et triples.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

**Références Bibliographiques :**

- [1] d. Souza, E. C. C. et al, *Materials Research*, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [2] Scott, J. et al, *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 3801-3803, 2000.
- [3] Urban, J. J. et al, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 1186-1187, 2002.
- [4] Dejneka, A. et al, *Scientific Reports*, volume 9, 3677, 2019.
- [5] Khan, S. A. et al, *Ferroelectrics*, vol. 541, pp. 54-60, 2019.
- [6] Song, R. et al, *Available at SSRN*, 3406952, 2019.
- [7] Garbarz-Glos, B. et al, *Integrated Ferroelectrics*, vol. 196, pp. 70-77, 2019.
- [8] Gotardo, R. et al, *Ferroelectrics*, vol. 534, pp. 95-102, 2018.
- [9] Bouadjemi, B. et al, *Solid State Communications*, vol. 168, pp. 6-10, 2013.
- [10] Chen, G. et al, *International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC-14)*, 2014.
- [11] Sajawal, A. et al, *Materials Research Express*, vol. 5, p. 116103, 2018.
- [12] Sarma, D. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5, 261, 2001.
- [13] Kobayashi, K. I. et al, *Nature*, 395, 677, 27167, 1998.
- [14] Haid, S. et al, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 34: 2893-2903, 2021.
- [15] Haid, S. et al, *Solid State Communications*, 294: 29-35, 2019.
- [16] Vaitheeswaran, G. et al, *Applied Physics Letters*, 86, 032513, 2005.
- [17] Pickett, W. E. *Physical Review B*, 57, 10613, 1998.
- [18] Carvalho, E. et al, *Computational Materials Science*, 40, 417, 2007.
- [19] Kumar, S. et al, *Physical Review B*, 82, 134429, 2010.
- [20] Azuma, M. et al, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 8889, 2005.
- [21] Meneghini, C. et al, *Physical Review Letters*, 103, 046403, 2009.
- [22] Lv, S. et al, *Computational Materials Science*, 49, 266, 2010.
- [23] Das, H. et al, *Applied Physics Letters*, 92, 201912, 2008.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [24] Gorodea, I., Goanta, M. et al, *Journal of Alloys and Compounds*, 632, 805, 2015.
- [25] *Site web* : [fr.wikipedia.org/wiki/Gustav-Rose](http://fr.wikipedia.org/wiki/Gustav-Rose).
- [26] Bayart, M. Alexandre, *Thèse de Doctorat*, « Synthèse, caractérisations structurales et propriétés d'oxydes multifonctionnels A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A = lanthanide ; B = Ti, Zr) ».
- [27] Bouabdellah, B. (2013). *Modélisation des propriétés structurales et optoélectroniques des super réseaux à profil aléatoire et des pérovskites type AMnO<sub>3</sub> (A : Pr, Nd, Ce...)* [Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem].
- [28] HAID, Slimane. *Thèse de Doctorat* : « Etude Ab – Initio des Propriétés Structurales, Electroniques et Thermodynamiques des Matériaux Doubles Pérovskite » Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem UMAB, 2019.
- [29] BOUCHENTOUF, Idriss Yasmine. *Thèse de Doctorat* : « Étude du premier principe des propriétés structurales, magnétiques, optoélectroniques, élastiques et thermoélectriques d'un alliage double pérovskites AA'BB'O<sub>6</sub> » Université MUSTAPHA Stambouli, Mascara, 2024.
- [30] Goldschmidt, V. M. *Skifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo. I, Mathemat. Naturwiss. Klasse No 8*, 1926.
- [31] Martin, R. M. *Electronic structure, Basic theory and practical methods*, Cambridge University Press, 1993.
- [32] Borowski, MAXIM (ed.), *PEROVSKITES: STRUCTURE, PROPERTIES AND USES*, Copyright © 2010 by Nova Science Publishers, Inc.
- [33] Shannon, R. D. et Prewitt, C. T., *Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr.*, 32, 751, 1976.
- [34] *Landolt-Bornstein*, Springer Verlag, 1970.
- [35] Pauling, L. *New-York: Cornell University Press*, p. 267, 1967.
- [36] Goodenough, J. B. et al, *Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a*, Springer Verlag, Berlin, 1970.
- [37] Thomas, N. W., *Acta Cryst. B*, 54, 337-344, 1989.
- [38] Hutton, J. et Nelmes, R. J., *Acta Cryst. A*, 37, 916-920, 1981.
- [39] Merabiha, O. (2015). *Thèse de doctorat en physique des matériaux*, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès.
- [40] Gerl, M., et Issi, Jean-Paul. *Physique des matériaux (TM volume 8)*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, CH 1015 Lausanne; première édition, 1997.
- [41] VERITE, Marc. 'Etude de dépôts de ferrite pour dispositifs intégrés micro-ondes non réciproques', Thèse de Doctorat IRCOM, 2002.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [42] VALETAS, Matthieu. *Couches minces magnétiques pour applications hyperfréquences : étude des Samarium Cobalt et des Néodyme-Fer-Bore par pulvérisation radiofréquence magnétron*, Thèse de doctorat, université de LIMOGES, 2003.
- [43] Le Bas J. (1967), *Les propriétés Magnétiques des Couches Minces Ferromagnétiques*, Publication de l'Université de Rouen, 54 pages.
- [44] Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J. (1999), *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN 9783527298266.
- [45] Perca C. (2005), *Structure cristalline et magnétique de perovskites  $R\text{BaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$  (où  $\delta = 0$  et  $0,5$ )*, Université Paris-Sud (Paris XI).
- [46] Abdelhadi A. (2005), *Élaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeurs de formule  $M\text{SnO}_3-\text{NaNbO}_3$  ( $M = \text{Ba}, \text{Ca}$ )*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Bordeaux I.
- [47] Kahoul F. (2013), *Élaboration et caractérisation de céramiques PZT dopées et détermination de la frontière morphotropique (FMP)*, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra.
- [48] Khariief A. (2012), *Synthèse, caractérisations et étude structurale des céramiques PZT de type pérovskite  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ca}_x[(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{0.75}(\text{Sb})_{0.25}]\text{O}_3$* , Mémoire de magistère, Université Mentouri de Constantine.
- [49] Lee J., Xue M., Wæan D.M., Wang J. (1999), *Effect of mechanical activation on the sintering and dielectric properties of oxide derived PZT*, Elsevier Science Ltd, Vol. 47, pp. 2633–2639.
- [50] Kahoul F. (2013), *Élaboration et caractérisation de céramiques PZT dopées et détermination de la frontière morphotropique (FMP)*, Université Mohamed Khider de Biskra.
- [51] Amara C. (2015), *Effet de la température de frittage sur les propriétés structurales d'une céramique industrielle*, Université Mohamed Khider de Biskra.
- [52] Bahmani A. (2012), *Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes  $\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Bi}-\text{O}$  et  $\text{Sr}-\text{Sn}-\text{Ti}-\text{O}$* , Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.
- [53] Smart L., Moore E. (1997), *Introduction à la Chimie du Solide*, Masson, Paris, ISBN 2-225-85621-4.
- [54] Trifa C. (2002), *Synthèse, caractérisation et étude structurale des précurseurs de faible stabilité thermique à base de baryum, de strontium et de sodium*, Université Constantine 1 (Algérie).
- [55] Li C., Kang L., Zhu Y., Wang Q., Zhao X., He H., Tian D., Liu J. (2017), *Low-temperature Atmosphere-free Molten Salt Synthesis of NIR-shielding  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$* , *Nano Adv.*, Vol. 2, pp. 47–52.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [56] Zuniga J.P., Abdou M., Gupta S.K., Mao Y. (2018), *Molten-Salt Synthesis of Complex Metal Oxide Nanoparticles*, *Journal of Visualized Experiments*, Vol. 140, pp. 1–7.
- [57] Kimura T. (2011), *Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders*, Keio University, Japon, ISBN 978-953-307-505-1.
- [58] Mao Y.B., Park T.J., Zhang F., Zhou H.J., Wong S.S. (2007), *Environmentally Friendly Methodologies of Nanostructure Synthesis*, *Small*, 3(7), 1122–1139.
- [59] Wang T.X., Liu S.Z., Chen J. (2011), *Molten Salt Synthesis of SrTiO<sub>3</sub> Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> as a Precursor*, *Powder Technology*, 205, 289–291.
- [60] Huang S., Feng S., Lu Q., Li Y., Wang H., Wang C. (2014), [Titre de l'article non précisé], *Journal of Power Sources*, 251, 357–362.
- [61] Bourmel B. (2019), *Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite SrCo<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0,1, 0,2, 0,3)*, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra.
- [62] .Hohenberg, P. et W. Kohn, Gaz d'électrons inhomogènes. *Revue physique*, 1964. **136** (3B) : p. B864 .
- [63] .Thomas, LH Le calcul des champs atomiques. dans Actes mathématiques de la société philosophique de Cambridge. 1927. Cambridge University Press .
- [64] .Fermi, E., Une méthode statistique pour la meilleure immunisation de chaque atome propre et sa réponse à la théorie des systèmes périodiques des éléments. *Zeitschrift für Physik*, 1928. **48** (1-2) : p. 73-79 .
- [65] Dirac, P., Actes mathématiques de la société philosophique de Cambridge. [http://journals.cambridge.org/article\\_S](http://journals.cambridge.org/article_S), 1930 .
- [66] .Weizsäcker, Cv, Zur theorie der kernmassen. *Zeitschrift für Physik*, 1935. **96** (7-8) : p. 431-458 .
- [67] .Slater, JC, Échange statistique-corrélation dans le champ auto-cohérent, dans *Advances in quantum chemistry* 1972, Elsevier. p. 1-92 .
- [68] ZENASNI, H., Etude Théorique des Propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, 2013, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid .
- [69] .Gütlich, P. et H. Goodwin, Aspects structuraux du croisement de spin, exemples de complexes [Fe II L n (NCS) 2]. Croisement de spin Springer dans les composés de métaux de transition. *Top. Curr. Chem.*, 2004. **234** : p. 97-128 .
- [70] .Gütlich, P., et al., Croisement de spin thermique dans les composés de coordination Mn (II), Mn (III), Cr (II) et Co (III). Croisement de spin dans les composés de métaux de transition II, 2004 : p. 49-62 .
- [71] .Hartree, DR La mécanique ondulatoire d'un atome avec un champ central non coulombien. Partie I. Théorie et méthodes. dans *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928. Cambridge university press .
- [72] Fock, V., Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 1930. **61** (1) : p. 126-148 .
- [73] .Thomas, L. L'effet de la vitesse orbitale des électrons dans les atomes lourds sur leur arrêt des particules  $\alpha$ . dans *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1927. Cambridge University Press .
- [74] Kohn, W. et LJ Sham, Équations auto-cohérentes incluant les effets d'échange et de corrélation. *Physical review*, 1965. **140** (4A) : p. A1133 .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [75] .Lamia, N., Simulation numérique de quelques propriétés physiques des composés Half-Heusler, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA .
- [76] .Perdew, JP, K. Burke et M. Ernzerhof, Approximation de gradient généralisée simplifiée. *Physical review letters*, 1996. **77** (18) : p. 3865 .
- [77] Anisimov, V. et Y. Izyumov, Calculs de structure électronique dans l'approximation à un électron, dans *Electronic Structure of Strongly Correlated Materials 2010*, Springer. p. 9-45 .
- [78] .Dudarev, SL, et al., Spectres de perte d'énergie électronique et stabilité structurale de l'oxyde de nickel : une étude LSDA+ U. *Physical Review B*, 1998. **57** (3) : p. 1505 .
- [79] .Dudarev, S., et al., États de surface sur NiO (100) et origine de l'inversion de contraste dans Images obtenues au microscope à effet tunnel à résolution atomique. *Physical Review B*, 1997. **56** (8) : p. 4900 .
- [80] Becke, AD et ER Johnson, Moment dipolaire du trou d'échange et interaction de dispersion : coefficients de dispersion d'ordre élevé. *Le Journal de physique chimique*, 2006. **124** .
- [81] .Jaiganesh, G., TMerita Anto Britto. RD Eithiraj et G Kalpana, *Journal de physique : Matière condensée*, vol20, 2008. **8** .
- [82] .Fock, V., « Champ auto-cohérent » mit Austausch für Natrium. *Zeitschrift für Physik*, 1930. **62** : p. 795-805 .
- [83] .Slater, JC, Fonctions d'onde dans un potentiel périodique. *Physical Review*, 1937. **51** (10) : p. 846 .
- [84] .Becke, A., *Phys. A : At., Mol., Opt. Phys.* 1988 .
- [85] .Becke, AD et MR Roussel, Trous d'échange dans les systèmes inhomogènes : un modèle d'espace de coordonnées. *Physical Review A*, 1989. **39** (8) : p. 3761 .
- [86] .Andersen, OK, Méthodes linéaires en théorie des bandes. *Physical Review B*, 1975. **12** (8) : p. 3060 .
- [87] .BOUDALI, A., Etude des propriétés structurales, Elastiques, Electroniques et Optiques des perovskites cubiques LaAlO<sub>3</sub> et XTio<sub>3</sub> (X= Ca, Sr, Pb), 2011, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella .
- [88] .Bruyer, E., Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln= lanthanides) et d'h é t é rostructures SrTiO<sub>3</sub>/BiFeO<sub>3</sub>, 2012, Artois .
- [89] .Ziman, JM, *Principes de la théorie des solides* 1972 : Cambridge university press .
- [90] .Kanoun, MB, Etude des premiers principes des propriétés structurales, élastiques et électroniques des semi-conducteurs AlN et GaN sous l'effet de la pression et du magnétisme dans les systèmes AlN:Mn et GaN:Mn, 2004 ,Université de Tlemcen .
- [91] .Koelling, D. et G. Arbman, Utilisation de la dérivée énergétique de la solution radiale dans une méthode d'onde plane augmentée : application au cuivre. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 1975. **5** (11) : p. 2041 .
- [92] .Tran, F. et P. Blaha, Bandes interdites précises des semi-conducteurs et des isolants avec un potentiel d'échange-corrélation semilocal. *Physical review letters*, 2009. **102** (22) : p. 226-401 .
- [93] .Singh, D. et H. Krakauer, Phonon point H dans le molybdène : calculs d'ondes planes augmentées superlinéarisées .*Physical Review B*, 1991. **43** (2) : p. 1441 .
- [94] .Smrčka, L., Méthode d'onde plane augmentée linéarisée utilisant l'expansion énergétique quadratique des fonctions d'onde radiales. *Revue tchécoslovaque de physique B*, 1984. **34** (7) : p. 694-704 .
- [95] .Singh, D., Propriétés de l'état fondamental du lanthane : traitement des états de noyau étendus. *Physical Review B*, 1991. **43** (8) : p. 6388 .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [96] .Dufek, P., P. Blaha, et K. Schwarz, Applications de l'approximation du gradient généralisé d'Engel et Vosko dans les solides. *Physical Review B*, 1994. **50** (11) : p . .7279
- [97] .Starkloff, T. et J. Joannopoulos, Théorie du pseudopotentiel local pour les métaux de transition. *Physical Review B*, 1977. **16** (12) : p. 5212 .
- [98] .Takeda, T. et J. Kubler, Méthode d'onde plane augmentée linéaire pour des calculs auto-cohérents. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 1979. **9** (4) : p. 661 .
- [99] .Kresse, G., J. Hafner et R. Needs, Pseudopotentiels optimisés conservant la norme. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1992. **4** (36) : p. 7451 .
- [100] K. Mun Wong et al. *Journal of Applied Physics* 114 034901 (2013).
- [101] P. Blaha et al. *WIEN2k: An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties* 60 1 (2001).
- [102] W. Zhigang, M. L. Cohen. *Physical Review B* 73 235116 (2006).
- [103] F. Tran et al. *Physical Review Letters* 102 226401 (2009).
- [104] D. Koller et al. *Physical Review B* 85 155109 (2012).
- [105] G. K. Madsen et al. *Computer Physics Communications* 175 67 (2006).
- [106] A. Bouadi et al. *Physica Scripta* 97 105710 (2022).
- [107] F. D. Murnaghan. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30 244 (1944).
- [108] R. Ullah et al. *Materials Science in Semiconductor Processing* 137 106218 (2022).
- [109] T. K. Wallace et al. *Journal of Solid State Chemistry* 196 379 (2012).
- [110] A. Majid et al. *Computational Science and Its Applications–ICCSA 2009* 9 82 (2009).
- [111] M. Nabi et al. *International Journal of Energy Research* 43 4229 (2019).
- [112] D. R. Penn. *Physical Review* 128 2093 (1962).
- [113] A. Anjami et al. *Results in Physics* 7 3522 (2017).
- [114] B. Bouadjemi et al. *Computational Condensed Matter* 26 e00531 (2021).
- [115] M. Bilal et al. *Computer Physics Communications* 185 1394 (2014).
- [116] J. Chen et al. *Advanced Functional Materials* 30 1909909 (2020).
- [117] H. Riedl, R. Schoolar. *Physical Review* 131 2082 (1963).
- [118] K.-E. Peiponen et al. *European Physical Journal B* 41 61 (2004).
- [119] J. Sun et al. *Physical Review B* 71 125132 (2005).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [120] S. Benatmane et al. *Indian Journal of Physics* 93 627 (2019).
- [121] M. Matougui. Thèse de doctorat en Sciences, « Étude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X<sub>2</sub>YZ) et demi-Heusler (XYZ) ».
- [122] Y. Bouchentouf Idriss et al. *Revista Mexicana de Física* 69 051006 (2023).
- [123] S. A. Sofi, D. C. Gupta. *International Journal of Quantum Chemistry* 121 e26538 (2021).
- [124] P. K. Kamlesh et al. *Physica B: Condensed Matter* 615 412536 (2021).
- [125] K. Biswas et al. *Nature* 489 414 (2012).
- [126] Y. Noda et al. *Materials Transactions, JIM* 33 845 (1992).
- [128] O. Rabina et al. *Applied Physics Letters* 79 81 (2001).
- [129] M. Houari et al. *Spin* 11 2150009 (2021).
- [130] E. J. Cussen et al. *Chemistry of Materials* 18 2855 (2006).
- [131] O. K. Andersen, O. Jepsen. *Physical Review Letters* 53 2571 (1984).
- [132] K. Mun Wong et al. *Journal of Applied Physics* 113 013701 (2013).
- [133] K. Mun Wong et al. *Journal of Applied Physics* 114 034901 (2013).
- [134] P. Blaha et al. *WIEN2k: An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties* 60 1 (2001).
- [135] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Physical Review Letters* 77 3865 (1996).
- [136] D. Koller, F. Tran, P. Blaha. *Physical Review B* 83 195134 (2011).
- [137] M. Houari et al. *JETP Letters* 112 364 (2020).
- [139] S. Haid et al. *Solid State Communications* 322 114052 (2020).
- [140] T. K. Wallace et al. *Journal of Solid State Chemistry* 196 379 (2012).
- [141] A. Majid et al. *Computational Science and Its Applications–ICCSA 2009* 9 82 (2009).
- [142] M. Nabi et al. *International Journal of Energy Research* 43 4229 (2019).
- [143] C. Sekine et al. *Physical Review Letters* 79 3218 (1997).
- [144] T. Takeuchi. *Materials Transactions* 50 2359 (2009).
- [145] K.-I. Kobayashi et al. *Nature* 395 677 (1998).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [146] J. A. Pople et al., *Chemical Physics Letters*, vol. 199, no. 6, p. 557, 1992.
- [147] J. P. Perdew et al., *Physical Review B*, vol. 48, no. 7, p. 4978, 1993.
- [148] F. Tran, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, 2018.
- [149] J. P. Perdew et al., *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 23, p. 239702, 2008.
- [150] F. Tran et al., *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009.
- [151] D. J. Singh, *Physical Review B*, vol. 82, no. 15, p. 155145, 2010.
- [152] D. J. Singh, *Physical Review B*, vol. 82, no. 20, p. 205102, 2010.
- [153] G. San-Dong et al., *Physica B: Condensed Matter*, vol. 21, p. 017101, 2012.
- [154] J. Kuneš et al., *Physical Review B*, vol. 64, no. 15, p. 153102, 2001.
- [155] P. B. Allen et al., in *Quantum Theory of Real Materials*, Kluwer Academic Publishers, Boston, p. 219, 1996.
- [156] X. F. Zhu, Q. F. Li, L. F. Chen, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 075218, 2008.
- [157] A. N. Andriotis, R. M. Sheetz, M. Menon, *Physical Review B*, vol. 81, p. 245103, 2010.
- [158] J. B. Goodenough, J. M. Longo, K. H. Hellwege (Eds.), *Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related Compounds*, Landolt-Börnstein, New Series III/4a, Springer-Verlag, Berlin, p. 126, 1970.
- [159] M. Y. Sofi, D. C. Gupta, *Scientific Reports*, vol. 12, p. 19476, 2022.
- [160] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, p. 751, 1976.
- [161] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf et al., *Physical Review B*, vol. 68, p. 144431, 2003.
- [162] H. Landolt, R. Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Springer-Verlag, 1970.
- [163] S. Dimitrovska, S. Aleksovska, I. Kuzmanovski, *Central European Journal of Chemistry*, vol. 3, p. 198, 2005.
- [164] J. H. Choy, D. K. Kim, J. Y. Kim, *Solid State Ionics*, vol. 108, p. 159, 1998.
- [165] K. E. Stitzer, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *Solid State Sciences*, vol. 4, p. 311, 2002.
- [166] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Physical Review B*, vol. 50, pp. 7279–7283, 1994

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [167] M. A. Bezzerrouk, M. Hassan, R. Baghdad, S. Reguieg, M. Bousmaha, B. Kharroubi et al., *Superlattices and Microstructures*, vol. 84, p. 80, 2015.
- [168] B. Ealet, M. H. Elyakhloufi, E. Gillet, M. Ricci, *Thin Solid Films*, vol. 250, p. 92, 1994.
- [169] M. Born, K. Huang, M. Lax, *American Journal of Physics*, vol. 23, p. 474, 1955.
- [170] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1954.
- [171] D. Bahera, A. Dixit, B. Nahak, A. Srivastava, S. Dubey, R. Sharma et al., *Physics Letters A*, vol. 453, p. 128478, 2022.
- [172] C. M. Kube, *AIP Advances*, vol. 6, p. 095209, 2016.
- [173] J. K. Bairwa, P. K. Kamlesh, U. Rani, R. Singh, R. Gupta, S. Kumari et al., *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 7, p. 61, 2024.
- [174] P. K. Kamlesh, R. Gautam, S. Kumari, A. S. Verma, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 615, p. 412536, 2021.
- [175] S. Haid, W. Benstaali, A. Abbad, B. Bouadjemi, S. Bentata, Z. Aziz, *Materials Science and Engineering B*, vol. 245, p. 68, 2019.
- [176] M. Matougui, B. Bouadjemi, M. Houari, S. Haid, T. Lantri, A. Zitouni et al., *Chinese Journal of Physics*, vol. 57, p. 195, 2019.
- [177] M. Houari, B. Bouadjemi, S. Haid, M. Matougui, T. Lantri, Z. Aziz et al., *Indian Journal of Physics*, vol. 94, p. 455, 2020.
- [178] A. Roy, T. Pandey, N. Ravishankar, A. K. Singh, *AIP Advances*, vol. 3, p. 032131, 2013.
- [179] M. Houari, B. Bouadjemi, T. Lantri, M. Matougui, S. Haid, S. Mesbah, A. Zitouni et al., *SPIN*, vol. 11, p. 2150009, 2021.