



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE 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^{ème} CYCLE

En

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

Par

Mr HAMDI CHERIF Mohammed

Intitulée :

**Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques,
Magnétiques, élastiques et Thermodynamiques des Matériaux
double pérovskites à base d'oxygène $AA'BB'O_6$**

Devant le jury composé de :

Présidente :	Mme ABBAD Amel	PR	Université de Mostaganem
Examineur :	Mr ABBAR Boucif	PR	Université de Sidi Bel Abbès
Examinatrice :	Mme BENATMANE Saadiya	PR	Université de Mostaganem
Examinatrice :	Mme CHERID Samira	PR	Université de Mostaganem
Directrice de thèse:	Mme BELDI Lilia	MCA	Université de Sidi Bel Abbès
Co- Directeur de thèse:	Mr BOUADJEMI Bouabdellah	PR	Université de Mostaganem
Membre Invité :	Mr BOUHAFS Bachir	PR	Université de Sidi Bel Abbès

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2025 / 2026

Dédicace

C'est avec une profonde émotion que je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents, pour leurs immenses sacrifices et les efforts inlassables qu'ils ont consentis pour mon éducation. Merci d'avoir inculqué en moi le sens des responsabilités dès mon plus jeune âge. C'est à vous que je dois ce que je suis aujourd'hui, avec toute ma gratitude et ma fierté.

À tous les membres de ma famille, petits et grands, et tout particulièrement à mes deux filles, Wissal et Douaa.

À tous ceux qui occupent une place particulière dans mon cœur, ainsi qu'à mes collègues d'études et de travail.

Ce travail est également dédié à celles et ceux qui ont éveillé en moi la passion de la recherche, qui ont cru en mes capacités et qui m'ont soutenu avec bienveillance tout au long de mon parcours.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu Tout-Puissant pour Sa grâce infinie, ainsi que pour la santé, la détermination et la patience qu'Il m'a octroyées afin d'achever ce travail.

*C'est avec une grande fierté que je présente cette thèse réalisée au sein du Laboratoire de Technologies et Propriétés des Solides de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, dans le cadre de mon doctorat en spécialité Électronique. Cette recherche a été dirigée par **Mme BELDI Lilia**, Maître de Conférences A à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, et codirigée par **M. BOUADJEMI Bouabdellah**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.*

*Ma profonde gratitude et mon respect vont à ma directrice de thèse, **Mme BELDI Lilia**, et à mon codirecteur, **M. BOUADJEMI Bouabdellah**, pour leur supervision rigoureuse, leurs retours constructifs et leur soutien ininterrompu tout au long de ce projet.*

*Je remercie sincèrement **Mme ABBAD Amel**, Professeure à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

*Je tiens également à exprimer ma gratitude à **M. ABBAR Boucif**, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, ainsi qu'à **Mme BENATMANE Saadiya** et **Mme CHERID Samira**, Professeures à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour avoir accepté de faire partie du jury, pour leurs précieux conseils et pour l'expertise qu'ils ont bien voulu partager.*

*Mes remerciements s'adressent également à **M. Bachir Bouhafs**, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, pour son soutien indéfectible, sa générosité scientifique et pour avoir accepté de siéger en tant que membre invité.*

Ma gratitude s'étend enfin à tous les membres du Laboratoire de Technologies et Propriétés des Solides de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui ont enrichi mon parcours par des échanges quotidiens dépassant le cadre professionnel. Une mention particulière aux Professeurs Bentata, Houari, Lantri, Matougui, Zitouni, Haid et Aziz.

Cette thèse n'aurait pas abouti sans le soutien collectif, les encouragements et l'expertise de ces personnes, acteurs essentiels de cette aventure scientifique.

Enfin, mes remerciements chaleureux à mes parents et ma famille pour leur sacrifice et l'environnement propice à cette recherche.

Résumé :

Cette thèse de doctorat présente une étude théorique approfondie par calculs de premiers principes (théorie de la fonctionnelle de la densité DFT) des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques, thermoélectriques et thermodynamiques des pérovskites doubles Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , motivée par leur potentiel en spintronique, optoélectronique et thermoélectricité.

Les calculs ont été réalisés via la méthode FP-LAPW implémentée dans WIEN2k, utilisant GGA, GGA + U pour les corrélations des orbitales $3d$, et mBJ-GGA + U pour les gaps. Optimisation de U : 3 eV pour Fe, 5 eV pour Co.

Les composés adoptent une structure cubique stable ($Fm\bar{3}m$), avec phase FM la plus stable. Stabilité mécanique validée par constantes élastiques positives (critères Born), dynamique par absence de modes phononiques imaginaires.

Les propriétés électroniques révèlent un comportement demi-métallique ferromagnétique (canal spin métallique et semiconducteur), gaps indirects élargis par corrections, densités d'états dominées par orbitales d des métaux de transition, moments magnétiques totaux de $2 \mu_B$ (Sr_2CrWO_6), $4 \mu_B$ (Sr_2FeWO_6), $3 \mu_B$ (Sr_2CoWO_6), polarisation de spin 100 % sur atomes de transition.

Les propriétés optiques montrent une absorption élevée en UV-visible et réflectivité importante autour de 25 eV, pour applications en optique UV et matériaux de protection.

Les propriétés thermoélectriques incluent un ZT proche de 1 sur 1000 K (pic à 300 K pour Sr_2FeWO_6), avec Seebeck élevé et conductivité thermique modérée, favorisant conversion de chaleur résiduelle.

Les propriétés thermodynamiques indiquent robustesse sous pression/température, température de Debye élevée, capacité calorifique suivant Dulong-Petit à hautes T .

Ces propriétés multifonctionnelles positionnent les matériaux pour dispositifs spintroniques (mémoires, capteurs), convertisseurs thermoélectriques (générateurs renouvelables) et optoélectroniques (photovoltaïque, LED). Étude base pour validation expérimentale, synthèse, dopage optimisant performances.

Mots-clés : DFT ; Fonctionnelle hybride ; Pérovskite double ; Stabilité dynamique ; Propriétés optiques, thermoélectriques et thermiques.

Abstract:

This PhD thesis presents an in-depth theoretical study using first-principles calculations (density functional theory DFT) of the structural, electronic, magnetic, optical, thermoelectric, and thermodynamic properties of the double perovskites Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , motivated by their potential in spintronics, optoelectronics, and thermoelectrics.

The calculations were performed via the FP-LAPW method implemented in WIEN2k, using GGA, GGA + U for correlations of $3d$ orbitals, and mBJ-GGA + U for gaps. Optimization of U : 3 eV for Fe, 5 eV for Co.

The compounds adopt a stable cubic structure ($Fm\bar{3}m$), with FM phase as the most stable. Mechanical stability validated by positive elastic constants (Born criteria), dynamic by absence of imaginary phonon modes.

The electronic properties reveal a half-metallic ferromagnetic behavior (metallic spin channel and semiconductor), indirect gaps widened by corrections, densities of states dominated by $3d$ orbitals of transition metals, total magnetic moments of $2 \mu_B$ (Sr_2CrWO_6), $4 \mu_B$ (Sr_2FeWO_6), $3 \mu_B$ (Sr_2CoWO_6), 100% spin polarization on transition atoms.

The optical properties show high absorption in UV-visible and significant reflectivity around 25 eV, for applications in UV optics and protective materials.

The thermoelectric properties include a ZT close to 1 over 1000 K (peak at 300 K for Sr_2FeWO_6), with high Seebeck and moderate thermal conductivity, favoring residual heat conversion.

The thermodynamic properties indicate robustness under pressure/temperature, high Debye temperature, heat capacity following Dulong-Petit at high T .

These multifunctional properties position the materials for spintronic devices (memories, sensors), thermoelectric converters (renewable generators) and optoelectronic components (photovoltaic, LED). Study basis for experimental validation, synthesis, doping optimizing performance.

Key-words: DFT; Hybrid functional; Double perovskite; Dynamic stability; Optical, thermoelectric and thermal properties.

ملخص

تقدم أطروحة الدكتوراه هذه دراسة نظرية متعمقة باستعمال حسابات المبادئ الأولى (نظرية تابعة الكثافة DFT)، الخصائص البنيوية، الإلكترونية، البصرية، الكهروحرارية والديناميكية الحرارية للبيروفسكيت المضاعف Sr_2CrWO_6 ، Sr_2FeWO_6 و Sr_2CoWO_6 بدافع من قدراتها في المجالات الإلكترونية الضوئية (Optoelectronic) والإلكترونيات السبينية (spintronic) والكهرباء الحرارية.

تمت الحسابات اعتمادا على طريقة FP-LAPW المدمجة في برنامج WIEN2k، مستعملين في ذلك GGA + U، GGA للتربط الموجود في المدارات 3d و mBJ-GGA + U لفجوات الطاقة. والتقريب $U = 3 \text{ eV}$ للحديد Fe و 5 eV للكوبالت Co.

تتخذ المركبات البنية البلورية المكعبة المستقرة ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$)، وتحديدا أكثر استقرارا عند الطور FM. الاستقرار الميكانيكي يثبت دوما بثوابت المرونة الموجبة (critères de Born)، الديناميكية من خلال غياب الأنماط الفونونية الوهمية (الخيالية).

تظهر الخصائص الإلكترونية سلوك شبه-معدني (demi-métallique) حديد مغناطيسي (canal spin métallique et semiconducteur)، فجوات الطاقة غير مباشرة تزداد اتساعا مع التصحيحات المقترحة، كثافة الحالات يهيمن عليها المدارات d للمعادن الانتقالية، العزوم المغناطيسية الكلية تتراوح من $2 \mu_B$ (Sr_2CrWO_6)، $4 \mu_B$ و $3 \mu_B$ (Sr_2FeWO_6)، باستقطاب السبين تماما بنسبة 100% للذرات الانتقالية.

تبرز الخصائص الضوئية امتصاصا عاليا من الأشعة فوق البنفسجية UV المرئية وانعكاسية معتبرة في حدود 25 eV ، ما يمنح آفاقا واعدة للتطبيقات في بصريات الأشعة فوق البنفسجية ومعدات الوقاية.

الخصائص الكهروحرارية تتضمن معامل الكفاءة ZT يقارب 1 على 1000 K (الذروة عند 300 K بالنسبة لـ Sr_2FeWO_6)، مع معامل Seebeck مرتفع وناقلية حرارية معتدلة، ما يعزز تحويل الطاقة الفائضة

أشارت خصائص الديناميك الحراري إلى صلابة البنية تحت تأثير الضغط/الحرارة، درجة حرارة ديبياي المرتفعة، السعة الحرارية تخضع لقانون Dulong-Petit لدرجات الحرارة العالية.

تؤسس هذه الخصائص الوظيفية المتعددة هاته المواد لتطبيقات واعدة في الأجهزة السبينية (الذواكر والمستشعرات)، المحولات الكهروحرارية (مولدات الطاقة المتجددة) والإلكترونيات الضوئية (الخلايا الشمسية، الصمامات الثنائية الباعثة للضوء). وتحتاج هذه الدراسة الأولية إلى تحقق تجريبي، شاملا التطعيم لتحسين الأداء والكفاءة.

الكلمات المفتاحية: DFT، التابعة الهجينة، بيروفسكيت مضاعف، الاستقرار الديناميكي، الخصائص الضوئية، الإلكترونية حرارية والحرارية.

Sommaire

Dédicace	i
Remerciements	iii
Sommaire	vii
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xiii
Chapitre I : Introduction générale	1
Chapitre II : Théorie et méthodes de calcul	5
I. Introduction	6
II. Le problème à N corps	6
II.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	8
II.2. L'Approximation du Champ Auto-cohérent	9
II.2.1. L'Approximation de Hartree	9
II.2.2. L'Approximation de Hartree-Fock	10
III. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	11
III.1. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn	12
<i>Théorème 1 : Relation entre l'énergie totale et la densité de particules</i>	12
<i>Théorème 2 : Unicité de la fonctionnelle de l'énergie totale</i>	13
III.2. Le principe de Kohn et Sham	14
III.3. Le terme d'échange-corrélation	20
III.4. L'Approximation de la Densité Locale (LDA)	21
III.5. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)	22
III.6. L'Approximation DFT + U	23
III.6.1 L'approximation DFT + U^{AMF}	24
III.6.2 L'Approximation DFT + U_{FLL}	25
III.7. Les approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin	26
III.7.1 Énergie d'échange et de corrélation	26

IV.	L'implémentation pratique de la DFT	26
IV.1.	Les principaux choix d'implémentation	27
IV.2.	La résolution des équations de Kohn-Sham	28
Chapitre III : La méthode FP-LAPW		31
I.	Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)	32
II.	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	33
III.	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	36
III.1.	Le rôle des énergies de linéarisation (E_l)	37
III.2.	La construction des fonctions radiales	37
III.3.	La détermination des potentiels	38
III.3.1.	La résolution de l'équation de Poisson	38
III.3.2.	Calcul des Multipôles de la Densité de Charge	39
III.3.3.	Détermination du Potentiel Coulombien	40
III.4.	Le potentiel d'échange et de corrélation	41
III.5.	L'amélioration de la méthode FP-LAPW	42
III.5.1.	Les Fenêtres d'Énergie Multiples	43
III.5.2.	Le Développement en Orbitales Locales	44
IV.	La Méthode LAPW+LO	45
V.	La méthode APW + lo	45
V.1.	La méthode APW+ lo (+LO)	46
VI.	Le code WIEN2K	47
Chapitre IV : Résultats et discussions		51
I	Introduction	52
I.1	Choix des matériaux	52
II	Les Détails de Calcul	54
III	La stabilité structurale	55
III.1	Le facteur de tolérance de Goldschmidt	56
III.2	Les paramètres de stabilité	57
III.2.1	Le facteur de roulement de Bartel (τ_B)	57
III.2.2	Le rapport octaédrique	57

III.3 L'énergie de formation	58
III.4 L'énergie de cohésion	58
III.5 Les paramètres d'équilibres et stabilité magnétique	58
IV La stabilité dynamique	62
V La stabilité mécanique	64
VI Les propriétés électroniques et magnétiques	65
VI.1 La structure de bande	65
VI.2 La densité d'états	71
VI.3 Les propriétés magnétiques	76
VII Les propriétés optiques	77
VII.1 La fonction diélectrique	78
VII.2 Le coefficient d'absorption (α)	81
VII.3 La réflectivité	82
VIII Les propriétés thermoélectriques	84
VIII.1 Coefficient de Seebeck	85
VIII.2 La conductivité électrique	86
VIII.3 La conductivité thermique électronique	88
IV.7.4 Le facteur de mérite ZT	91
IX Les propriétés thermodynamiques	93
IX.1 L'impact de la pression et de la température sur le volume	94
IX.2 La variation de la température de Debye	95
IX.3 La capacité calorifique à volume constant (C_v)	97
Conclusion générale	99
Références	102

Liste des figures

Fig. II.1 : Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham [28].	
.....	19
Fig. III.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire selon la méthode APW en sphères atomiques (sphère Muffin-Tin) et en région interstitielle.	35
Fig. III.2 : Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge..	39
Fig. III.3 : Organigramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.....	43
Fig. III.4: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.	44
Fig. III.5 : Structure du programme WIEN2K [27]	50

Fig. IV.1: Structure cristalline des pérovskites doubles de formule A_2BWO_6 ($A = Sr$; $B = Cr, Fe, Co$) utilisée pour les calculs.....	56
Fig. IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6 , calculée par l'approximation GGA dans les différentes phases magnétiques NM, FIM, FM et AFM.....	59
Fig. IV.3: Spectres de dispersion des phonons calculés pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6	63
Fig. IV.4: Bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant.....	66
Fig. IV.5: Variation de (a) ZT, (b) gap et (c) moments magnétiques en fonction de U pour les composés Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 . Les valeurs optimales de ZT et des moments magnétiques ont été atteintes à 5 eV et 3 eV pour les atomes de cobalt (Co) et de fer (Fe), respectivement.	67
Fig. IV.6: Structures de bandes du composé Sr_2CrWO_6 calculées en utilisant les approximations GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U.....	68
Fig. IV.7: Structures de bandes du composé Sr_2CoWO_6 calculées en utilisant les approximations GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U.....	69
Fig. IV.8: Structures de bandes du composé Sr_2FeWO_6 calculées en utilisant les approximations GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U.....	69
Fig. IV.9: Densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) pour le composé Sr_2CrWO_6 calculée par (a) GGA, (b) GGA + U et (c) mBJ-GGA + U.	73
Fig. IV.10: Densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) pour le composé Sr_2CoWO_6 calculée par (a) GGA, (b) GGA + U et (c) mBJ-GGA + U.	74
Fig. IV.11: Densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) pour le composé Sr_2FeWO_6 calculée par (a) GGA, (b) GGA + U et (c) mBJ-GGA + U.	75
Fig. IV.12: Variations des parties réelles (ϵ_1) de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , calculées par GGA + U et mBJ-GGA + U.....	79
Fig. IV.13: Variations des parties imaginaires (ϵ_2) de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , calculées par GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U.....	80
Fig. IV.14: Variations du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , calculées par GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U.	81
Fig. IV.15: Variations de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , calculées par GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U.....	83

Fig. IV.16: Variation du coefficient Seebeck S en fonction de la température pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6 , calculée par GGA, GGA + U et mBJ–GGA + U	86
Fig. IV.17: Variation de la conductivité électrique par temps de relaxation σ/τ en fonction de la température pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6 , calculée par GGA, GGA + U et mBJ–GGA + U	88
Fig. IV.18: Variation de la conductivité thermique par temps de relaxation κ_e/τ en fonction de la température pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6 , calculée par GGA, GGA + U et mBJ–GGA + U	90
Fig. IV.19: Variation de la conductivité thermique du réseau (κ_l) en fonction de la température pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , calculée à l'aide de l'approximation GGA.	91
Fig. IV.20 : Variation du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6 , calculée par GGA, GGA + U et mBJ–GGA + U	93
Fig. IV.21: Variation du volume en fonction de la température et de la pression pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6	95
Fig. IV.22: Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température et de la pression pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6	96
Fig. IV.23: Variation de la capacité calorifique à volume constant (C_v) en fonction de la température et de la pression pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6	98

Liste des tableaux

Tableau IV.1 : Configurations électroniques, rayons ioniques et paramètres physiques des éléments constituant les composés de pérovskites doubles Sr_2MTWO_6 ($MT = Cr, Fe, Co$).	53
Tableau IV.2 : Groupe d'espace et positions atomiques (coordonnées de Wyckoff) des pérovskites doubles Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , utilisés pour les calculs.	55
Tableau IV.3 : Différents paramètres de stabilité (t , τ_B , μ , E_{coh} , E_f) des pérovskites doubles Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6	57
Tableau IV.4 : Énergies de l'état fondamental, module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' calculés pour les différentes phases magnétiques NM, AFM, FIM et FM des pérovskites doubles Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6	61
Tableau IV.5 : Paramètres de la maille a (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' calculés pour la phase magnétique la plus stable FM des pérovskites doubles Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6	61
Tableau IV.6 : Valeurs des constantes élastiques C_{ij} (GPa), du module de compressibilité B (GPa), du module de cisaillement G (GPa), du coefficient de Poisson ν , et du rapport G/B pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6	64

Tableau IV.7 : Valeurs du gap fondamental E_g et du gap demi-métallique E_g^{DM} (en eV) en utilisant GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U..... 70

Tableau IV.8 : Valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B) et par atome μ_{Sr} , μ_X , μ_W et μ_O (en μ_B /atome) ($X=Cr, Fe, Co, W$ et O) pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 calculées via GGA et GGA + U et mBJ-GGA + U. Les moments magnétiques de la région interstitielle $\mu_{int.}$ (en μ_B) sont également indiqués..... 76

Tableau IV.9 : Valeurs des constantes diélectriques statiques calculées $\epsilon_1(0)$, valeur minimale de $\epsilon_1(\omega)$, réfraction à fréquence nulle $R(0)$ et réflectivité maximale R_{max} pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2CoWO_6 et Sr_2FeWO_6 77

Chapitre I : Introduction générale

Les récents progrès scientifiques ont déclenché une révolution majeure dans la recherche de nouveaux matériaux répondant aux besoins des avancées technologiques, notamment dans le domaine des solutions énergétiques durables et respectueuses de l'environnement [1, 2]. Ces matériaux offrent des perspectives prometteuses, notamment en tant que composants photo actifs dans les cellules photovoltaïques pour la production d'énergie ou grâce à leurs propriétés thermoélectriques uniques, permettant la conversion de la chaleur résiduelle issue de divers modes de transport en énergie électrique [3, 4]. Face à l'augmentation des émissions thermiques, qui représentent une menace significative pour le climat et l'environnement, relever ces défis est devenu une priorité urgente. Ainsi, les chercheurs explorent activement des matériaux innovants dotés d'une conductivité électrique exceptionnelle et capables de transmettre l'énergie électrique avec des pertes minimales [5-7].

Les nombreux avantages de ces matériaux ont stimulé des recherches approfondies sur leurs propriétés et applications. Ainsi, des matériaux aux caractéristiques magnétiques et électriques uniques ont été identifiés, rivalisant avec ceux utilisés dans les superordinateurs modernes et présentant des fonctionnalités magnétiques adaptées aux capteurs et aux applications médicales, entre autres. Parmi ces matériaux, les pérovskites doubles, découvertes initialement par Longino Ward en 1961, se distinguent particulièrement. Leurs méthodes de synthèse simples, rapides et économiques, associées à la possibilité d'incorporer une large gamme d'éléments du tableau périodique [8], ont permis des avancées significatives dans divers domaines. Leur capacité à émettre et à recevoir de la lumière sur un large spectre en fait des candidats idéaux pour les cellules solaires, les photodétecteurs et les commutateurs optiques. Des exemples notables incluent $A_2AlAgCl_6$ ($A = Rb, Cs$) [9], Ba_2ZnWO_6 [10], et Cs_2NaYF_6 [11].

En outre, les pérovskites doubles se sont révélées performantes dans le domaine de l'énergie thermique, avec un facteur de mérite (ZT) proche de l'unité. Cette propriété favorise leur utilisation dans le transfert d'énergie thermique avec des pertes de chaleur minimales, permettant la conversion de la chaleur émise en électricité. Elles peuvent également être utilisées pour développer des capteurs thermiques destinés aux usines, aux véhicules et à divers dispositifs électroniques pour surveiller les augmentations de température. Parmi les composés remarquables figurent Sr_2CrTaO_6 [12], Rb_2AgBiX_6 ($X = Br, I$) [13], et La_2CoMnO_6 [14].

Par ailleurs, les pérovskites doubles présentent un potentiel exceptionnel en spintronique, en exploitant les propriétés abondantes de spin électronique des matériaux magnétiques semi-métalliques. Ces propriétés sont largement utilisées dans l'informatique quantique et les systèmes de mémoire électronique avancés, atteignant des capacités autrefois jugées inaccessibles grâce à l'exploitation des fonctionnalités basées sur le spin. Les composés présentant ces caractéristiques

spintroniques incluent $\text{Ba}_2\text{HoReO}_6$, $\text{Ba}_2\text{DyTaO}_6$, and Sr_2CrXO_6 ($X = \text{La}$ and Y) [15]. La sélection minutieuse et l'agencement des cations constitutifs, ainsi que le contrôle stratégique de leurs états d'oxydation, sont essentiels pour déterminer les propriétés électroniques, structurales et fonctionnelles de ces matériaux. En exploitant la diversité des éléments disponibles dans le tableau périodique, les chercheurs ont réussi à concevoir une large gamme de propriétés physicochimiques au sein de ces systèmes.

La demande de matériaux avancés aux propriétés électroniques, magnétiques et thermoélectriques uniques a explosé avec le développement de la spintronique et des solutions énergétiques durables [16-19]. Les composés de pérovskites doubles, en particulier Sr_2TMWO_6 ($\text{TM} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) [20, 21], offrent des attributs prometteurs pour ces applications grâce à leur stabilité thermique élevée, leurs propriétés magnétiques variées et leur potentiel optoélectronique. Cependant, des défis technologiques importants subsistent, notamment dans le développement de matériaux capables de maintenir une efficacité thermoélectrique élevée sur une large plage de températures tout en présentant une semi-métallicité pour améliorer les performances spintroniques.

Cette étude vise à relever ces défis en examinant les propriétés structurales, mécaniques, optoélectroniques et thermoélectriques des composés Sr_2TMWO_6 à l'aide de calculs de premiers principes. Ces composés affichent des facteurs de mérite thermoélectriques (ZT) impressionnants, proches de l'unité sur de larges plages de températures, ainsi qu'un comportement semi-métallique et des moments magnétiques significatifs, soulignant leur potentiel pour les applications spintroniques.

En comblant ces lacunes critiques, cette recherche établit une base pour la synthèse expérimentale et l'intégration de ces pérovskites doubles dans des dispositifs. Les avancées récentes en matériaux spintroniques mettent en évidence l'importance des composés à forte polarisation de spin et à haute stabilité dans divers environnements. Bien que des études sur des pérovskites similaires, telles que $\text{Rb}_2\text{AgBiBr}_6$ [22] and $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ [23], aient montré un potentiel dans des applications spécifiques, elles n'ont pas obtenu de résultats comparables sur une gamme de propriétés fonctionnelles, notamment en termes d'efficacité thermoélectrique et de réponse optique. En s'appuyant sur ces travaux, cette recherche propose une analyse novatrice essentielle pour faire progresser les pérovskites doubles dans les applications énergétiques durables et les dispositifs spintroniques.

Cette étude présente une investigation théorique approfondie des composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , et Sr_2CoWO_6 en se concentrant sur leurs propriétés électroniques, élastiques, thermiques et optiques. L'analyse a été réalisée à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées

linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) [24], implémentée dans le cadre computationnel Wien2k [25]. En tirant parti des capacités du code Wien2k, cette recherche propose une exploration théorique détaillée des caractéristiques intrinsèques de ces composés technologiquement significatifs. Les résultats enrichissent notre compréhension des relations entre les caractéristiques à l'échelle atomique et les comportements macroscopiques de ces matériaux, ouvrant ainsi la voie à leurs applications dans divers domaines technologiques.

Nous avons sélectionné les composés Sr_2TMWO_6 (TM = Cr, Fe, Co) en raison des récentes découvertes mettant en évidence leur potentiel pour des applications en spintronique et en optique. Cette étude vise à réaliser une analyse approfondie de leurs propriétés thermiques, de leur stabilité et de leur potentiel de synthèse, des aspects encore peu explorés dans les recherches antérieures.

Dans ce travail, nous nous concentrons sur les composés Sr_2TMWO_6 (TM = Cr, Fe, Co) en tant que système magnétique potentiel de type *d*. Nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec polarisation de spin pour explorer les propriétés structurales, élastiques, dynamiques, électroniques, magnétiques et thermiques, en utilisant la méthode GGA avec le paramètre Hubbard (*U*).

Le manuscrit de la thèse est organisé comme suit : le deuxième chapitre traite de manière détaillée la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), depuis sa découverte jusqu'à sa contribution à l'étude des propriétés des matériaux. Le troisième chapitre est entièrement consacré à la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW) [26], implémentée dans le code WIEN2K [27], qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [24, 27, 28] et l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) [29] pour le terme d'échange et de corrélation. Il convient de noter que tous les calculs effectués dans le cadre de cette thèse ont été réalisés avec cette méthode. Enfin, le quatrième chapitre présentera une revue des résultats obtenus et de leurs interprétations, se concluant par une synthèse.

Chapitre II : Théorie et méthodes de calcul

I. Introduction

La physique des matériaux se concentre sur la compréhension et l'exploitation des phénomènes qui régissent les interactions entre les différents constituants de la matière, tels que les atomes, les électrons et les noyaux. Idéalement, toutes les propriétés des matériaux pourraient être explorées grâce à des outils efficaces, évitant ainsi la nécessité d'analyses expérimentales.

Les méthodes *ab initio* se présentent comme des outils privilégiés, permettant une modélisation fiable et quantitative des matériaux dans le cadre de la physique quantique, en se basant sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, résoudre cette équation pour un système de N particules représente un défi majeur pour les scientifiques. Pour surmonter cette difficulté, plusieurs approximations ont été développées pour approcher les solutions de l'équation. Parmi celles-ci, on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer, ainsi que les approches de Hartree, Hartree-Fock, et enfin la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est incontestablement l'outil quantique le plus avancé pour décrire et analyser les propriétés physiques et chimiques des systèmes à N corps [24, 30].

La DFT [24, 30-32] permet de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps, en se concentrant sur l'ensemble des particules qui composent le solide. Elle offre ainsi la possibilité de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental. Développée dans les années 1960, la densité électronique $\rho(r)$ y joue un rôle central, remplaçant la fonction d'onde à N corps $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ utilisée dans la méthode Hartree-Fock.

Dans ce chapitre, nous présenterons les fondements de la DFT et détaillerons les différentes approximations qui interviennent dans sa mise en œuvre pratique.

II. Le problème à N corps

La caractérisation des propriétés d'un matériau, en particulier d'un solide, découle directement des fonctions d'ondes, des états quantiques et des niveaux d'énergie accessibles aux électrons d'un système. L'analyse quantique d'un solide soumis à un potentiel indépendant du temps repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire, qui décrit l'ensemble des particules (N électrons et M noyaux) constituant le solide.

Découverte en 1926 par Erwin Schrödinger, cette équation est fondamentale pour la compréhension des systèmes quantiques et s'exprime comme suit :

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

où H désigne l'Hamiltonien du système et où ψ et E sont respectivement le vecteur et la valeur propre du système, soit la fonction d'onde d'un état stationnaire et son énergie.

Cette équation constitue le point de départ pour étudier les comportements électroniques et les interactions au sein du matériau, permettant ainsi de prédire ses propriétés physiques et chimiques.

L'Hamiltonien d'un solide, dans son ensemble, est exprimé par l'équation suivante :

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{\nabla_{R_\alpha}^2}{M_\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|r_\alpha - r_\beta|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{II.3})$$

Dans le cadre de la mécanique quantique des solides, l'Hamiltonien peut être détaillé comme suit :

- **Énergies Cinétiques**

T_e : Énergie cinétique des électrons dans le système.

T_N : Énergie cinétique des noyaux dans le système.

- **Énergies Potentielles**

V_{N-N} : Énergie potentielle d'interaction entre les noyaux,

V_{N-e} : Énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons.,

V_{e-e} : Énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

- **Opérateur Laplacien**

∇^2 : L'opérateur Laplacien, défini par : $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

- **Constante de Planck Réduite**

$\hbar$: La constante de Planck réduite, donnée par : $\hbar = h/2\pi$

La résolution de l'équation (II.1), également connue sous le nom d'équation aux valeurs propres, pose un problème complexe à N corps. Elle permet non seulement de déterminer l'énergie d'un système, mais également d'extraire de nombreuses autres propriétés physiques. En théorie, la capacité à résoudre cette équation nous donnerait une compréhension exhaustive du système. Comme l'a souligné Schrödinger : « Si nous pouvons résoudre cette équation, nous connaissons tout sur le système ».

Cependant, il est important de noter qu'il n'est généralement pas possible de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps de manière exacte, à l'exception des systèmes mono-électroniques, tels que les systèmes hydrogénoïdes. Dans la pratique, des approximations doivent être introduites, principalement à deux niveaux : celui de la fonction d'onde et celui de l'Hamiltonien. Heureusement, la différence de masse entre les noyaux et les électrons justifie l'utilisation d'une approximation très utile, connue sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer.

II.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification de l'équation (II.3) repose sur l'approximation de Born-Oppenheimer [33]. Cette approche consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en tenant compte de la grande différence de masse entre les noyaux et les électrons, qui est d'au moins 1836 fois supérieure. En raison de cette différence, le temps de réponse des électrons peut être considéré comme « instantané » par rapport à celui des noyaux. Cela nous permet d'exprimer la fonction d'onde totale comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons, cette dernière dépendant uniquement de manière paramétrique des positions ioniques. En d'autres termes, elle ne dépend que de la position instantanée des noyaux, sans tenir compte de leur dynamique :

$$\Psi(r, R) = \Psi_N(R) \Psi_e(r, R) \quad (\text{II.4})$$

où $\Psi_N(R)$ représente la fonction d'onde associée aux noyaux et $\Psi_e(r, R)$ désigne la fonction d'onde associée aux électrons, avec les noyaux fixés à la position R .

Nous négligeons donc l'énergie cinétique T_N des noyaux, ce qui permet de considérer l'énergie potentielle entre les noyaux comme une constante. Cette constante peut être choisie comme nouvelle origine des énergies. Ainsi, l'Hamiltonien de l'équation (II.1) dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [33] peut être simplifié en un Hamiltonien électronique :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (\text{II.5})$$

En substituant les équations (II.4) et (II.5) dans l'équation (II.1), nous obtenons :

$$H \Psi_e(r, R) = E \Psi_e(r, R) \quad (\text{II.6})$$

Bien que l'énergie cinétique et les interactions entre électrons et noyaux ne couplent pas les coordonnées des différents électrons, le potentiel d'interaction électron-électron complique la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système comportant plus d'un électron. Pour surmonter ce défi, Hartree [34] et, par la suite, Fock [35, 36] ont proposé que chaque électron soit soumis à un champ moyen créé par tous les autres électrons. Ainsi, le problème se transforme d'un système de plusieurs électrons interagissant à celui d'une particule évoluant dans un champ moyen, ce qui constitue l'approximation des électrons indépendants.

II.2. L'Approximation du Champ Auto-cohérent

II.2.1. L'Approximation de Hartree

L'approximation proposée par Hartree [34] exprime la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques (spin-orbitales). Cette approche repose sur l'hypothèse d'électrons libres, négligeant ainsi les interactions entre les électrons et les états de spin. La fonction d'onde électronique peut être écrite comme suit :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad (\text{II.7})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans le cadre de l'approche de Hartree s'expriment comme suit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{II.8})$$

Dans l'équation (II.8), le premier terme représente l'énergie cinétique, tandis que $V_{eff}(r)$ est le potentiel effectif auquel l'électron est soumis. Le choix de ce potentiel est déterminé de manière à garantir l'existence d'une solution pour l'équation (II.8), fondée sur le principe variationnel. De plus, ce potentiel doit prendre en compte l'interaction électron-noyau :

$$V_N = \sum -\frac{Ze^2}{|r-R|} \quad (\text{II.9})$$

et l'influence des autres électrons. Ce dernier aspect est plus complexe à modéliser, et dans l'approximation de Hartree, on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(r')$. L'électron se déplace donc dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r')$, qui est exprimé par :

$$V_H = \int -e \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.10})$$

En conséquence, le potentiel effectif peut être formulé comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (II.11)$$

Les fonctions propres résultant de la résolution de l'équation (II.8) permettent de déterminer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) \psi_i^*(r) \quad (II.12)$$

La relation entre densité et potentiel est établie par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$$

où $V_H(r)$ est le potentiel de Hartree en r et $\rho(r)$ est la densité électronique. ϵ_0 représente la constante diélectrique du vide. Cela souligne le cycle auto-cohérent, car la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont interdépendantes. Un des principaux mérites de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

Cependant, la fonction d'onde décrite par l'équation (II.7) n'est pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli. Cette dernière stipule que pour les fermions (particules de spin 1/2), une fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à la permutation des coordonnées d'espace et de spin.

II.2.2. L'Approximation de Hartree-Fock

La fonction d'onde d'un système multiélectronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, r_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, r_N) \quad (II.13)$$

Cette propriété découle du principe d'indiscernabilité des électrons. La probabilité de trouver le système électronique dans une configuration donnée reste inchangée lors de l'intervention des coordonnées spatiales et de spin de deux électrons :

$$|\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, r_N)|^2 = |\psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, r_N)|^2$$

Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde polyélectronique est en accord avec le principe d'exclusion de Wolfgang Pauli, prix Nobel de physique en 1945. Ce principe interdit à deux électrons ayant le même spin d'occuper le même état spatial :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N) = -\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N).$$

Cette égalité ne peut être vérifiée que si $\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, r_N) = 0$. L'expression la plus simple et couramment utilisée de la fonction d'onde, qui prend en compte cette propriété, est celle de l'approximation de Hartree-Fock (HF), développée dans les années 1930 [35, 36]. Cette approche vise à remédier et à généraliser le concept de l'approximation de Hartree, en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté lorsque la fonction d'onde est formulée sous la forme d'un déterminant de Slater, construit à partir de N spin-orbitales :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.14})$$

Cette représentation de la fonction d'onde sous forme de déterminant est particulièrement astucieuse, car elle permet de prendre en compte de manière implicite toutes les interactions entre les électrons. Bien que cette approximation fournisse de bons résultats en physique moléculaire, elle se révèle moins fiable pour les solides. Dans le cas des métaux, l'approche Hartree-Fock conduit à des contradictions avec les expériences, notamment en prédisant une densité d'état nulle au niveau de Fermi. Cela met en évidence l'absence d'effets de corrélation entre électrons dans cette approximation.

Ces limitations ont été partiellement surmontées par l'approximation de la fonctionnelle de densité (DFT), qui résout l'équation de Schrödinger en se basant sur la densité électronique plutôt que sur les fonctions d'onde. La DFT traite les effets d'échange et de corrélation de manière approximative à travers la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation, permettant également d'intégrer le traitement de l'énergie de corrélation électronique dans son formalisme.

III. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Avant d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité, il est essentiel de définir son élément central : la densité électronique. Notée $\rho(r)$, la densité électronique est une fonction positive qui dépend uniquement des coordonnées d'espace, se caractérisant par trois variables. Cette quantité, lorsqu'elle est intégrée sur l'ensemble de l'espace, est égale au nombre total d'électrons et tend vers zéro à l'infini :

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases}$$

La densité $\rho(r)$ détermine la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume dr et constitue ainsi une observable mesurable expérimentalement, par exemple par diffraction des rayons X. Elle permet de décrire un système chimique et de déterminer complètement ses propriétés, contrairement à la fonction d'onde. C'est pourquoi de nombreuses recherches ont été menées pour élaborer un formalisme basé sur cette quantité, ce qui a conduit à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue une alternative aux méthodes *ab-initio* pour traiter la corrélation électronique. Ses origines remontent à la fin des années 1920, avec le modèle développé par Thomas-Fermi [37, 38]. La DFT a été développée en deux étapes : par Hohenberg et Kohn en 1964, puis par Kohn et Sham en 1965. Elle reformule le problème à N corps en le réduisant à un problème relatif uniquement à la densité électronique. L'objectif est de déterminer, à partir de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons interagissant par la force coulombienne avec des noyaux fixes. Cette théorie repose sur :

- Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [24];
- Le principe de résolution de Kohn-Sham [28].

III.1. Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En s'appuyant sur la théorie de Thomas-Fermi, Hohenberg et Kohn ont démontré que l'énergie fondamentale d'un système polyélectronique, ainsi que toutes ses autres propriétés, sont entièrement déterminées par la connaissance de la densité électronique à chaque point de l'espace. Voici un aperçu des deux théorèmes fondateurs [24, 28] de cette approche pour résoudre l'équation de Schrödinger :

Théorème 1 : Relation entre l'énergie totale et la densité de particules

Le premier théorème établit que l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe donné $V_{\text{ext}}(r)$. Ce théorème repose sur le principe de minimisation de l'énergie du niveau fondamental. Nous allons démontrer ce principe dans le cas où l'état fondamental n'est pas dégénéré (bien que la démonstration puisse être étendue au cas dégénéré [39]).

Considérons deux potentiels externes V_{ext1} et V_{ext2} qui proviennent de la même densité électronique $\rho(r)$. Nous avons alors deux Hamiltoniens H_1 et H_2 qui partagent la même densité électronique pour l'état fondamental, mais qui possèdent des fonctions d'onde différentes ψ_1 et ψ_2 . Selon le théorème variationnel, nous avons :

$$\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle$$

Cela implique :

$$E_1^0 < \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | H_1 - H_2 | \psi_2 \rangle$$

En intégrant, cela se traduit par :

$$E_1^0 < E_2^0 + \int \rho(r) [V_{ext1} - V_{ext2}] dr \quad (II.15)$$

où E_1^0 et E_2^0 représentent les énergies des états fondamentaux des Hamiltoniens H_1 et H_2 .

Effectuons le même raisonnement sur l'application de H_2 sur ψ_1 et ψ_2 .

$$\langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle$$

Ce qui se traduit par :

$$E_1^0 < \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | H_2 - H_1 | \psi_1 \rangle$$

Ainsi, nous avons :

$$E_2^0 < E_1^0 + \int \rho(r) [V_{ext2} - V_{ext1}] dr \quad (II.16)$$

En additionnant les deux relations (II.15) et (II.16), nous obtenons l'inégalité suivante :

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0 \quad (II.17)$$

Cette relation est contradictoire, ce qui implique qu'il existe une correspondance unique entre le potentiel externe et la densité électronique.

Théorème 2 : Unicité de la fonctionnelle de l'énergie totale

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [24] stipule que la fonctionnelle de l'énergie totale d'un système à plusieurs particules atteint un minimum correspondant à l'état fondamental et à la densité de particules associée.

Ce théorème est analogue au principe variationnel proposé dans l'approche Hartree-Fock, mais il est appliqué à une fonctionnelle de la densité électronique. Il affirme que la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, qui permet de déterminer l'énergie de l'état fondamental, fournit la plus basse énergie uniquement si la densité électronique utilisée est celle de l'état fondamental :

$$E_0 \leq E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{NE}[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] \quad (II.18)$$

En d'autres termes, pour une densité $\rho(r)$ associé un potentiel V_{ext} , l'énergie résultante sert de borne supérieure à l'énergie de l'état fondamental. Ce deuxième théorème garantit l'unicité de la

densité électronique pour tout système à l'état fondamental, bien que le traitement des systèmes en état excité ne soit pas assuré par cette méthode.

Ces deux théorèmes indiquent qu'il existe une correspondance unique entre l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental. Étant donné que $\rho(r)$ détermine le nombre de particules N et le potentiel $V_{ext}(r)$, ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental, telles que l'énergie cinétique $T[\rho]$, l'énergie potentielle $V[\rho]$ et l'énergie totale $E[\rho]$, nous pouvons formuler :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr$$

avec

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int V_{ext} \rho(r) dr \quad (II.19)$$

La fonctionnelle $F[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$ est universelle, c'est-à-dire qu'elle est valable pour tous les systèmes étudiés, car elle ne dépend pas du potentiel externe $V_{ext}(r)$. Elle comprend une composante d'énergie cinétique des électrons et une composante d'interaction coulombienne entre les électrons. La minimisation de cette fonctionnelle permet d'obtenir directement l'énergie totale du système et la densité de charge de l'état fondamental, à partir de laquelle toutes les autres propriétés physiques peuvent être dérivées.

Cependant, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn [40] n'est pas connue en pratique. Pour transformer cette relation en un outil utile, Kohn et Sham ont introduit un développement supplémentaire, remplaçant le problème interactif d'origine par un problème auxiliaire non interactif, facilitant ainsi sa résolution.

III.2. Le principe de Kohn et Sham

La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être déterminée à partir de la densité électronique d'un système auxiliaire sans interaction. Comme mentionné précédemment, l'idée d'utiliser la densité électronique comme fonction fondamentale dans la théorie quantique des atomes, molécules et solides remonte aux débuts de la mécanique quantique, notamment aux travaux de Thomas et Fermi, qui reposaient sur l'hypothèse d'un gaz d'électrons homogène. Cette hypothèse stipule que la densité en un point r n'est pas influencée par la densité au point $(r + dr)$ [37, 38].

Peu après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique, en représentant son

énergie cinétique par une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la faiblesse de cette approche résidait dans le traitement du terme d'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, ce qui limitait la précision des résultats.

Quarante ans plus tard, l'approche proposée par Kohn et Sham [28] a émergé, car le seul terme laissé indéterminé dans leur formulation représente la contribution la plus faible à l'énergie totale du système : le terme d'échange-corrélation, pour lequel ils fournissent une approximation. Cette approche repose sur deux approximations principales, permettant de transformer les théorèmes de Hohenberg et Kohn en une théorie exploitable sur le plan pratique :

- *Redéfinition du système réel* : Le système réel étudié est reformulé comme un système de fermions fictifs sans interaction, ayant la même densité que celle caractérisant le système réel. Cela permet de considérer les termes d'interaction interélectronique comme des « corrections » aux autres termes.
- *Introduction des orbitales mono-particules* : Des orbitales mono-particules sont introduites pour traiter le terme d'énergie cinétique des électrons de manière plus précise qu'elle ne l'était dans le cadre de la théorie de Thomas-Fermi.

Cette méthodologie a considérablement amélioré la capacité à calculer la densité électronique et l'énergie d'un système, ouvrant ainsi la voie à des applications pratiques en chimie quantique et en physique des matériaux.

Le principe de Kohn-Sham [28] a marqué une avancée significative dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette approche innovante consiste à remplacer un système de particules réelles par un système équivalent de particules indépendantes, de sorte que les états fondamentaux des deux systèmes partagent la même densité électronique. Ainsi, le système initial est substitué par un système fictif de particules indépendantes, évoluant dans un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$. Le minimum d'énergie de ce système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental recherché, permettant d'obtenir la densité associée.

L'approche de Kohn-Sham établit une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système fictif et celui du système réel, garantissant ainsi la conservation de la densité électronique et de l'énergie dans le système réel.

La densité de Kohn-Sham s'exprime en fonction des N fonctions d'onde des particules libres. Pour un système d'électrons non-interagissants, la fonction d'onde peut être décrite par un unique déterminant de Slater :

$$|\psi_{KS}\rangle = |\prod_{i=1}^N \psi_i\rangle \quad (\text{II.20})$$

Ce déterminant de Slater permet de modéliser le système d'électrons sans interactions. La densité de Kohn-Sham, qu'elle soit pour le système réel ou fictif, s'exprime comme suit :

$$\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (\text{II.21})$$

La fonctionnelle universelle $F[\rho]$ se décompose ensuite en plusieurs composantes : une partie représentant l'énergie cinétique du système d'électrons non-interagissants et une autre modélisant les interactions d'échange et de corrélation :

$$\begin{aligned} F[\rho] &= T + V_{ee} \\ &= T + V_{ee} + T_s - T_s \\ &= T_s + V_{ee} + \underbrace{(T - T_s)}_{V_c} \\ &= T_s + V_{ee} + V_c + V_H - V_H \\ &= T_s + V_H + V_c + \underbrace{(V_{ee} - V_H)}_{V_x} \\ &= T_s + V_H + \underbrace{(V_c + V_x)}_{V_{xc}} \end{aligned} \quad (\text{II.22})$$

Dans l'expression de l'équation (II.22), T_s représente le terme cinétique d'un système fictif d'électrons non-interagissants, évoluant dans un potentiel effectif donné par :

$$V_{eff} = V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho], \quad (\text{II.23})$$

où il est possible de déterminer l'expression de T_s non pas comme une fonctionnelle de la densité, mais comme l'énergie cinétique associée au déterminant de Slater :

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (\text{II.24})$$

L'énergie de Hartree E_H est associée à l'auto-interaction de chaque électron et est définie par :

$$E_H = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.25})$$

Le terme d'échange-corrélation E_{xc} englobe la différence entre l'énergie cinétique du système réel et celle du système fictif (électrons non-interagissants), ainsi que les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues à la corrélation entre électrons. Ce terme d'échange-corrélation constitue donc le principal défi de la théorie de la fonctionnelle de la densité, car il est généralement inconnu, rendant impossible la détermination de la fonctionnelle $F[\rho]$ et, par conséquent, la résolution du problème.

Nous remplaçons désormais la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de N électrons par celle d'un système de N électrons sans interaction, menant à la même densité et à la même énergie de l'état fondamental. La détermination de l'état fondamental revient alors à résoudre, de manière itérative, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham :

$$\underbrace{\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.26})$$

Où $V_H = \frac{\partial E_H}{\partial \rho(r)}$, $V_{ext} = \frac{\partial E_{ext}}{\partial \rho(r)}$, et $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)}$

Dans l'équation (II.26), ε_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale ψ_i .

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en respectant l'orthonormalisation des fonctions d'onde :

$$\int dr \psi_i^* \psi_j(r) = \delta_{ij} \quad (\text{II.27})$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker standard.

L'introduction du système de N électrons sans interaction permet de résoudre le problème électronique d'un système de N électrons réels en considérant la fonction d'onde comme un unique déterminant de Slater. Cependant, toute la complexité du problème se cache dans le potentiel d'échange et de corrélation. En effet, il n'existe aucune méthode systématique pour approcher ce potentiel. Si ce potentiel d'échange et de corrélation était connu, et si la densité du problème à N corps pouvait être obtenue en résolvant les équations de Kohn-Sham pour des systèmes indépendants, l'énergie de l'état fondamental serait alors connue exactement.

De nombreux travaux ont été réalisés pour développer des fonctionnelles approchées permettant de résoudre l'équation donnée par l'Hamiltonien mono-électronique. Nous détaillerons les plus populaires d'entre elles dans le paragraphe suivant. En fin de compte, il s'agit de résoudre un système d'équations de Schrödinger à un corps de manière auto-cohérente (self-consistent field, SCF (Fig. II.1)), en commençant à partir d'une densité initiale. Un potentiel V_{eff} est alors obtenu, pour lequel l'équation (II.26) est résolue, et une nouvelle densité électronique est déterminée. À partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif "amélioré" peut être calculé. Ce processus est itéré jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente. La méthode de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si le potentiel d'échange-corrélation était connu. Actuellement, aucune forme analytique exacte n'existe pour ce terme d'échange-corrélation, et la détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation.

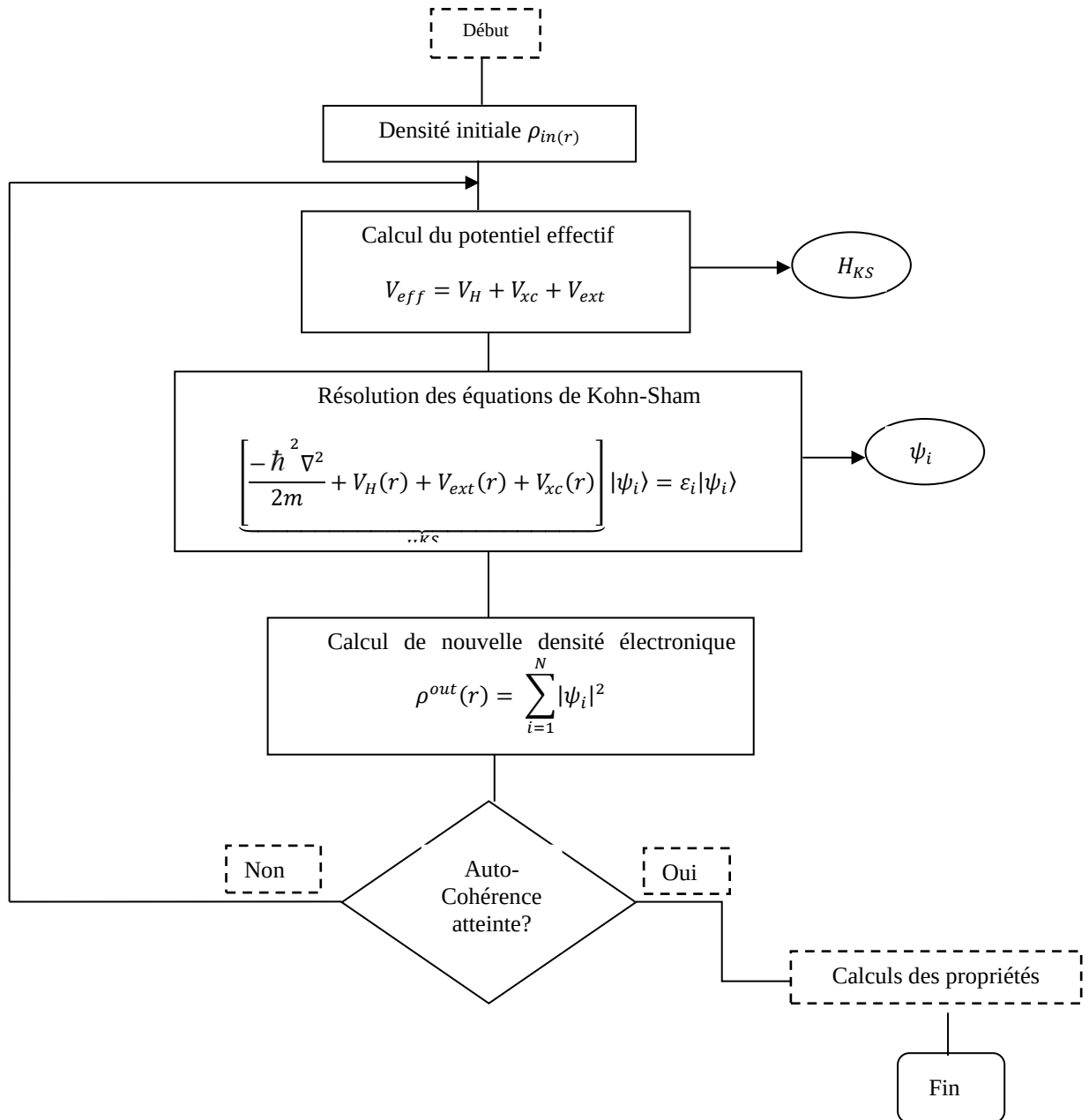


Fig. II.1 : Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham [28].

III.3. Le terme d'échange-corrélation

Il est important de noter que l'approche de Kohn et Sham permettrait de déterminer la densité électronique si la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho)$ était connue. Cependant, comme l'expression explicite de cette fonctionnelle n'est pas disponible, il est nécessaire, en pratique, de recourir à des approximations pour évaluer cette contribution à l'énergie. Historiquement, la première fonctionnelle proposée repose sur l'approximation de la densité locale (LDA) [24, 28], qui modélise le système électronique comme un gaz d'électrons uniformément répartis localement. D'autres fonctionnelles ont depuis été développées dans le but d'améliorer le traitement des effets d'échange et de corrélation par rapport à l'approche LDA. Ces nouvelles fonctionnelles tentent de prendre en compte la non-homogénéité et le caractère non-local de la distribution électronique.

La méthode de Kohn-Sham a permis de dissocier les contributions à longue portée d'origine coulombienne des autres effets. Il est donc raisonnable d'exprimer E_{xc} comme une fonctionnelle locale ou quasi-locale de la densité, en introduisant une énergie par électron ε_{xc} . Ainsi, l'énergie E_{xc} peut être formulée comme une interaction entre la densité électronique et une "densité d'énergie" dépendante de la densité, écrite sous la forme :

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho], r) dr \quad (\text{II.28})$$

Dans cette expression, la densité électronique ρ est définie par unité de volume, tandis que la densité d'énergie ε_{xc} est exprimée par particule. Cette densité d'énergie ε_{xc} représente l'énergie d'échange-corrélation par électron au point r et ne dépend que de la densité $\rho(r)$ dans un voisinage de r , ce qui confirme la nature locale de la fonctionnelle. Elle est généralement considérée comme la somme des contributions d'échange et de corrélation, soit :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{II.29})$$

et par conséquent,

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{II.30})$$

Ces approximations ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs et ont conduit à des avancées significatives dans le domaine. Nous allons maintenant aborder quelques-unes des définitions les plus répandues de ces fonctionnelles.

III.4. L'Approximation de la Densité Locale (LDA)

Dans leur article fondateur, Kohn et Sham ont souligné que les solides peuvent être approximés comme des gaz d'électrons homogènes dans certaines conditions. Dans cette limite, il est postulé que les effets d'échange-corrélation présentent un caractère local. Les auteurs ont proposé l'utilisation de l'Approximation de la Densité Locale (LDA) [40], fondée sur deux hypothèses principales :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité au point $\mathbf{r}$;
- La densité $\rho(\vec{r})$ varie lentement par rapport à $\mathbf{r}$.

Ainsi, l'hypothèse fondamentale du formalisme LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho]$ à l'énergie totale du système peut être cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme, comme si elle était localement uniforme. La fonctionnelle d'échange-corrélation en LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut être exprimée comme suit :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}([\rho(r)], r) dr \quad (\text{II.31})$$

Dans cette expression, ε_{xc}^{hom} représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(r)$. Dans ce contexte, la fonctionnelle d'échange et de corrélation est divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation. Le terme d'échange par particule est bien connu et se déduit de la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [41]. En revanche, le terme de corrélation n'est pas connu analytiquement et nécessite une approximation. Il est souvent estimé à partir de calculs d'énergie de type Monte-Carlo quantique [42] pour un gaz d'électrons libres. L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale dérivée du modèle de Thomas Fermi, est donnée par la fonctionnelle de Thomas Fermi Dirac :

$$\varepsilon_x(r_s) = \frac{-3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \quad (\text{en Hartree}) \quad (\text{II.32})$$

où

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \frac{1}{a_0} \quad (\text{II.33})$$

Ici, a_0 est le rayon de Bohr et ρ la densité du gaz d'électrons homogène (1 Hartree = 27.211 eV).

L'énergie de corrélation, étant plus complexe, est évaluée de différentes manières, notamment par des simulations Monte-Carlo. Des valeurs numériques pour des gaz d'électrons homogènes ont été obtenues grâce à ces simulations. Pour les calculs LDA, nous utiliserons l'équation analytique proposée par Perdew et Wang [43], qui réalise l'interpolation des résultats des simulations de Cerperley et Alder [42].

Bien que la LDA soit très performante et fournisse de bons résultats pour les systèmes présentant une densité électronique variant lentement dans l'espace, elle n'est pas adaptée à la description de systèmes avec de fortes délocalisations électroniques. De plus, certaines erreurs, dues au fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes, sont systématiques. Par exemple, dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion excessives. Les améliorations apportées à l'approche LDA doivent prendre en compte la nature non uniforme et non locale du gaz d'électrons. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en compte de ces deux effets.

III.5. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

En tant qu'amélioration des calculs réalisés avec l'Approximation de la Densité Locale (LDA), l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) prend en compte les variations locales de la densité $\rho(r)$ à travers son gradient $\nabla\rho(r)$. Cette approche, connue sous le nom de GGA [44, 45], permet de mieux représenter le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans le formalisme de la GGA, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'exprime comme suit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}([\rho(r)], |\nabla\rho(r)|, r) dr \quad (\text{II.34})$$

Ici, $\varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})])$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet d'améliorer significativement la précision des calculs par rapport à la description fournie par la LDA. Cette approche améliore non seulement les énergies totales [46], mais également les barrières énergétiques, les différences d'énergie entre deux structures distinctes, et les propriétés magnétiques des composés, tout en allongeant et assouplissant les liaisons.

Cependant, il convient de noter que les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent souvent trop faibles. De plus, les systèmes à fortes corrélations, tels que ceux avec des bandes d ou f étroites, sont généralement mal décrits par cette approche. Plusieurs

paramétrisations de la GGA existent, dont celles de Perdew *et al.* [43, 47-49]. Les versions les plus couramment utilisées sont celles développées par Perdew et ses collègues en 1996 [50, 51].

III.6. L'Approximation DFT + U

La méthode DFT + U constitue un schéma de correction visant à remédier à l'erreur d'auto-interaction en introduisant un terme effectif local U_{eff} appliqué aux orbitales de type d ou f . Cette approche s'inspire du modèle phénoménologique d'Hubbard, dans lequel la répulsion bi-électronique est décomposée, à l'instar de la méthode de Hartree-Fock (HF), en deux termes distincts : un terme de Coulomb U et un terme d'échange J . Le terme U est diagonal et correspond à l'énergie de répulsion entre deux électrons localisés sur un même site i , tandis que le terme J est hors-diagonal et représente l'énergie d'échange entre deux spins situés sur les sites i et j . La valeur de J détermine alors si l'interaction entre ces états est de nature ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Dans la formulation DFT + U proposée par Dudarev [52], les deux termes U et J du modèle de Hubbard sont intégrés de manière globale et effective, ce qui donne $U_{eff} = U - J$. La correction U_{eff} apportée à la DFT conventionnelle par la méthode DFT + U consiste essentiellement à diminuer le potentiel mono-électronique local des orbitales. Cette relocalisation des orbitales d ou f a des implications directes sur les états de spin des métaux de transition et des éléments f .

Ainsi, la méthode DFT + U est devenue essentielle pour l'étude des structures électroniques des solides périodiques contenant des métaux de transition d ou des éléments f . De plus, elle s'avère numériquement plus efficace que les méthodes hybrides DFT/HF, ce qui en fait un outil privilégié dans le domaine de la modélisation des matériaux.

Dans le cadre des méthodes LDA + U ou GGA + U , une correction est appliquée localement aux orbitales d par l'introduction d'un terme de type Hubbard, donné par :

$$\frac{1}{2} U \sum_{i \neq j} n_i n_j$$

Une formulation générale de cette méthode peut être exprimée par l'équation suivante :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT+U} + E_U - E_{dc} \quad (\text{II.35})$$

Cette équation indique que l'énergie du système, obtenue par DFT + U , est calculée à partir de l'énergie dérivée de l'approximation LSDA ou GGA, à laquelle un terme correctif E_U est ajouté. Ce terme vise à mieux prendre en compte les corrélations électroniques, remplaçant ainsi une partie

de l'énergie mal estimée dans les approximations LSDA ou GGA. En outre, la partie de l'énergie désignée par E_{dc} (pour double comptage) doit être soustraite afin d'éviter le comptage redondant de termes équivalents.

L'un des principaux défis de la méthode DFT + U réside dans l'identification de E_{dc} . Plusieurs variantes de la méthode DFT + U existent, en raison des différentes formulations proposées pour E_{dc} [52-55]. Parmi celles-ci, les deux versions les plus couramment utilisées sont DFT + U_{AMF} (Around Mean Field) et DFT + U_{FLL} (Fully Localized Limit).

Cette diversité de formulations souligne la complexité inhérente à la correction des effets de corrélation électronique, ce qui rend crucial le choix de la version appropriée pour des systèmes spécifiques.

III.6.1 L'approximation DFT + U_{AMF}

Les premiers travaux sur la méthode DFT + U ont été initiés par Anisimov *et al.* [56], qui ont formulé une première expression pour l'énergie totale. Par la suite, Czyzyk and Sawatzky [54] ont modifié cette expression en introduisant des matrices $U_{m,m'}$ et $J_{m,m'}$ pour tenir compte de l'anisotropie due à la structure du système. Ils ont également noté que l'occupation moyenne n_0 des orbitales atomiques, sur lesquelles la correction est appliquée (orbitales d), dépend du spin de l'électron.

L'équation résultante se présente comme suit :

$$E_{LSDA/GGA}^{AMF} = E_{LSDA/GGA} + \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{m,m'} (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0) (n_{m'-\sigma} - n_{-\sigma}^0) + \frac{1}{2} \sum_{m,m' \neq m,\sigma} (U_{m,m'} - J_{m,m'}) (n_{m\sigma} - n_{\sigma}^0) (n_{m'\sigma} - n_{\sigma}^0) \quad (II.36)$$

où

- $E_{LSDA/GGA}$ est l'énergie calculée selon l'approximation LSDA ou GGA.
- $n_{m\sigma}$ représente les occupations des différentes orbitales pour les états localisés, avec $n_{\sigma}^0 = 2(2l + 1) \sum_m n_{m\sigma}$, l'occupation moyenne sur ces orbitales pour un spin donné.

Cette formulation permet une polarisation des orbitales en développant une partie de l'énergie pour les états localisés autour de la solution en champ moyen.

Czyzyk et Sawatzky [54] ont ensuite reformulé l'équation (II.36) pour obtenir une expression similaire à l'équation (II.35). Les termes E_U et E_{dc} sont déterminés par les équations suivantes :

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} U_{m,m'} n_{m\sigma} n_{m'-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{m,m' \neq m,\sigma} (U_{m,m'} - J_{m,m'}) n_{m\sigma} n_{m'\sigma} \quad (II.37)$$

$$E_{dc}^{AMF} = UN_{\uparrow}N_{\downarrow} + \frac{1}{2} (N_{\uparrow}^2 + N_{\downarrow}^2) \frac{2}{2l+1} (U - J) \quad (II.38)$$

où U et J correspondent à la moyenne des matrices $U_{m,m'}$ et $J_{m,m'}$ sur toutes les paires possibles mm' ; $N_\sigma = (2l + 1)n_\sigma^0$.

Cette approche permet d'améliorer la prise en compte des corrélations électroniques dans les systèmes où les effets de la structure locale sont significatifs.

III.6.2 L'Approximation DFT + U_{FLL}

La méthode DFT + U_{FLL} , proposée par Anisimov *et al.* [53] en 1993 est la plus couramment utilisée. Elle a été proposée par Anisimov *et al.* [53] en 1993, est l'une des variantes les plus couramment utilisées de la méthode DFT + U . Dans cette version, un terme E_{dc} est soustrait, représentant la valeur de ce terme pour un atome isolé. Cette approche est justifiée par le fait que la méthode DFT + U vise à mieux traiter les électrons des couches d ou f , qui se trouvent dans un environnement d'électrons délocalisés s et p .

Le terme E_{dc} est donné par :

$$E_{dc}^{FLL} = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{4}JN(N-2) \quad (\text{II.39})$$

où $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ et $N_\uparrow = N_\downarrow$ car l'échange dans l'approximation LSDA (GGA) est partiellement pris en compte pour que les nombres d'électrons avec différentes projections de spin soient égaux.

Les corrections apportées au potentiel pour les deux versions de DFT + U sont :

$$\Delta V_{m\sigma}^{AMF} = (U - J)(\langle n^\sigma \rangle - n_m^\sigma) \quad (\text{II.40})$$

$$\Delta V_{m\sigma}^{FLL} = (U - J)(\frac{1}{2} - n_m^\sigma) \quad (\text{II.41})$$

Ces équations montrent comment la méthode DFT + U affecte le potentiel. Pour les deux expressions, les valeurs du potentiel V calculées seront augmentées ou diminuées par un facteur de $\frac{U-J}{2}$. En d'autres termes, les bandes correspondant aux orbitales pour lesquelles la correction est appliquée seront décalées vers des énergies plus élevées lorsqu'elles sont inoccupées, ou vers des énergies plus basses si elles sont occupées. Cela entraîne une augmentation de la largeur de la bande interdite au niveau de Fermi pour des matériaux isolants.

La version FLL (équation II.41) est particulièrement appropriée pour des systèmes fortement corrélés, où la méthode AMF [57] pourrait donner des résultats non réalistes. Cependant, un nouveau défi se pose : le choix entre les deux variantes de DFT + U , étant donné que la plupart des cas étudiés se situent entre les systèmes faiblement et fortement corrélés.

III.6.3 Choix des paramètres U et J

Les valeurs des paramètres U et J doivent être fixées par l'utilisateur, généralement par comparaison entre les résultats de calcul et les données expérimentales, en utilisant des grandeurs telles que les largeurs de bande interdite et les moments magnétiques par atome. Des études ont également été menées pour tenter de calculer l'interaction de Coulomb effective $U_{eff} = U - J$.

Cette approche permet d'adapter la méthode DFT + U aux besoins spécifiques des systèmes étudiés, en tenant compte des corrélations électroniques.

III.7. Les approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin

Dans le cadre des systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin, où $\rho^\uparrow$ et $\rho^\downarrow$ représentent respectivement les densités électroniques de spin-haut et spin-bas. Les énergies d'échange et de corrélation sont exprimées différemment selon que des corrections de gradient sont introduites ou non.

III.7.1 Énergie d'échange et de corrélation

- **Approximation locale de la densité de spin (LSDA) :**

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) dr \quad (II.43)$$

- **Approximation de gradient généralisé (GGA) :**

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, |\nabla \rho^\uparrow|, |\nabla \rho^\downarrow|) dr \quad (II.44)$$

Pour les états de spin polarisés, il existe d'autres fonctionnelles que celle développée par Perdew et ses collaborateurs [43] comme celle de von Barth et Hedin [58]. Ces approximations permettent de mieux modéliser les systèmes magnétiques en tenant compte des différences de densité électronique entre les spins, ce qui est crucial pour des calculs précis dans le domaine des matériaux magnétiques.

IV. L'implémentation pratique de la DFT

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, il est essentiel d'utiliser une forme approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation pour appliquer la théorie de la fonctionnelle

de la densité (DFT) de manière pratique. L'approximation de Born-Oppenheimer et celle du terme d'échange-corrélation sont fondamentales. Cependant, pour résoudre les équations de Kohn-Sham (KS) en pratique, des approximations numériques supplémentaires sont nécessaires, lesquelles sont maîtrisées par l'utilisateur d'un code de calcul ab initio. Cette section présente un aperçu des principales options d'implémentation de la DFT et aborde l'échantillonnage de la zone de Brillouin, ou grille de points k .

IV.1. Les principaux choix d'implémentation

Étant donné la nature des équations de Kohn-Sham, il n'existe pas d'implémentation unique de la DFT applicable de manière uniforme et efficace à tous les systèmes. Néanmoins, plusieurs approches distinctes ont été développées pour traiter les termes apparents dans l'équation de KS. Les choix d'implémentation incluent le traitement de l'énergie cinétique, de l'énergie d'échange-corrélation, du potentiel d'interaction électron-noyau V_{ext} , ainsi que des vecteurs de base. Quatre principes généraux doivent être considérés lors de la sélection des caractéristiques d'implémentation [59]:

$$\underbrace{\left[\underbrace{\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m}}_{(a)} + V_H(r) + \underbrace{V_{ext}(r)}_{(b)} + \underbrace{V_{xc}(r)}_{(c)} \right]}_{H^{KS}} \underbrace{|\psi_i\rangle}_{(d)} = \varepsilon_i \underbrace{|\psi_i\rangle}_{(d)}, \quad i = 1, \dots, N_e$$

1. Énergie Cinétique : Le traitement peut être relativiste ou non, en fonction du numéro atomique des éléments constituant le système.

2. Potentiel d'Interaction V_{ext} : Deux types de potentiels sont couramment utilisés :

- **Pseudo-potentiels**

- **Potentiels tous électrons** : comme les potentiels de type Muffin-tin ou Full Potential. Par exemple, une base d'ondes planes n'a de sens que dans le cadre de l'utilisation de pseudo-potentiels, tandis qu'une base d'ondes planes augmentées est typiquement utilisée dans un traitement tous électrons.

3. Terme d'Échange-Corrélation : Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel et de la base choisie. Les approximations LDA et GGA sont généralement les plus utilisées.

4. Base de Développement de la Fonction d'Onde : Deux classes principales sont retenues :

- Base numérique de type ondes planes
- Base optimisée : comme les orbitales linéarisées Muffin-Tin (LMTO) et les ondes planes augmentées (LAPW). Dans tous les cas, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, tandis que les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est intégrée dans un potentiel effectif.

IV.2. La résolution des équations de Kohn-Sham

L'utilisation de la DFT permet de réduire le problème complexe de la résolution de l'équation de Schrödinger à N corps à celui d'un Hamiltonien mono-électronique, décrit par les équations de Kohn-Sham :

$$\underbrace{\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{H^{KS}} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle, \quad (\text{II.45})$$

La résolution de cette équation différentielle peut être considérée comme un problème aux valeurs propres. Pour cela, les fonctions d'ondes mono-électroniques sont développées sur des fonctions de base. La base est choisie comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS), écrites sous la forme :

$$\psi_m = \sum_{p=1}^p C_p^m \varphi_p^b \quad (\text{II.46})$$

où les φ_p^b sont les fonctions de base et C_p^m sont les coefficients d'expansion correspondants [60]. Pour un choix de fonctions de base donné, résoudre les équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_p^m pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. En substituant (II.46) dans (II.45), on obtient un système aux valeurs propres :

$$\begin{bmatrix} \vdots & \langle \varphi_i^m | H_{KS} | \varphi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.47})$$

En utilisant des techniques matricielles standard, on peut construire l'équation séculaire suivante :

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (\text{II.48})$$

où $H_{ij} = \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle$ et $S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$ représentent, respectivement, les matrices Hamiltonienne et de recouvrement. Ainsi, le problème d'Hamiltonien du cristal se réduit à un problème de valeurs propres qui est simple à résoudre.

Cependant, la décomposition exacte des fonctions d'onde mono-électroniques nécessite un nombre infini de fonctions de base. Par conséquent, il est nécessaire de limiter le développement en utilisant certains critères pour effectuer le calcul numérique. Les fonctions d'onde ψ_m doivent donc être exprimées comme une combinaison linéaire d'un nombre fini de fonctions de base.

Le choix de la base est crucial car, à proximité d'un atome, les fonctions d'onde et le potentiel sont de nature atomique, c'est-à-dire qu'ils présentent une symétrie sphérique et varient fortement avec la distance radiale. En revanche, dans la région interstitielle (entre les atomes), ces quantités varient lentement. De plus, toute base doit répondre à certains critères pour atteindre la convergence, qui incluent :

- Efficacité : le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence.
- Biais : la capacité d'une base à favoriser certaines régions de l'espace.
- Simplicité : la difficulté d'estimation des éléments de matrice des différents opérateurs.
- Complétude de la base : la possibilité d'améliorer la base par l'ajout de fonctions supplémentaires.

Diverses méthodes ont été adoptées pour décrire les systèmes, notamment : la méthode du pseudo-potentiel [61], les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [62-65], la méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO) [66] et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) [67].

Dans le cadre de ce travail, nous nous appuyons sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) introduite par Andersen. Bien que cette méthode soit

exigeante en temps de calcul, elle est également la plus précise. Ces détails seront développés dans les sections suivantes.

Chapitre III : La méthode FP-LAPW

I. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW)

La résolution des équations de Kohn-Sham dans le cadre des calculs de structures électroniques peut être réalisée à l'aide de diverses méthodes, qui se distinguent principalement par la forme du potentiel utilisé et le choix des fonctions d'onde comme base [67]. Bien que l'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo-potentiel soit une approche très utile pour décrire les propriétés électroniques globales, elle peut s'avérer insuffisante pour capturer certains phénomènes spécifiques présents dans la région proche des noyaux, tels que les excitations des états du cœur [68, 69]. Dans ce contexte, il devient nécessaire de recourir à d'autres types de bases.

Une première alternative est la méthode APW (Augmented Plane Wave) introduite par Slater [68, 69]. Bien que cette méthode ne soit plus largement utilisée aujourd'hui sous sa forme originelle, des améliorations ont été apportées pour en renforcer la pertinence. Parmi ces développements, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), élaborée par Andersen [67], représente l'une des approches les plus précises et constitue une avancée significative par rapport à la méthode APW traditionnelle. Cette méthode repose sur une base mixte, combinant des fonctions locales définies autour des noyaux avec des ondes planes dans la région interstitielle, ce qui en fait une approche plus efficace qu'une simple base d'ondes planes.

Dans la méthode LAPW, une technique innovante a été introduite pour la résolution de l'équation de Poisson [70]. Le potentiel $V(r)$ est exprimé de manière distincte selon les régions considérées :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Cette formulation montre que le potentiel $V(r)$ présente une dépendance angulaire à l'intérieur de la sphère grâce à l'utilisation d'harmoniques sphériques, tandis qu'à l'extérieur de la sphère Muffin-Tin, il est décrit par une série de Fourier. L'introduction d'un potentiel de ce type explique le nom de la méthode FP-LAPW, qui signifie « Full Potential Linearized Augmented Plane Waves », car elle prend explicitement en compte la dépendance angulaire dans tout l'espace, y compris dans les régions proches des noyaux.

Cette approche permet d'améliorer considérablement la précision des calculs électroniques, notamment dans les régions où les effets des noyaux sont critiques, tels que les interactions entre électrons de cœur et de valence ou les phénomènes liés aux champs électriques locaux [67]. La méthode FP-LAPW est donc particulièrement adaptée pour traiter des systèmes complexes où la description précise du potentiel cristallin est essentielle.

II. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Les fonctions d'onde des matériaux réels présentent des comportements très différents selon qu'elles sont proches ou éloignées de la zone d'influence du noyau. Pour les électrons de valence, responsables des liaisons chimiques, la fonction d'onde présente une période relativement grande entre les atomes. En revanche, près du noyau, elle oscille rapidement en raison du potentiel fortement attractif, ce qui permet de maintenir les conditions d'orthogonalité entre les fonctions d'onde de cœur et de valence [67]. Ces variations rapides constituent l'une des principales difficultés des méthodes de calcul de structure électronique. Le défi réside dans le choix d'une base à la fois raisonnable et suffisamment précise pour décrire adéquatement les fonctions d'onde des électrons de valence dans la région caractéristique de la liaison chimique tout en prenant en compte leurs oscillations rapides près du noyau.

Dans le cas des solides périodiques, les fonctions d'onde électroniques peuvent être décrites grâce au théorème de Bloch [71], une approche qui introduit naturellement les ondes planes comme base pour les fonctions d'onde dans le cristal [72] :

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{III.2})$$

Où $\vec{G}$ représente un vecteur du réseau réciproque et Ω est le volume de la maille élémentaire. Une description exacte de ψ nécessite un nombre infini d'ondes planes.

Cependant, ce type de développement des fonctions d'onde électronique s'avère inefficace pour décrire les électrons de cœur et les oscillations très rapides des fonctions d'onde des électrons de valence dans la région proche du noyau. Plusieurs méthodes ont été développées pour surmonter ces difficultés. L'une d'entre elles consiste à augmenter la base d'ondes planes par des fonctions mieux adaptées à représenter les oscillations rapides des fonctions d'onde dans la région proche du noyau. Ces fonctions supplémentaires peuvent être définies comme le produit d'harmoniques sphériques et de solutions de l'équation radiale de Schrödinger. Cette méthode prend en compte tous les électrons—de cœur et de valence—et constitue l'approche APW (Augmented Plane Wave) [60, 73].

Cette méthode, élaborée par Slater [68], repose sur l'observation que, près d'un noyau atomique, les fonctions d'onde et le potentiel ressemblent à ceux d'un atome isolé. Ils varient fortement mais présentent une symétrie sphérique à l'intérieur d'une sphère de rayon R_0 , tandis

qu'entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme lisses (les électrons sont traités comme libres, et leur comportement est représenté par des ondes planes). Ainsi, la solution de l'équation de Schrödinger est une onde plane pour un potentiel constant et une fonction radiale pour un potentiel sphérique, impliquant l'approximation Muffin-Tin pour décrire le potentiel cristallin. Par conséquent, les fonctions d'onde sont développées dans des bases différentes selon la région : fonctions radiales à l'intérieur de la sphère et ondes planes dans la région interstitielle (Fig. III.1). Les fonctions d'onde prennent alors la forme mathématique suivante :

$$\varphi_{\vec{G}}^k(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

où

Ω : le volume de la maille élémentaire,

$u_l^\alpha(r, E)$: la fonction radiale,

$Y_{lm}(\hat{r})$: l'harmonique sphérique,

$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}}$: les coefficients du développement en harmoniques sphériques,

R_α : le rayon de la sphère « Muffin-Tin »,

lm : l'index du moment angulaire,

$\vec{k}$: un vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite (IBZ),

$\vec{G}$: un vecteur du réseau réciproque.

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour une énergie E , donnée mathématiquement par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (\text{III.4})$$

Ici, $V^\alpha(r)$ et E_l représentent, respectivement, le potentiel de la sphère Muffin-Tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tous les états propres du cœur [67]. Cependant, cette orthogonalité diminue à la limite de la sphère, comme le montre le chevauchement dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{III.5})$$

où u_1 et u_2 sont des solutions radiales correspondant aux énergies E_2 et E_1 , respectivement.

Slater a justifié le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger si le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et devient moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau [68].

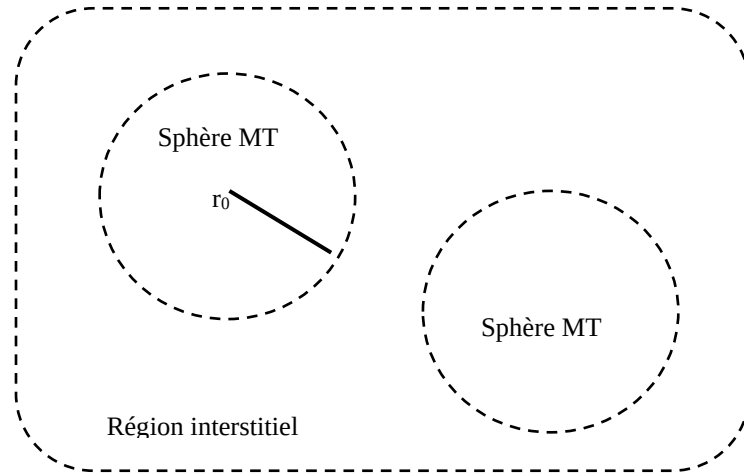


Fig. III.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire selon la méthode APW en sphères atomiques (sphère Muffin-Tin) et en région interstitielle.

Les orbitales de Kohn-Sham (KS) sont représentées sous forme de combinaison linéaire des ondes planes augmentées (APW). À l'intérieur de la sphère Muffin-Tin, une telle description peut être obtenue de manière exacte si l'énergie E utilisée dans les fonctions de base APW correspond précisément à l'énergie propre associée [67]. Par conséquent, pour chaque valeur propre, il est indispensable de rechercher l'ensemble des énergies indépendantes des fonctions de base APW. Cette contrainte transforme le problème en un système non linéaire de valeurs propres, qui doit être traité par des méthodes numériques itératives [60]. Dans ce cadre, l'énergie d'essai doit être ajustée jusqu'à ce que les zéros du déterminant $(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij})$ soient identifiés.

Cependant, ce procédé est rendu complexe par la présence d'asymptotes, principalement à la frontière de la sphère Muffin-Tin, où surgit le problème de la discontinuité de l'énergie cinétique

[68, 69]. Cette particularité constitue l'inconvénient majeur de la méthode APW, car elle compromet la convergence et exige des ajustements supplémentaires pour garantir une précision satisfaisante dans les calculs.

III. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), proposée par Andersen en 1975 [67], constitue une avancée significative dans le domaine du calcul de structures électroniques pour les réseaux cristallins. Elle offre une base plus flexible et précise que celle utilisée dans la méthode APW (Augmented Plane Wave). L'amélioration principale réside dans le fait que, dans les sphères Muffin-Tin (MT), les fonctions de base sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ et de leurs dérivées $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$, avec une énergie E_l fixée à une valeur connue. Ce choix résout l'un des principaux problèmes de la méthode APW, qui consistait à utiliser une fonction $u_l^\alpha(r, E)$ construite à partir de l'énergie propre recherchée. En revanche, la méthode LAPW propose de construire $u_l^\alpha(r, E)$ à partir de quantités connues.

En pratique, une fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est d'abord construite à une énergie de référence E_0 , puis un développement de Taylor est effectué pour déterminer sa valeur au voisinage de cette énergie :

$$u_l^\alpha(r, \varepsilon_k^n) = u_l(r, E_i) + (\varepsilon_k^n - E_i)\dot{u}_l(r, E_i) + O[(\varepsilon_k^n - E_i)^2], \quad \dot{u}_l(r, E_i) \frac{\partial u_l(r, E_i)}{\partial E} \Big|_{E=E_i} \quad (\text{III.6})$$

Les fonctions $u_l^\alpha(r, E)$ sont définies comme dans la méthode APW, tandis que la fonction $\dot{u}_l^\alpha(r, E)Y_{lm}(\hat{r})$ doit satisfaire la condition suivante [60]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = r \dot{u}_l^\alpha(r, E) \quad (\text{III.7})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales U_1 et U_2 assurent, à la surface des sphères MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées forment les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

Ici, les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les coefficients A_{lm} et B_{lm} déterminés de manière à garantir la continuité de chaque fonction de base et de sa dérivée au niveau de la frontière entre les sphères Muffin-Tin et la région interstitielle.

Comme dans la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. Cependant, si E_l diffère légèrement de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de U_l et $\dot{U}_l$ reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW, qui ne reposent que sur une seule fonction radiale.

La convergence de cette base est contrôlée par les deux paramètres de coupures (cut-off) :

- $R_\alpha^{min} k_{max}$: Correspond au produit du plus petit rayon des sphères Muffin-Tin (R_α^{min}) et de la coupure des ondes planes dans la région interstitielle (k_{max}).
- l_{max} : Représente la coupure du moment angulaire dans les sphères Muffin-Tin.

III.1. Le rôle des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et $\dot{U}_l$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l et par conséquent, on prend le risque de confondre les états semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande à le même l .

III.2. La construction des fonctions radiales

Dans la région interstitielle, les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes. À l'intérieur des sphères MT, elles sont exprimées sous forme de fonctions radiales

numériques, à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW repose sur la détermination des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie, ainsi que des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui respectent les conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un outil pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{MAX} et pour la représentation du cut-off G_{MAX} des ondes planes dans la sphère MT. Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces coupures, tels que $R_{\alpha}^{\text{min}} k_{\text{MAX}} = l_{\text{MAX}}$. En pratique, l_{MAX} est généralement fixé à 10, tandis que $R_{\alpha}^{\text{min}} k_{\text{MAX}}$ appartient à l'intervalle [35, 36, 39].

III.3. La détermination des potentiels

III.3.1. La résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel défini dans les équations de Kohn-Sham (KS) comprend un terme d'échange-corrélation et un terme coulombien $V_c(r)$. Ce dernier est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire V_{ei} . Le potentiel coulombien $V_c(r)$ est déterminé à partir de la densité de charge totale (électronique et nucléaire) via l'équation de Poisson, dans le système des unités atomiques ($e^2=1$) :

$$\nabla V_c = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III.9})$$

En se basant sur les conditions aux limites, l'intégration de cette équation peut être effectuée dans une petite zone. Cependant, la résolution directe dans l'espace réel est souvent complexe. Par contre, l'équation de Poisson est diagonale dans l'espace réciproque, offrant ainsi une solution plus aisée donnée par :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho}{G^2} \quad (\text{III.10})$$

Où G représente un vecteur du réseau réciproque.

Dans la méthode LAPW, la densité $\rho(r)$ est composée de la densité de cœur, qui varie rapidement, rendant le développement de Fourier $\rho(G)$ difficilement convergent. De plus, le comportement à court portée de la densité dans le cœur atomique complique la formulation dans l'espace réciproque, tandis que le caractère à longue portée du potentiel coulombien limite l'approche dans l'espace réel. Pour surmonter ces difficultés, Hamann [74] et Weinert [75] ont développé une méthode hybride de résolution, basée sur les observations suivantes :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle, tandis que la composante qui varie rapidement est confinée dans les sphères.

- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et des moments multipolaires de la charge à l'intérieur de la sphère.

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

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{III.11})$$

Cette procédure, connue sous le nom de méthode du pseudo-charges, est illustrée dans la figure III.2.

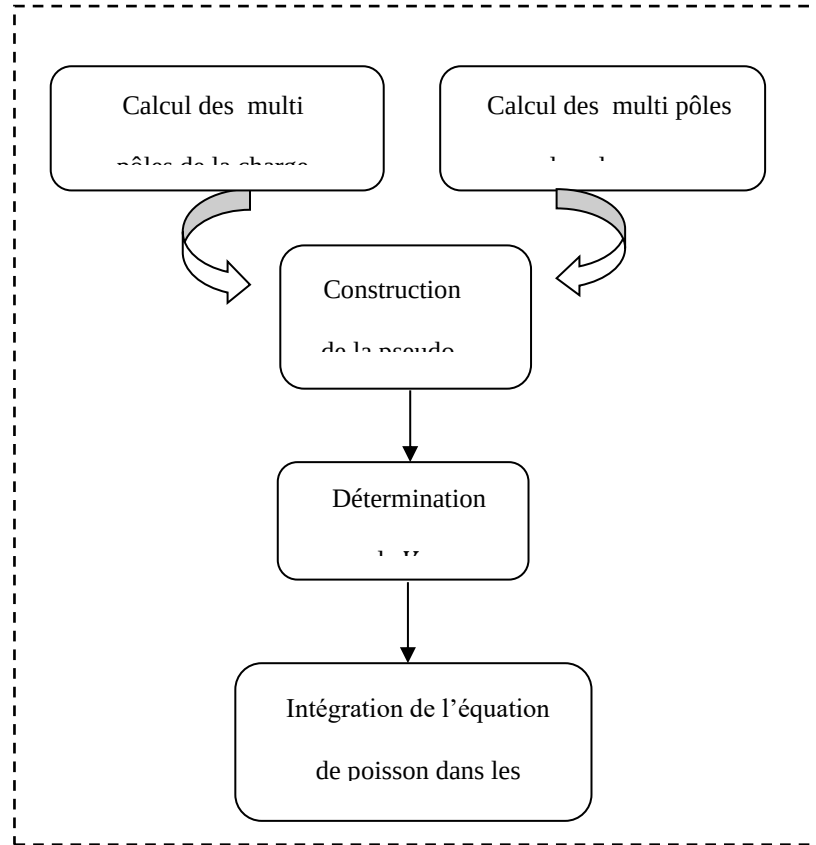


Fig. III.2 : Solution de l'équation de poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.

III.3.2. Calcul des Multipôles de la Densité de Charge

Les multipôles de la densité de charge interstitielle sont calculés par l'expression suivante :

$$q_{lm} = \sum_v C_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,l_v} dr \quad (\text{III.12})$$

Ici, $\rho_v(r)$ représente l'harmonique sphérique correspondant au réseau.

Les multipôles associés aux ondes planes q_{PW} sont calculés en utilisant le développement de la fonction de Bessel :

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha| Y_{lm}^*(r) Y_{lm}(r - r_\alpha)) \quad (\text{III.13})$$

L'intégrale radiale impliquant la fonction de Bessel est donnée par :

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(GR)}{GR} G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} G = 0 \end{cases} \quad (\text{III.14})$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α et R_α son rayon.

La pseudo-charge déterminée doit être égale à la charge originale dans la région interstitielle et posséder les mêmes multipôles à l'intérieur de chaque sphère. Pour obtenir cette pseudo-charge, on ajoute des fonctions lentement variables qui s'annulent à l'extérieur des sphères et dont les multipôles compensent la différence entre ceux de la charge réelle dans les sphères et ceux des ondes planes. Ces fonctions sont choisies sous une forme polynomiale pour simplifier les calculs :

$$\tilde{\rho}_\alpha(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(r) \quad (\text{III.15})$$

Ici, r est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme présente $(N-1)$ dérivées continues et admet une transformée de Fourier bien définie. En utilisant le développement de la fonction de Bessel (équation III.13), les coefficients q_{lm} peuvent être exprimés comme :

$$q_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l+\frac{3}{2})\Gamma(N+1)}{2\Gamma(l+N+\frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{III.16})$$

Comme Weinert [75] l'a montré, la convergence de la transformée de Fourier dépend de N . Une valeur pratique est donc prise :

$$N \approx \frac{1}{2} R_\alpha G_{max}, \text{ où } G_{max} \text{ est le vecteur d'onde maximum dans la représentation interstitielle.}$$

III.3.3. Détermination du Potentiel Coulombien

Après avoir ajouté la transformée de Fourier de l'équation (III.15) aux coefficients interstitiels des ondes planes, le potentiel coulombien $V_{PW}(r)$, peut être déterminé directement en utilisant l'équation suivante :

$$V_{PW}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r),$$

avec :

$$V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{III.17})$$

Le problème subsiste dans l'intégration de l'équation de Poisson à l'intérieur de chaque sphère avec la densité de charge réelle. Étant donné que le potentiel interstitiel est correct aux limites des sphères, les conditions aux limites sont connues. Il est donc approprié d'intégrer dans l'espace

réel. La procédure consiste à utiliser l'équation $\rho^{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2$ pour déterminer le potentiel $V_{PW}(r)$ aux limites des sphères sous forme de développement en harmoniques sphériques. Cela se fait simplement grâce aux équations précédentes, car les fonctions K_v sont orthonormés :

Enfin, en utilisant une approche basée sur la fonction de Green dans l'espace réel, le potentiel sphérique est calculé et donné par :

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{(l+2)} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{(1-l)} \rho_v(r') \right\} - \frac{4\pi r}{(2l+1)R^{(2l+1)}} \int_0^R dr' r'^{(l+2)} \rho_v(r') \quad (\text{III.18})$$

où $\rho_v(r)$ représente les parties radiales de la densité de charge.

III.4. Le potentiel d'échange et de corrélation

Comme mentionné précédemment, le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à l'aide des approximations classiques, telles que l'approximation de la densité locale (LDA) [76, 77] ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) [47, 49, 78]. Contrairement au potentiel coulombien, le potentiel d'échange-corrélation est non linéaire et doit donc être calculé dans l'espace réel, où il est diagonal. La procédure consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, à calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$, puis à effectuer une transformation inverse pour représenter ce potentiel dans la base LAPW. Les étapes de calcul sont illustrées par le diagramme de la Fig. III.3.

En utilisant la transformée de Fourier [79, 80], la densité interstitielle est représentée directement dans l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation est ensuite calculé en chaque point de la maille, et une transformée de Fourier inverse est utilisée pour transférer $V_{xc}(r)$ de l'espace réel vers la représentation en ondes planes.

Mattheiss [81] a utilisé la formule de Wigner [82] pour avoir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.89639\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})} \right] \quad (\text{III.19})$$

La même procédure est appliquée à l'intérieur des sphères, mais avec des valeurs différentes de la densité $\rho(r)$ et en tenant compte de la nature sphérique du potentiel dans cette région. Le calcul de $V_{xc}(r)$ dans les sphères peut être effectué séparément pour chaque valeur radiale. Ensuite,

une transformation inverse est réalisée pour représenter $V_{xc}(r)$ sous forme d'harmoniques du réseau, en utilisant une méthode d'ajustement par les moindres carrés.

III.5. L'amélioration de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW vise à obtenir des énergies de bande précises autour des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être satisfaite en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur—états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur—le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant. Cela concerne notamment les matériaux avec des orbitales 4f [83, 84] et les éléments des métaux de transition [85, 86].

Pour résoudre cette problématique, deux approches principales ont été développées :

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

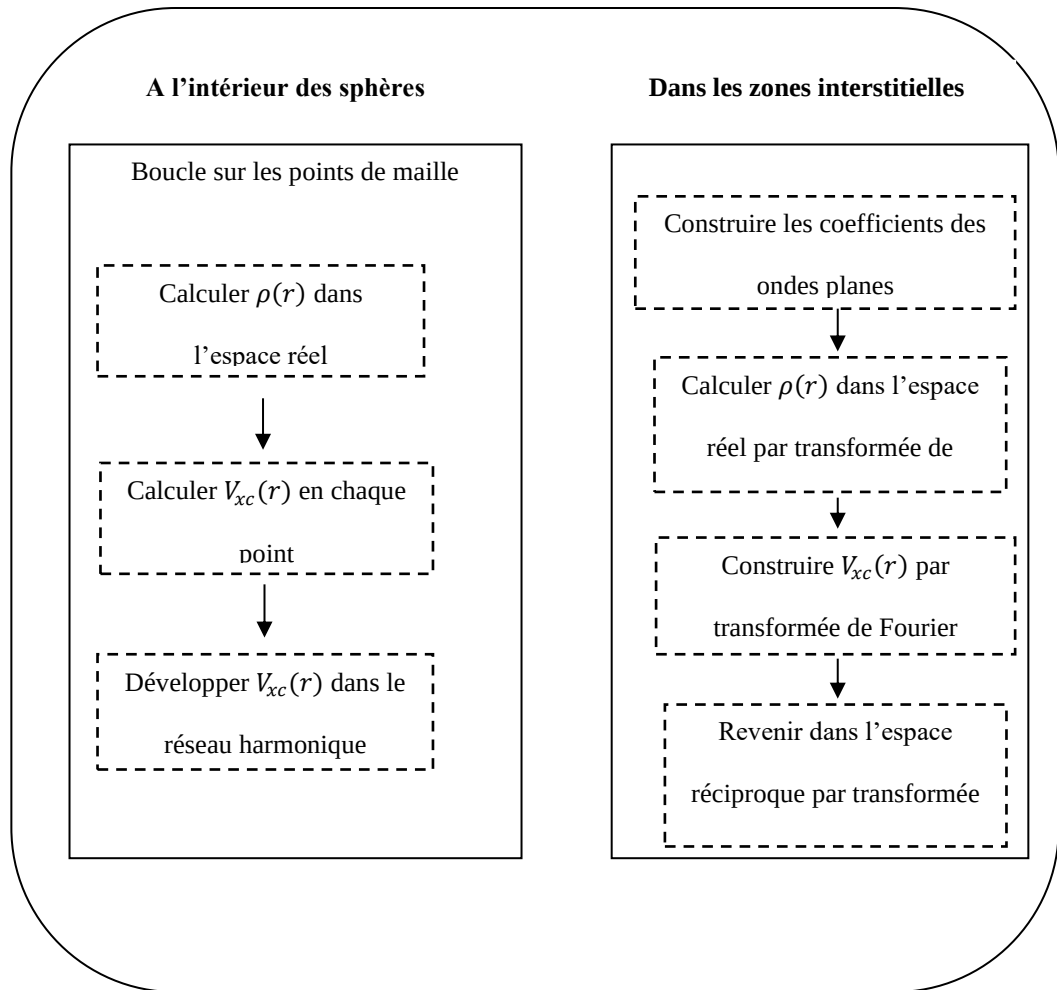


Fig. III.3 : Organigramme de calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

III.5.1. Les Fenêtres d'Énergie Multiples

La technique la plus couramment utilisée pour traiter les états semi-cœur consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres, chacune correspondant à une énergie E_l [60, 85]. Cette procédure est illustrée dans la Fig. III.4

Dans cette approche, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur, où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre afin de traiter les états correspondants. Cela revient à effectuer deux calculs LAPW indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW repose sur le fait que les fonctions U_l et $\dot{U}_l$ sont orthogonales à tout état propre du cœur, en particulier à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états semi-cœur ne respectent souvent pas cette condition, entraînant l'apparition de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

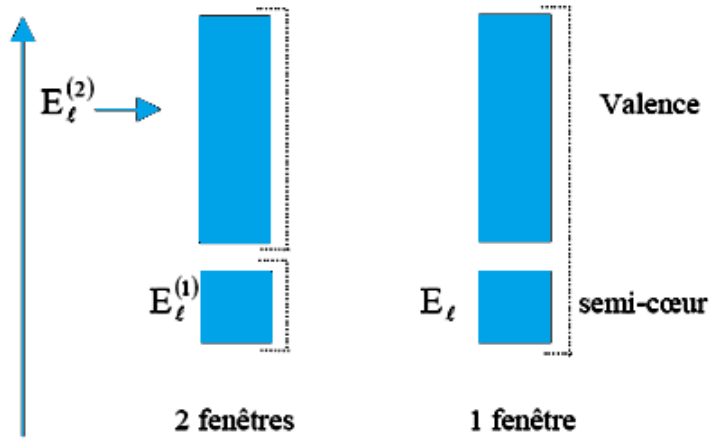


Fig. III.4: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

III.5.2. Le Développement en Orbitales Locales

Le développement de la méthode LAPW consiste à modifier les orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie, en isolant spécifiquement l'état de semi-cœur.

Plusieurs propositions ont été faites par différents auteurs, tels que Takeda et Kubler [87], Petrů et Smrčka [88], Smrčka [89], Shaughnessy *et coll.* [90], Sjöstedt *et coll.* [91]. Singh [92] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes, ainsi que de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\varphi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{III.20})$$

où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Cette modification réduit l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

IV. La Méthode LAPW+LO

En 1991, Singh [92] a introduit l'idée des orbitales locales (LO), menant à la méthode LAPW+LO. Les orbitales locales améliorent la flexibilité variationnelle et permettent un traitement efficace des états semi-cœur. Elles sont locales au sens où elles sont complètement confinées dans les sphères Muffin-Tin. Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie.

Les orbitales locales sont construites à partir des fonctions radiales de LAPW U_l et $\dot{U}_l$.

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{U}_l^\alpha(r, E_l) + C_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_{LO})] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.21})$$

Cette formulation permet de traiter efficacement les états semi-cœur sans recourir à plusieurs fenêtres d'énergie, tout en conservant la précision de la méthode LAPW.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné α . Une orbitale locale est nulle dans la région interstitielle et dans les sphères Muffin-tin des autres atomes d'où son nom d'orbitale locale. Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ et $C_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés de sorte que l'orbitale locale est normalisée et que sa valeur et sa tangente soient nulles aux limites de sphère Muffin-Tin de l'atome α . Alors, ils ne sont pas connectés aux ondes planes dans la région interstitielle. Si pour chaque atome les orbitales locales des états p et d sont ajoutées, la base augmente de $3+5=8$ fonctions par atome dans la cellule unité. Avec ce système qui augmente légèrement la taille de la série de base, tous les électrons (y compris les états semi-cœurs) peuvent être traités avec précision. Alors l'addition des orbitales locales augmente la taille de la série de base de la LAPW.

V. La méthode APW + lo

Le problème principal de la méthode APW réside dans la dépendance de la base par rapport à l'énergie. Cette dépendance a été supprimée dans la méthode LAPW+LO, mais cela a entraîné une augmentation de la taille de la base, ce qui constitue une limitation significative pour les deux méthodes. Sjöstedt *et al.* [91] ont récemment proposé une amélioration en créant une base qui

combine les caractéristiques des méthodes APW et LAPW+LO. Cette nouvelle approche, nommée «APW+lo», utilise une base indépendante de l'énergie (comme la méthode LAPW+LO) tout en nécessitant une énergie de coupure d'ondes planes légèrement supérieure à celle requise par la méthode APW.

La méthode APW + lo utilise une base APW standard tout en tenant compte d'un potentiel U_l pour une énergie E_l fixée, ce qui permet de maintenir l'avantage de la linéarisation du problème des valeurs propres. Cependant, il a été démontré qu'une base à énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres. Par conséquent, des orbitales locales sont également ajoutées pour garantir une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «APW+lo» est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

- Orbitales locales :

$$\varphi_{lm}^{\alpha, lo}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha, lo} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha, lo} \dot{U}_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.23})$$

Les orbitales locales « lo » sont similaires aux orbitales « LO », mais elles se distinguent par le fait que les coefficients $A_{lm}^{\alpha, lo}$ et $B_{lm}^{\alpha, lo}$ ne dépendent plus de $\vec{k}$ et sont déterminés par la condition que ces orbitales « lo » sont nulles à la limite de la sphère Muffin-Tin de l'atome α et normalisées.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_\alpha^{min} k_{max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela se traduit par une diminution de la taille de base d'environ 50%, ce qui permet de réduire le temps de calcul d'un ordre de grandeur par rapport à la méthode LAPW+LO.

V.1. La méthode APW+lo (+LO)

La méthode APW+lo rencontre le même problème que la méthode LAPW concernant les états semi-cœur, qui sera traité de manière similaire : en ajoutant une orbitale locale à la base [73].

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO} U_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

Les coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$ et $B_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés par la condition que ces orbitales « LO » soient nulles à la limite de la sphère Muffin-Tin de l'atome α et normalisées.

VI. Le code WIEN2K

Le code WIEN2K, développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs, est un logiciel permettant de résoudre les équations de Kohn et Sham dans un cristal périodique. C'est l'outil numérique utilisé pour les calculs de ce travail, reposant sur un formalisme d'ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) [27, 93-95]. Le potentiel de Kohn et Sham est décrit selon une approximation de type muffin-tin : la cellule élémentaire du cristal est divisée en sphères atomiques centrées sur les atomes et en une zone interstitielle entourant ces sphères. Les orbitales de Kohn-Sham des électrons de valence sont décrites par des solutions de l'équation radiale de Schrödinger multipliées par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères, et par des ondes planes dans la région interstitielle.

Il s'agit d'un code à potentiel total, sans approximation sur le potentiel dans le calcul de la densité électronique, et les fonctions d'onde de tous les électrons sont déterminées de manière "exacte" tant dans les sphères atomiques que dans la région interstitielle. La précision du calcul dépend du nombre d'ondes planes utilisées dans l'espace interstitiel, déterminé par le nombre de vecteurs du réseau réciproque. Le critère de jugement prend en compte le rayon de la plus petite sphère Muffin-Tin R_{MT}^{min} et est donné par le produit $R_\alpha^{min} k_{max}$ [73]. Ce programme a été utilisé avec succès pour résoudre des problèmes complexes tels que le gradient du champ électrique [96, 97].

Ce programme se compose de différents modules indépendants reliés par un script C-SHELL. L'utilisation des différents modules est illustrée dans la figure (III.5). L'initialisation commence par l'exécution de petits programmes auxiliaires qui génèrent :

- **nn** : Un programme qui calcule les distances entre les voisins les plus proches, facilitant ainsi le choix des rayons atomiques des sphères Muffin-Tin.
- **sgroup** : Détermine le groupe d'espace de la structure étudiée dans le fichier **case.struct**.
- **lstart** : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de structure de bandes, comme les états du cœur avec ou sans orbitales locales.
- **symmetry** : Génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- **kgen** : Génère une liste de vecteurs d'ondes dans la zone de Brillouin (BZ) (*points de haute symétrie ou points spéciaux dans BZ*).
- **dstart** : Génère une densité de départ pour le cycle SCF (Self Consistent Field) par la superposition des densités atomiques générées dans lstart.

Un cycle auto-cohérent est ensuite initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle comprend les étapes suivantes :

- **lapw0** : Génère le potentiel pour la densité.
- **lapw1(up/dn)** : Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **lapwso** : Inclut le couplage spin-orbite.
- **lapw2(up/dn)** : Calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **lcore** : Calcule les états du cœur et les densités.
- **mixer** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

L'étape la plus cruciale dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui produit des résultats fiables nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{\alpha}^{min} k_{MAX}$, G_{MAX} et le nombre de points k de haute symétrie (N_{kpt})). Ces paramètres sont déterminants pour la précision et le temps de calcul.

- $R_{\alpha}^{min} k_{MAX}$: Correspond au produit entre le plus petit rayon de la sphère atomique choisi et la plus grande valeur de k , qui détermine le *cut-off* des fonctions d'onde, limitant ainsi le nombre de vecteurs du réseau réciproque dans le développement des fonctions d'onde de Kohn-Sham sur les fonctions de base LAPW, et donc la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à $(k_{MAX})^3$ et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à $(k_{MAX})^9$.
- G_{MAX} : Le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.
- l_{MAX} : Limite le nombre d'harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.
- R_{MT} : Le rayon de la sphère muffin-tin.
- N_{kpt} : Le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

Grâce au code WIEN2K [27], il est possible d'accéder à diverses propriétés du solide, telles que les moments magnétiques, l'énergie totale, la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

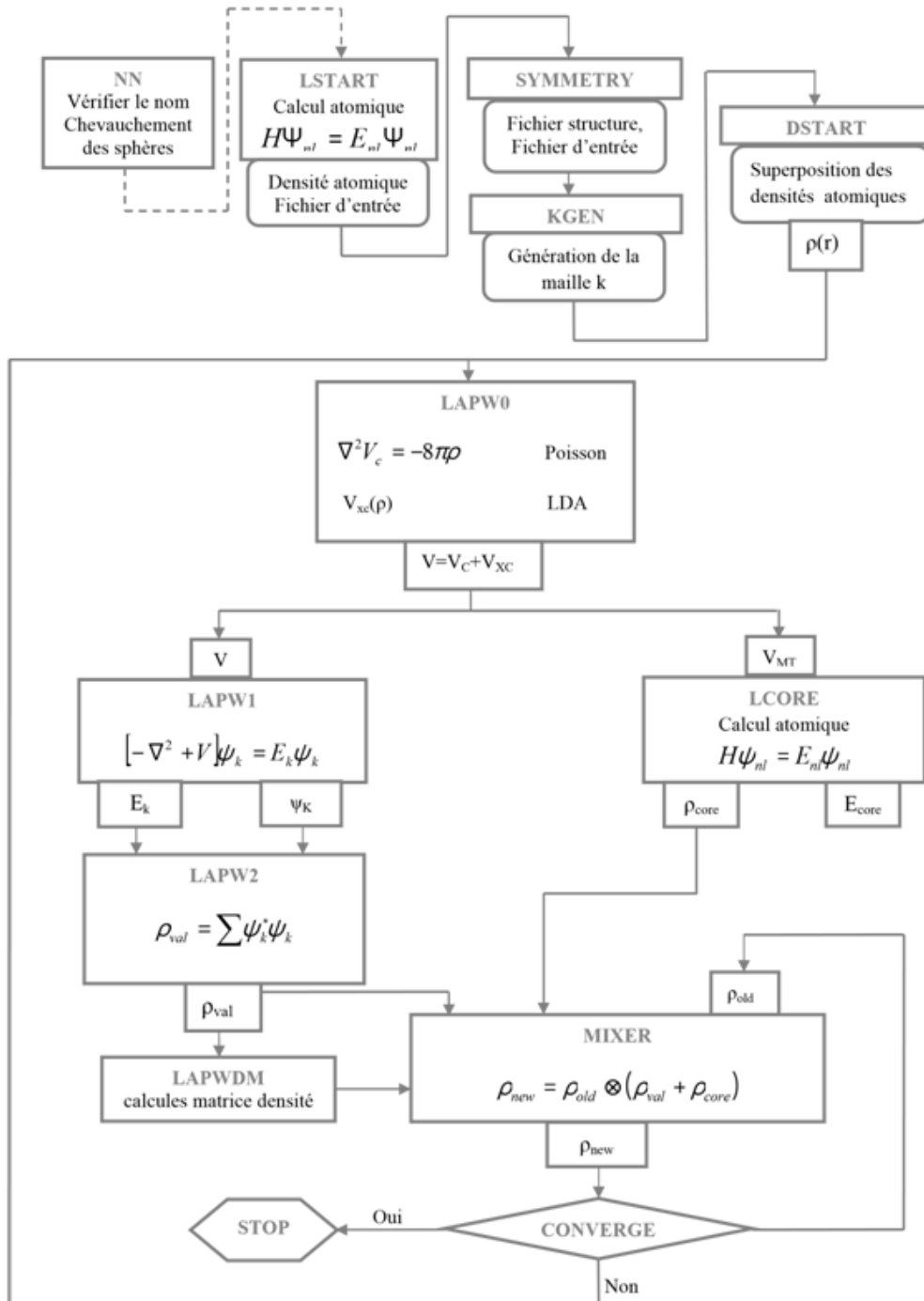


Fig. III.5 : Structure du programme WIEN2K [27]

Chapitre IV : Résultats et discussions

I Introduction

I.1 Choix des matériaux

Les pérovskites doubles constituent une classe de composés nano structurés d'un intérêt primordial en recherche, en raison de la richesse et de la diversité de leurs propriétés fonctionnelles. Leur potentiel applicatif s'étend à des domaines de pointe tels que le magnétisme, l'optoélectronique et la conversion thermoélectrique d'énergie.

L'attrait de ces matériaux repose sur la vaste palette de comportements qu'ils peuvent manifester, intimement corrélés à la nature des métaux de transition intégrés dans leur structure cristalline. Par exemple, leurs propriétés magnétiques varient considérablement en fonction de l'élément métallique impliqué (comme le fer ou le cobalt), pouvant conduire à des états ferromagnétiques ou antiferromagnétiques. Cette polyvalence ouvre des voies prometteuses pour des applications en spintronique, où la maîtrise du spin électronique est essentielle.

Sur le plan optoélectronique, les pérovskites doubles exhibent des caractéristiques exceptionnelles, notamment une photoluminescence prononcée et une capacité d'absorption lumineuse élevée. Leur bande d'absorption, souvent étendue, les rend particulièrement adaptées au développement de dispositifs tels que les cellules photovoltaïques et les photodétecteurs.

Leur potentiel thermoélectrique représente un autre avantage majeur. Ces matériaux démontrent une capacité efficace à convertir un gradient thermique en énergie électrique, une propriété clé pour les technologies de récupération d'énergie. Les composés dotés d'une structure cubique stable présentent fréquemment des coefficients Seebeck élevés, témoignant d'une efficacité de conversion accrue.

Enfin, leur stabilité thermique et leurs propriétés mécaniques sont des facteurs cruciaux pour leur intégration et leur durabilité dans des environnements opérationnels réels. L'association de ces propriétés magnétiques, optiques et thermoélectriques place les pérovskites doubles au cœur des avancées en science des matériaux, avec des implications potentielles dans l'électronique, les énergies renouvelables et les technologies de pointe.

Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour la série de composés de formule Sr_2MTWO_6 , où $\text{MT} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$. Ce choix s'appuie sur des travaux antérieurs et des découvertes récentes qui indiquent des performances encourageantes dans les domaines de la spintronique et de l'optique. Notre objectif consiste à mener une investigation approfondie de ces matériaux, en caractérisant l'ensemble de leurs propriétés — y compris les aspects thermiques — et en évaluant leur stabilité ainsi que leur faisabilité de synthèse. Cet accent sur la synthèse et la stabilité comble, à notre avis, une lacune notable dans la littérature actuelle et représente une contribution significative de notre recherche.

Conformément au Tableau IV.1, les calculs ont été paramétrés avec les configurations électroniques et les rayons muffin-tin (R_{MT}) appropriés. Les structures cristallines de référence pour les éléments purs sont les suivantes : une structure hexagonale ($P6_3mmc$, N°194) pour le cobalt (Co), une structure cubique à faces centrées ($Fm\bar{3}m$, N°225) pour le strontium (Sr), et une structure cubique centrée ($Im\bar{3}m$, N°229) pour le chrome (Cr), le fer (Fe) et le tungstène (W). La présence d'orbitales 3d partiellement occupées confère un caractère magnétique aux éléments de transition (Cr, Fe, Co, W). Enfin, l'oxygène se distingue par une électronégativité (échelle de Pauling [98]) largement supérieure à celle de tous les autres éléments considérés (Sr et les métaux de transition).

Tableau IV.1 : Configurations électroniques, rayons ioniques et paramètres physiques des éléments constituant les composés de pérovskites doubles Sr_2MTWO_6 (MT = Cr, Fe, Co).

	Z	Famille	Configuration électronique	Rayons ioniques (Å)	R_{MT} (bohr)	Électronégativité [98]	Structure
Strontium	Sr	Métal alcalino-terreux	[Kr] $5s^2$	1.61	2.20	0.95	<i>cfc</i>
Chrome	Cr	Métal de transition	[Ar] $4s^1 3d^5$	0.75	2.15	1.66	<i>cc</i>
Fer	Fe	Métal de transition	[Ar] $4s^2 3d^6$	0.78	2.15	1.83	<i>cc</i>
Cobalt	Co	Métal de transition	[Ar] $4s^2 3d^7$	0.745	2.15	1.88	<i>hcp</i>
Tungstène	W	Métal de transition	[Xe] $4f^{14} 5d^4 6s^2$	0.60	1.95	2.36	<i>cc</i>
Oxygène	O	gaz	[He] $2s^2 2p^4$	1.41	1.55	3.44	<i>Molécule</i> O_2

Les calculs ont été réalisés via la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2K [27]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) [50], ainsi que par la variante GGA-PBE + U. Cette dernière intègre une correction de Hubbard (paramètre U) dans le cadre du schéma d'auto-interaction (SIC), appliquée aux orbitales 3d des atomes Cr, Fe et Co, afin de mieux capturer les corrélations électroniques fortes et les propriétés magnétiques [99].

Cette étude porte sur les propriétés électroniques, magnétiques et structurales des pérovskites doubles Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 . Par ailleurs, le potentiel modifié de Becke-Johnson (TB-mBJ) a été employé pour évaluer précisément les gaps électroniques, adapté à une variété de semi-conducteurs et d'isolants [100, 101].

II Les Détails de Calcul

Dans cette étude, les calculs ont été réalisés avec le code WIEN2K [27], basé sur la méthode FP-LAPW [26, 91, 94, 95]. Celle-ci emploie des ondes planes augmentées linéarisées, complétées par des orbitales locales, pour déterminer les structures de bandes électroniques, les densités d'états et de charges, etc., dans un cristal périodique référencé au réseau de Bravais et au groupe d'espace. La maille unitaire est partitionnée en sphères muffin-tin centrées sur les noyaux et en une région interstitielle. À l'intérieur des sphères, les fonctions d'onde sont approchées par des fonctions atomiques ; dans l'interstitiel, par des ondes planes. Cette approche « tous électrons » et à potentiel total, sans approximation sur le potentiel nucléaire, offre une précision élevée.

Les fonctions de base, densités électroniques et potentiels sont expansés en harmoniques sphériques (jusqu'à $l=10$) dans les sphères non chevauchantes, et en séries de Fourier dans l'interstitiel, avec un cut-off $R_{MT} \times K_{MAX}=8$ (R_{MT} étant le plus petit rayon muffin-tin et K_{MAX} la norme maximale du vecteur d'onde). La zone de Brillouin (BZ) a été échantillonnée via la méthode de Monkhorst et Pack [102], avec 3000 points k dans la BZ totale, équivalant à une grille $14 \times 14 \times 14$ dans la BZ irréductible (IBZ).

Les configurations électroniques atomiques sont : Sr: [Kr] $5s^2$, Cr: [Ar] $3d^5 4s^1$, Fe: [Ar] $4s^2 3d^6$, Co: [Ar] $3d^7 4s^2$, W : [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^4$, et Oxygène (O): [He] $2s^2 2p^4$ (Tableau IV.1). Les états de valence considérés sont : Sr ($5s^2$), Cr ($3d^5 4s^1$), Fe ($4s^2 3d^6$), Co ($3d^7 4s^2$), W ($6s^2 4f^{14} 5d^4$), et O ($2s^2 2p^4$).

Des tests de convergence ont porté sur $R_{MT} \times K_{MAX}$ (déterminant les fonctions de base et la taille de matrice) et le nombre de points k dans l'IBZ. L'optimisation structurale, visant l'état fondamental, itère jusqu'à une convergence de l'énergie totale inférieure à 0.01 mRy.

Ces composés cristallisent en structure cubique, groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (No. 225) [106, 107], avec une molécule par maille unitaire. Les positions Wyckoff sont : O en $(\pm u, 0, 0)$, $(0, \pm u, 0)$, $(0, 0, \pm u)$ avec $u = 0.25$; Sr en $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$; Cr/Fe/Co en $(0, 0, 0)$; W en $(1/2, 1/2, 1/2)$. Cette configuration assure stabilité structurale, électronique et magnétique. La phase des pérovskites doubles Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , et Sr_2CoWO_6 est détaillée au Tableau IV.2 (Fig. IV.1).

Tableau IV.2 : Groupe d'espace et positions atomiques (coordonnées de Wyckoff) des pérovskites doubles Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , utilisés pour les calculs.

Groupe d'espace	Sr	Cr, Fe, Co	W	O
<i>Fm$\bar{3}m$</i>	$2a (1/4, 1/4, 1/4)$	$1a (0, 0, 0)$	$1b (1/2, 1/2, 1/2)$	$6c (\pm u, 0, 0), (0, \pm u, 0), (0, 0, \pm u)$

Pour évaluer les propriétés structurales à l'équilibre, des calculs auto-cohérents d'énergie totale sont effectués pour divers paramètres de maille. Les données (paramètre de réseau a , module de compressibilité B , dérivée B') sont obtenues par ajustement à l'équation d'état de Birch Murnaghan [103, 104] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \quad (\text{IV.1})$$

où a est au minimum de $E_{\text{tot}}(V)$, B par :

$$B = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V=V_0} \quad (\text{IV.2})$$

et B' par :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (\text{IV.3})$$

avec V_0 le volume d'équilibre.

III La stabilité structurale

La structure cubique représente la configuration idéale pour les pérovskites doubles de formule $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, bien que des distorsions puissent survenir en raison de l'inclinaison des octaèdres $\text{BO}_6/\text{B}'\text{O}_6$, d'effets de volume ou de l'effet Jahn-Teller. Ces déformations, souvent observées le long d'un ou plusieurs axes cristallographiques, visent à optimiser les liaisons A-O, influencées principalement par la taille des ions [19].

La structure cristalline de Sr_2MTWO_6 (MT = Cr, Fe, Co) est cubique à faces centrées appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (N° 225), avec une molécule par cellule unitaire ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Elle ne présente aucune distorsion des octaèdres $\text{MTO}_6\text{--WO}_6$ et avec un angle de liaison de 180° . Les positions Wyckoff des atomes sont : O en $(u, 0, 0)$, $(0, u, 0)$, $(0, 0, u)$ avec $u=0.25$; Sr en $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$; MT en $(0, 0, 0)$; W en $(1/2, 1/2, 1/2)$. Cette configuration, alignée sur des études antérieures, assure une stabilité structurale, électronique et magnétique, favorisant une synthèse expérimentale viable sans décomposition spontanée en phases binaires ou élémentaires (Fig. IV.1).

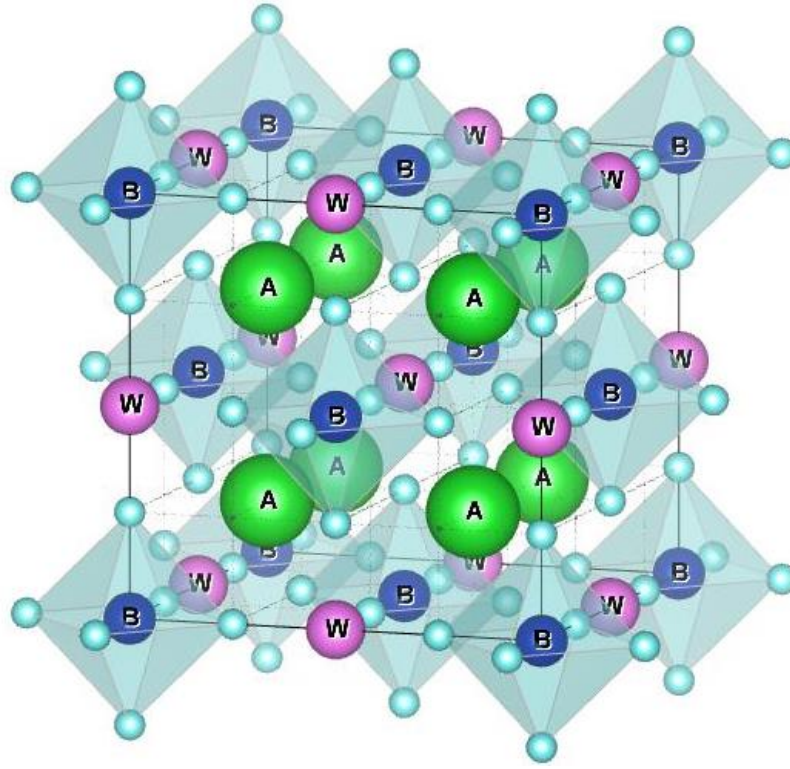


Fig. IV.1: Structure cristalline des pérovskites doubles de formule A_2BWO_6 ($A = \text{Sr}$; $B = \text{Cr, Fe, Co}$) utilisée pour les calculs.

III.1 Le facteur de tolérance de Goldschmidt

Pour évaluer la stabilité structurale, le facteur de tolérance de Goldschmidt (t) est employé, calculé à partir des rayons ioniques via la formule :

$$t = \frac{r_{\text{Sr}} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2} \times \left[\left(\frac{r_{\text{B}} + r_{\text{W}}}{2} \right) + r_{\text{O}} \right]} \quad (\text{IV.4})$$

où r_{Sr} , r_{B} , r_{W} et r_{O} désignent respectivement les rayons ioniques des cations Sr, B (Cr, Co, Fe), W et de l'oxygène.

Les valeurs obtenues pour Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 sont 1.02, 1.016 et 1.025, respectivement proches de l'unité, indiquant une cristallisation cubique probable (plage typique : $0.95 < t < 1.06$) [105]. Les rayons ioniques (coordination octaédrique) utilisés sont [106, 107] : $r(\text{Sr}^{2+}) = 1.61 \text{ \AA}$; $r(\text{Cr}^{3+}) = 0.75 \text{ \AA}$; $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.78 \text{ \AA}$; $r(\text{Co}^{3+}) = 0.745 \text{ \AA}$; $r(\text{W}^{5+}) = 0.60 \text{ \AA}$; $r(\text{O}^{2-}) = 1.41 \text{ \AA}$.

Un t proche de 1 implique l'absence d'inclinaison significative des octaèdres, favorisant une structure cubique idéale. Ces résultats, alignés avec la littérature [19, 108], sont compilés au Tableau IV.3.

Pour démontrer la stabilité de nos composés dans la configuration cubique, nous avons calculé divers paramètres, notamment le facteur de Goldschmidt, en nous appuyant sur les rayons ioniques exacts de chaque élément. Ces rayons sont déterminés à partir de la configuration électronique des atomes (voir Tableau IV.1). En nous basant sur des recherches antérieures, des travaux expérimentaux et des bases de données fiables, ils sont répertoriés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Différents paramètres de stabilité (t , τ_B , μ , E_{coh} , E_f) des pérovskites doubles Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 .

	Sr_2CrWO_6		Sr_2FeWO_6		Sr_2CoWO_6	
	Nos résultats	Autres	Nos résultats	Autres	Nos résultats	Autres
t	1.02	0.999 [19]	1.016	0.994 [18]	1.025	0.967 [18]
τ_B	3.79		3.96		3.88	
μ	0.478		0.489		0.476	
E_{coh} (Ry)	6.89		6.29		7.52	
E_f (Ry)	-2.015		-2.687		-2.651	

III.2 Les paramètres de stabilité

Outre le facteur de Goldschmidt, d'autres indicateurs confirment la stabilité cubique.

III.2.1 Le facteur de roulement de Bartel (τ_B)

Ce paramètre raffiné intègre ionicité, covalence et énergies de liaisons [109] :

$$\tau_B = \frac{r_O}{(r_B + r_{B'})} \left(1 - \frac{r_A}{r_O} \right) + \frac{r_B - r_{B'}}{r_O} \quad (IV.5)$$

Des valeurs $\tau_B < 4.18$ signalent une bonne stabilité, comme observé pour nos composés (Tableau IV.3).

III.2.2 Le rapport octaédrique

Le facteur octaédrique (μ) évalue l'ajustement du cation B dans le site octaédrique :

$$\mu = \frac{r_B}{r_O} \quad (IV.6)$$

Une plage $0.41 < \mu < 0.73$ assure stabilité ; un μ trop faible ou élevé entraîne distorsions ou instabilité. Les résultats figurent au Tableau IV.3.

III.3 L'énergie de formation

Pour confirmer la stabilité thermodynamique et la faisabilité de synthèse des composés Sr_2MTWO_6 (MT = Cr, Fe, Co) sans décomposition spontanée en phases binaires ou élémentaires, l'énergie de formation (E_f) a été calculée à 0 K via la formule :

$$E_f = E_{\text{tot}}^{\text{Sr}_2\text{MTWO}_6} - (2E_{\text{Sr}} + E_{\text{MT}} + E_{\text{W}} + 6E_{\text{O}}) \quad (\text{IV.7})$$

où $E_{\text{tot}}^{\text{Sr}_2\text{MTWO}_6}$ est l'énergie d'équilibre du composé, et E_{Sr} , E_{MT} (MT = Cr, Fe et Co), E_{W} et E_{O} sont les énergies totales des atomes respectifs. Les valeurs négatives obtenues (Tableau IV.3) attestent de cette stabilité.

III.4 L'énergie de cohésion

L'énergie de cohésion (E_{coh}), mesurant la force des liaisons atomiques et la résistance à la décomposition en atomes isolés, renforce l'évaluation de la stabilité [110, 111]. Elle est calculée par :

$$E_{\text{coh}} = -E_{\text{tot}}^{\text{Sr}_2\text{MTWO}_6} + (2E_{\text{atom}}^{\text{Sr}} + E_{\text{atom}}^{\text{MT}} + E_{\text{atom}}^{\text{W}} + 6E_{\text{atom}}^{\text{O}}) \quad (\text{IV.8})$$

Les valeurs positives et élevées (proches de 6.20 pour Sr_2MgWO_6 [112]) confirment la robustesse des composés (Tableau IV.3).

III.5 Les paramètres d'équilibres et stabilité magnétique

Cette section vise à déterminer l'état magnétique le plus stable pour chaque composé, afin d'analyser précisément leurs propriétés physiques. À l'aide de la méthode FP-LAPW, les équations de Kohn-Sham ont été résolues via des calculs auto-cohérents, fournissant l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire.

Les courbes $E(V)$ ont été tracées pour les états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et ferrimagnétique (FiM) des composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 (Fig. IV.2).

Après confirmation de la stabilité structurale cubique et de la faisabilité de synthèse, les quatre configurations magnétiques ont été évaluées. Comme le montre la Fig. IV.2, l'état FM s'avère le plus stable pour tous les composés, bien que les écarts soient plus subtils pour le composé à base de Fe, devenant clairs à une échelle adaptée.

Face à la rareté des matériaux ferromagnétiques naturels, ces composés synthétiques exhibent une magnétisation spontanée. Sous un champ magnétique externe, leurs spins s'alignent parallèlement, les rendant prometteurs pour des applications requérant cette propriété.

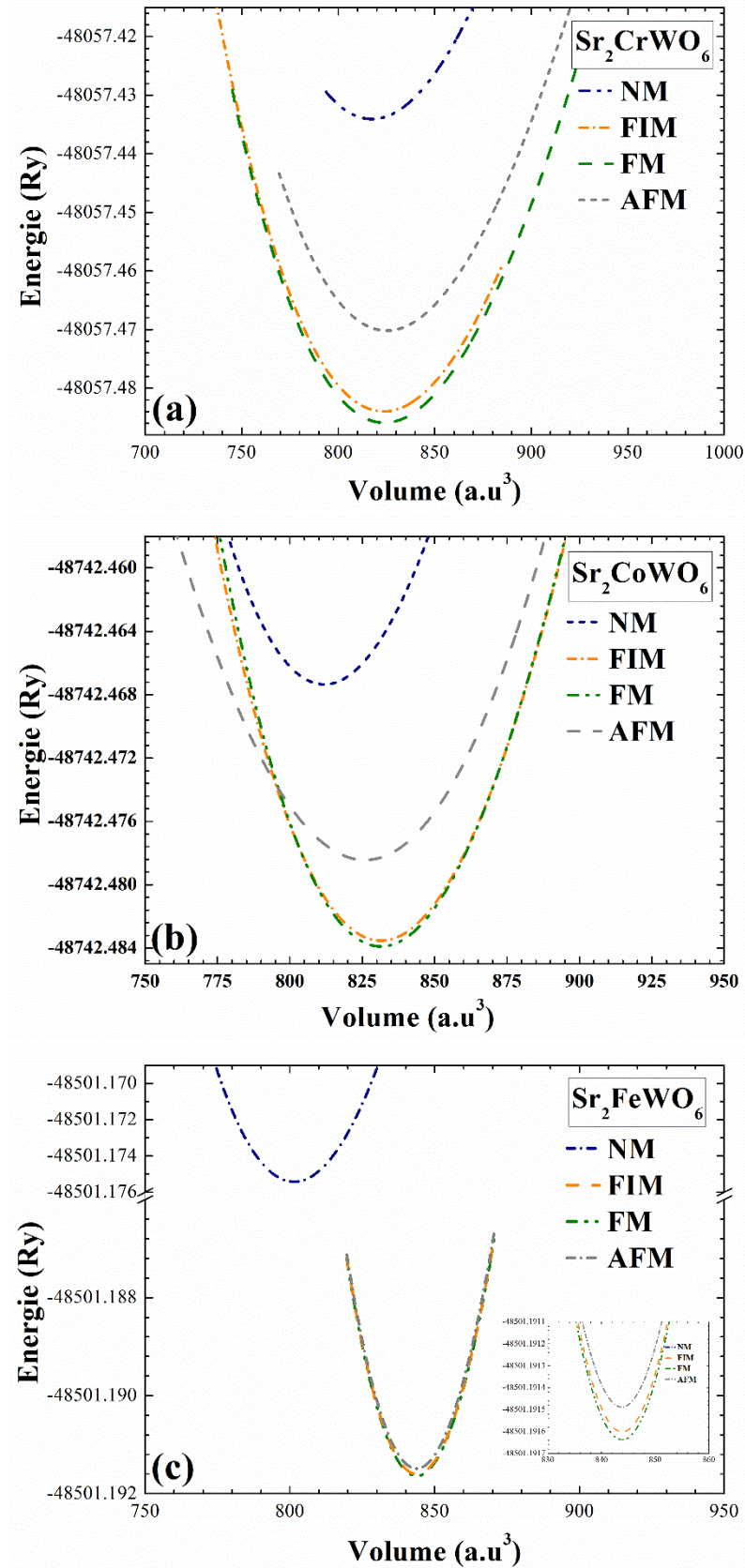


Fig. IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6 , calculée par l'approximation GGA dans les différentes phases magnétiques NM, FIM, FM et AFM.

La rigidité cristalline et la résistance à la déformation peuvent être évaluées via le module de compressibilité B , défini par la relation :

$$B = -V \left(\frac{dP}{dV} \right) \quad (\text{IV.9})$$

À mesure que B augmente, le cristal gagne en rigidité, limitant sa déformation sous de faibles contraintes volumiques. Nos calculs sur ces composés (Tableau IV.4) révèlent des valeurs élevées de B , indiquant une capacité à supporter des pressions intenses sans altération significative dans des conditions standard.

Le Tableau IV.4 compile les énergies minimales d'état fondamental, les modules de compressibilité B (en GPa) et leurs dérivées B' pour les phases magnétique non magnétique (NM), antiferromagnétique (AFM), ferrimagnétique (FiM) et ferromagnétique (FM) des pérovskites doubles Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 . Ces données, obtenues par ajustement à l'équation d'état de Birch-Murnaghan, mettent en évidence la stabilité magnétique et structurale des composés.

Pour Sr_2FeWO_6 , l'énergie minimale la plus basse (-48501.19164 Ry) correspond à la phase FM, confirmant sa stabilité thermodynamique par rapport aux autres configurations (écarts d'énergie de l'ordre de 0.016 Ry pour NM et inférieurs pour AFM/FiM). Le module B associé (178 GPa) indique une rigidité modérée, avec une dérivée B' de 4,45, proche des valeurs des phases voisines. Une comparaison avec la littérature ([18] rapporte 214 GPa) suggère des variations dues aux approximations méthodologiques, mais nos résultats soulignent une compressibilité cohérente.

Concernant Sr_2CrWO_6 , la phase FM domine également avec une énergie de -48057.48589 Ry (inférieure d'environ 0.05 Ry à NM et de 0.002 Ry à FiM), renforçant l'hypothèse d'un état fondamental ferromagnétique. Le module de compressibilité B de 184 GPa reflète une rigidité accrue par rapport aux autres phases (183-188 GPa), tandis que B' (4.56) reste stable, indiquant une réponse linéaire à la pression.

Enfin, pour Sr_2CoWO_6 , la phase FM présente l'énergie la plus basse (-48742.48389 Ry), légèrement inférieure à FiM (écart de 0.00036 Ry), validant sa prédominance. Le module de compressibilité B de 188 GPa est élevé, aligné sur une valeur théorique de 191 GPa [18], avec B' à 4.71, signalant une forte résistance à la compression. Globalement, les phases FM exhibent les énergies les plus basses et des B supérieurs à 178 GPa, corroborant une stabilité structurale robuste et une faible déformabilité, en accord avec les tendances observées pour des pérovskites similaires. Ces écarts entre phases soulignent l'impact du magnétisme sur les propriétés mécaniques, avec des contributions électroniques des orbitales 3d des métaux de transition jouant un rôle clé.

Tableau IV.4 : Énergies de l'état fondamental, module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' calculés pour les différentes phases magnétiques NM, AFM, FIM et FM des pérovskites doubles Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 .

	Phase magnétique	Energie minimale (Ry)	B (GPa)	B'
Sr_2FeWO_6	NM	-48501.17542	192	4.42
	AFM	-48501.19149	177	4.54
	FIM	-48501.19160	177	4.46
	FM	-48501.19164	178 214 [18]	4.45
Sr_2CrWO_6	NM	-48057.43406	188	4.46
	AFM	-48057.47019	183	4.77
	FIM	-48057.48397	183	4.48
	FM	-48057.48589	184	4.56
Sr_2CoWO_6	NM	-48742.46735	187	4.81
	AFM	-48742.47843	175	4.89
	FIM	-48742.48353	170	4.45
	FM	-48742.48389	188 191 [18]	4.71

D'après dans le Tableau IV.5, nos résultats pour les paramètres structuraux des pérovskites doubles Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 dans la phase magnétique FM sont en bon accord avec les données de la littérature, tant théoriques que expérimentales. Pour Sr_2CrWO_6 , notre paramètre de maille $a = 7.829$ Å est proche des valeurs expérimentales rapportées, telles que 7.890 [113], 7.832 [114], 7.820 [19] et 7.807 [108], avec des écarts typiques de 0.01 à 0.08 Å, attribuables à des variations dans les méthodes de synthèse ou de mesure.

Tableau IV.5 : Paramètres de la maille a (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' calculés pour la phase magnétique la plus stable FM des pérovskites doubles Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 .

	Sr_2CrWO_6		Sr_2FeWO_6		Sr_2CoWO_6	
	Nos résultats	Autres	Nos résultats	Autres	Nos résultats	Autres
a	7.829	7.890 [113]	7.987	8.021 [18]	7.9397	7.943 [18]
		7.832 [114]		8.008 [18]		8.001 [18]
		7.820 [19]				8.094 [18]
		7.807 [108]				
B	184		178	214 [18]	188	191 [18]
B'	4.56		4.45		4.63	

Notre module de compressibilité $B = 184$ GPa et sa dérivée $B' = 4.56$ ne sont pas directement comparables à d'autres études, car peu de données existent pour ce paramètre ; il s'agit donc d'une contribution originale. Pour Sr_2FeWO_6 , $a = 7.987$ Å se rapproche des valeurs théoriques obtenues par DFT dans Réf. [18] (8.021 Å, 8.008 Å et 8.094 Å), avec des différences de l'ordre de 0.02 à 0.11 Å dues aux approximations d'échange-corrélation utilisées. Le module de compressibilité $B = 178$ GPa est inférieur à la valeur théorique de 214 GPa [18], ce qui pourrait refléter des différences dans le

traitement des corrélations électroniques, tandis que $B' = 4.45$ reste cohérent. Enfin, pour Sr_2CoWO_6 , $a = 7.9397 \text{ \AA}$ est très proche de l'expérimental 7.943 [18] (écart de $0.003 \text{ \AA}$) et de la valeur théorique 8.001 [18], confirmant la fiabilité de nos calculs. Le module de compressibilité $B = 188 \text{ GPa}$ est en excellent accord avec la valeur théorique de 191 [18], avec un écart minime de 3 GPa , et $B' = 4.63$ est similaire aux tendances observées dans des études DFT comparables. Ces comparaisons soulignent que nos résultats, obtenus via FP-LAPW avec GGA-PBE + U, capturent efficacement les propriétés structurales, avec des déviations mineures liées aux choix méthodologiques.

IV La stabilité dynamique

Certains composés peuvent être stables sous plusieurs aspects mais restent impossibles à synthétiser expérimentalement en raison de leur instabilité dynamique. Pour vérifier cette stabilité chez nos doubles pérovskites Sr_2TMWO_6 (TM = Cr, Fe, Co), nous avons calculé la dispersion des phonons le long des directions de haute symétrie (Γ -M-X-R- Γ) dans la zone de Brillouin, en utilisant le code Phonopy [115] intégré au code WIEN2k. Les résultats, illustrés à la Figure IV.3, montrent l'absence totale de fréquences imaginaires (négatives) dans l'ensemble de la zone de Brillouin, confirmant la stabilité dynamique de ces matériaux. Cela indique qu'ils maintiennent leur phase cubique sans distorsions spontanées et préservent leur intégrité structurelle.

Conformément aux attentes, les modes acoustiques tendent vers une fréquence nulle au point Γ , tandis que les modes optiques s'étendent jusqu'à 19 THz , témoignant de liaisons interatomiques fortes.

Chaque composé présente trois bandes interdites phononiques (gaps) distinctes, qui réduisent la diffusion phonon-phonon et favorisent une faible conductivité thermique – une propriété clé pour les applications thermoélectriques. La combinaison de ces gaps, des liaisons fortes et de la stabilité dynamique positionne les Sr_2TMWO_6 comme candidats prometteurs pour une conversion efficace de l'énergie thermique.

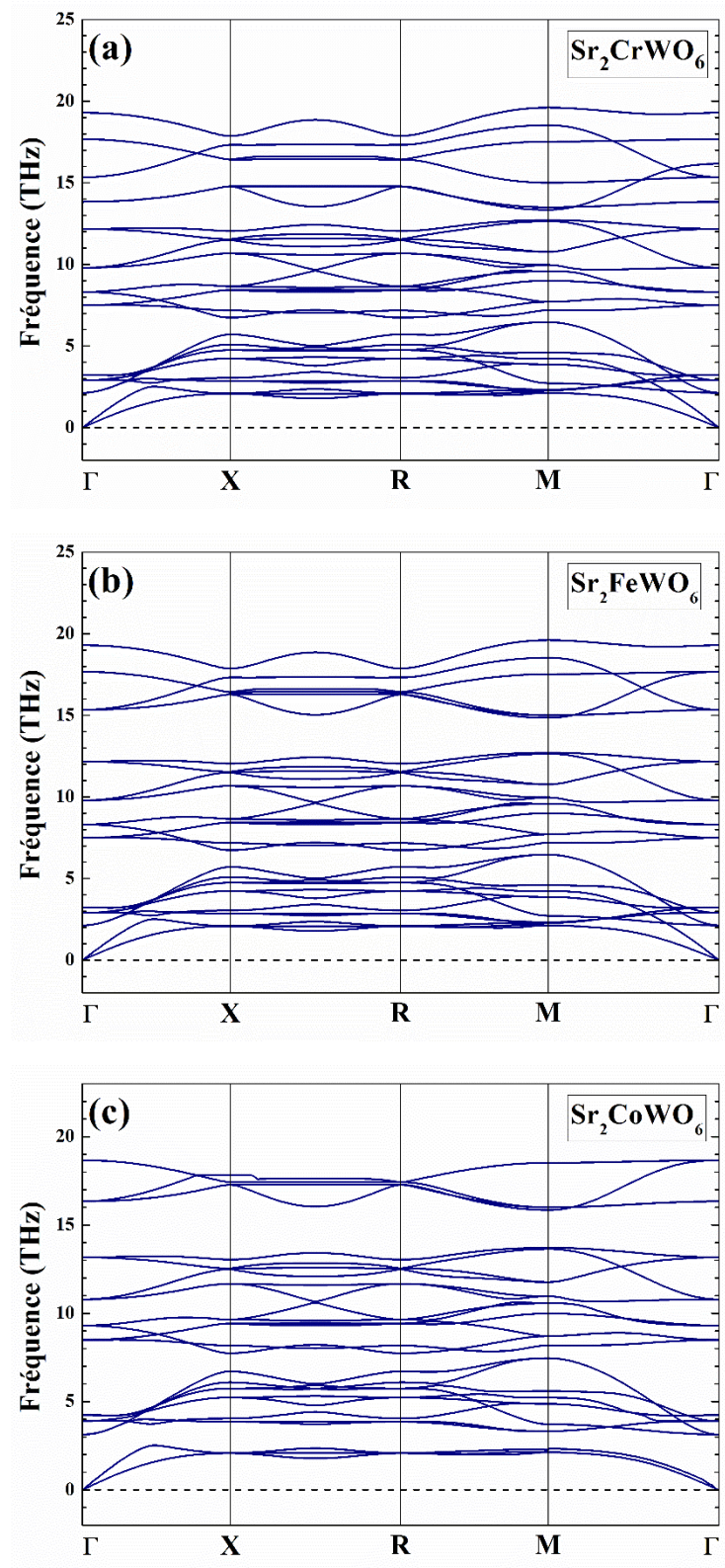


Fig. IV.3: Spectres de dispersion des phonons calculés pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 .

V La stabilité mécanique

L'étude des propriétés élastiques des matériaux cristallins est cruciale pour élucider les liens entre leurs caractéristiques mécaniques, leur réponse aux contraintes externes et leurs attributs structuraux, ouvrant des perspectives en science des matériaux et en ingénierie.

Dans cette section, nous avons calculé les constantes élastiques (C_{ij}) des composés Sr_2TMWO_6 (TM = Cr, Fe, Co) via la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation GGA. Les résultats, incluant le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le rapport B/G , le coefficient de Poisson (ν) et l'indice d'anisotropie (A), sont présentés au Tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Valeurs des constantes élastiques C_{ij} (GPa), du module de compressibilité B (GPa), du module de cisaillement G (GPa), du coefficient de Poisson ν , et du rapport G/B pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 .

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	B/G	ν	A
Sr_2CrWO_6	359	116	90	197	102	1.93	0.27	0.74
Sr_2FeWO_6	237	101	78	146	74	1.97	0.28	1.14
Sr_2CoWO_6	219	126	82	157	65	2.39	0.31	1.78

Compte tenu de la symétrie cubique de ces composés, trois constantes élastiques suffisent : C_{11} (résistance à la contrainte normale), C_{12} (réponse à la contrainte de cisaillement) et C_{44} (opposition à la déformation de cisaillement) [116]. Ces valeurs satisfont les critères de stabilité de Born [117, 118] : $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, confirmant la stabilité mécanique [119]. Sr_2CrWO_6 présente la rigidité longitudinale la plus élevée ($C_{11} = 359$ GPa), surpassant Sr_2FeWO_6 (237 GPa) et Sr_2CoWO_6 (219 GPa), tandis que C_{44} reste comparable entre eux.

Le module de compressibilité B , calculé par $B = (C_{11} + 2C_{12})/2$, mesure la résistance à la compression uniforme [120, 121]. Sr_2CrWO_6 affiche la valeur la plus haute (197 GPa), suivi de Sr_2CoWO_6 (157 GPa) et Sr_2FeWO_6 (146 GPa), indiquant une plus grande incompressibilité pour le premier. La relation $C_{12} < B < C_{11}$ renforce cette stabilité [118, 122].

Le module de cisaillement G , évaluant la résistance aux changements de forme [123], est dérivé des approximations de Voigt-Reuss-Hill [118, 124] :

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

où :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{IV.11})$$

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

Sr_2CrWO_6 montre la valeur maximale (102 GPa), contre 74 GPa pour Sr_2FeWO_6 et 65 GPa pour Sr_2CoWO_6 , confirmant sa dureté supérieure.

Le rapport B/G , seuil de ductilité/fragilité à 1.75 [125], excède cette valeur pour tous les composés, indiquant une ductilité globale : Sr_2CoWO_6 est le plus ductile (2.39), suivi de Sr_2FeWO_6 (1.97) et Sr_2CrWO_6 (1.93). Le coefficient de Poisson ν (0.27 à 0.31) suggère un caractère ionique et une bonne plasticité [126], avec Sr_2CoWO_6 présentant la valeur la plus élevée (0.31).

L'indice d'anisotropie $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ évalue la dépendance directionnelle [125]. Sr_2CoWO_6 est le plus anisotrope (1.78), tandis que Sr_2CrWO_6 est le plus isotrope (0.74), favorisant un comportement mécanique uniforme.

En résumé, ces composés Sr_2TMWO_6 exhibent une ductilité modérée, avec des rapports B/G et ν inférieurs à ceux de matériaux similaires (*e.g.*, $B/G = 3.89$ et $\nu = 0.43$ dans la littérature), les rendant adaptés à un équilibre entre rigidité et flexibilité, comme observé pour Ba_2ZnWO_6 [127]. Sr_2CoWO_6 se distingue par sa ductilité accrue, le positionnant comme candidat pour des applications en composants flexibles, contrairement à de nombreux pérovskites fragiles [128, 129].

VI Les propriétés électroniques et magnétiques

Cette section présente l'étude des propriétés électroniques à travers les structures de bandes, la densité d'états (DOS) et le moment magnétique. L'objectif est de déterminer la nature et la valeur du gap d'énergie, la contribution orbitale de chaque atome aux bandes de valence et de conduction, ainsi que l'état magnétique total et partiel des composés.

VI.1 La structure de bande

L'analyse de la structure de bandes est essentielle pour caractériser le comportement électronique des matériaux. Elle permet de distinguer les composés métalliques, semi-conducteurs, isolants ou semi-métalliques en évaluant le gap énergétique entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). La figure IV.4 illustre les différents cas de figure possibles.

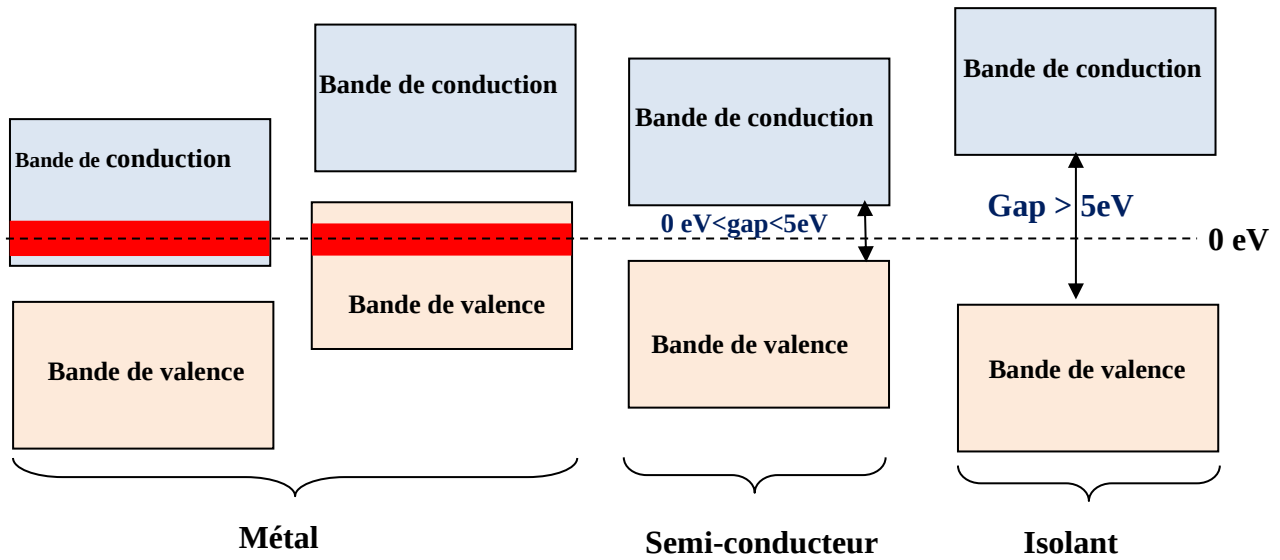


Fig. IV.4: Bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant.

Les composés magnétiques Sr_2MTWO_6 (MT = Cr, Fe, Co) ont été étudiés à l'aide de calculs en spin polarisé ($\uparrow$ et $\downarrow$). Leurs structures de bandes ont été déterminées le long des directions de haute symétrie (W, L, Γ , X, K) de la zone de Brillouin.

Les calculs ont été réalisés dans l'approximation GGA-PBE, puis corrigés par une méthode de Hubbard (GGA + U) pour mieux décrire les effets de forte corrélation des électrons 3d, essentiels pour les propriétés magnétiques. Cette correction permet de pallier la sous-estimation systématique du gap par GGA-PBE.

Le paramètre U a été optimisé dans une gamme de 1 à 6 eV, permettant d'analyser son influence sur le gap, les moments magnétiques et le facteur de mérite ZT , ce dernier étant déterminant pour les applications thermoélectriques et spintroniques. Une augmentation de U élargit systématiquement le gap (Fig. IV.5). Les valeurs finales retenues sont : 5 eV pour Co, 3 eV pour Fe et 2.13 eV pour Cr (ce dernier issu des références [113, 114]). Ces choix, fondés sur les configurations électroniques de chaque métal, améliorent la précision des simulations pour le moment magnétique total (μ_{tot}) et le facteur ZT .

Les résultats (Fig. IV.5) confirment une corrélation nette entre l'augmentation de U et celle du gap. Les valeurs de U ont ainsi été ajustées pour reproduire au plus près les propriétés magnétiques et électroniques attendues pour chaque composé.

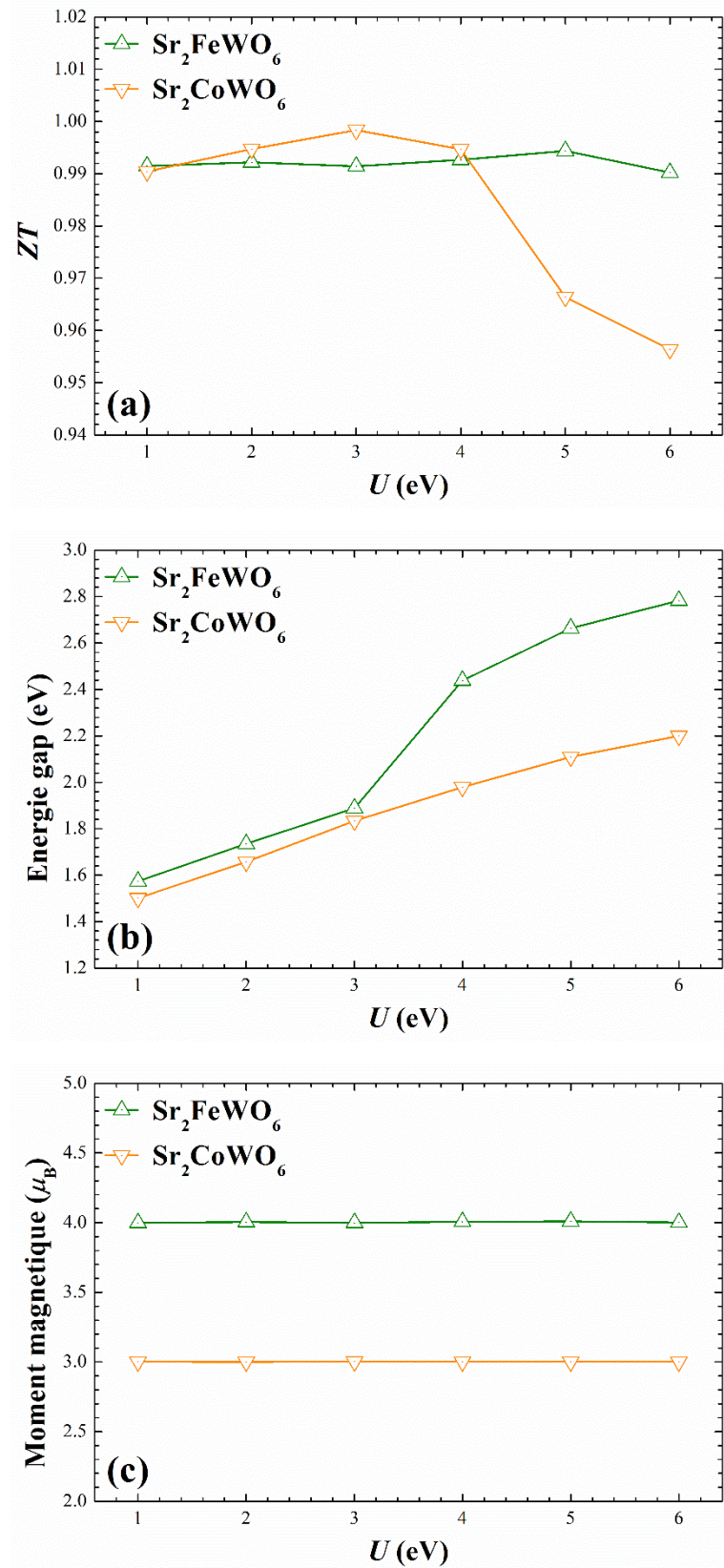


Fig. IV.5: Variation de (a) ZT , (b) gap et (c) moments magnétiques en fonction de U pour les composés Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 . Les valeurs optimales de ZT et des moments magnétiques ont été atteintes à 5 eV et 3 eV pour les atomes de cobalt (Co) et de fer (Fe), respectivement.

Pour le chrome dans Sr_2CrWO_6 , la valeur de U a été fixée à 2.13 eV, conformément aux données de la littérature [113, 114]. Par ailleurs, afin d'obtenir une estimation plus précise du gap, en accord avec les résultats expérimentaux, la méthode TB-mBJ (GGA + U) a également été employée [101].

Les structures de bandes des composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 ont été calculées selon trois approximations successives : le Gradient Généralisé (GGA), la méthode GGA + U , et le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) combiné à GGA + U . Les résultats, présentés respectivement dans les Figures IV.6, IV.7 et IV.8, révèlent pour les trois composés un comportement de demi-métal ferromagnétique. Cette caractéristique est mise en évidence par la présence simultanée d'un gap net dans le canal de spin $\uparrow$ (comportement semiconducteur) et de bandes traversant le niveau de Fermi dans le canal de spin $\downarrow$ (comportement métallique). Une telle polarisation de spin complète au niveau de Fermi présente un intérêt fondamental pour la spintronique [130, 131].

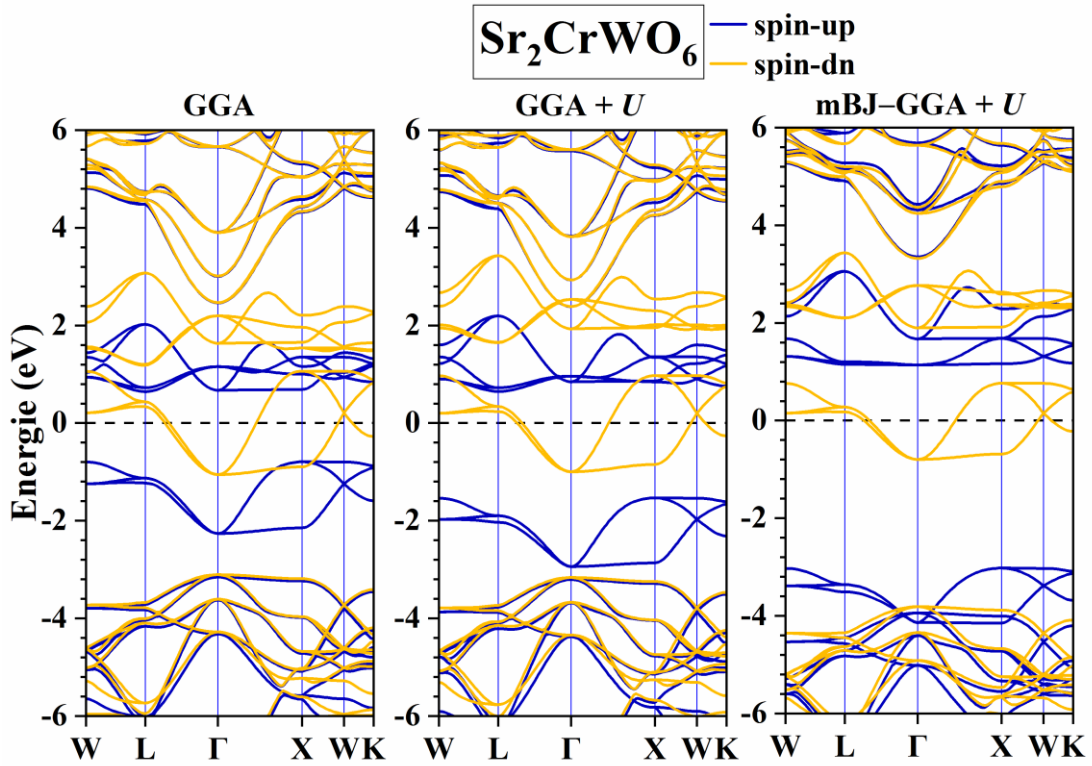


Fig. IV.6: Structures de bandes du composé Sr_2CrWO_6 calculées en utilisant les approximations GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U .

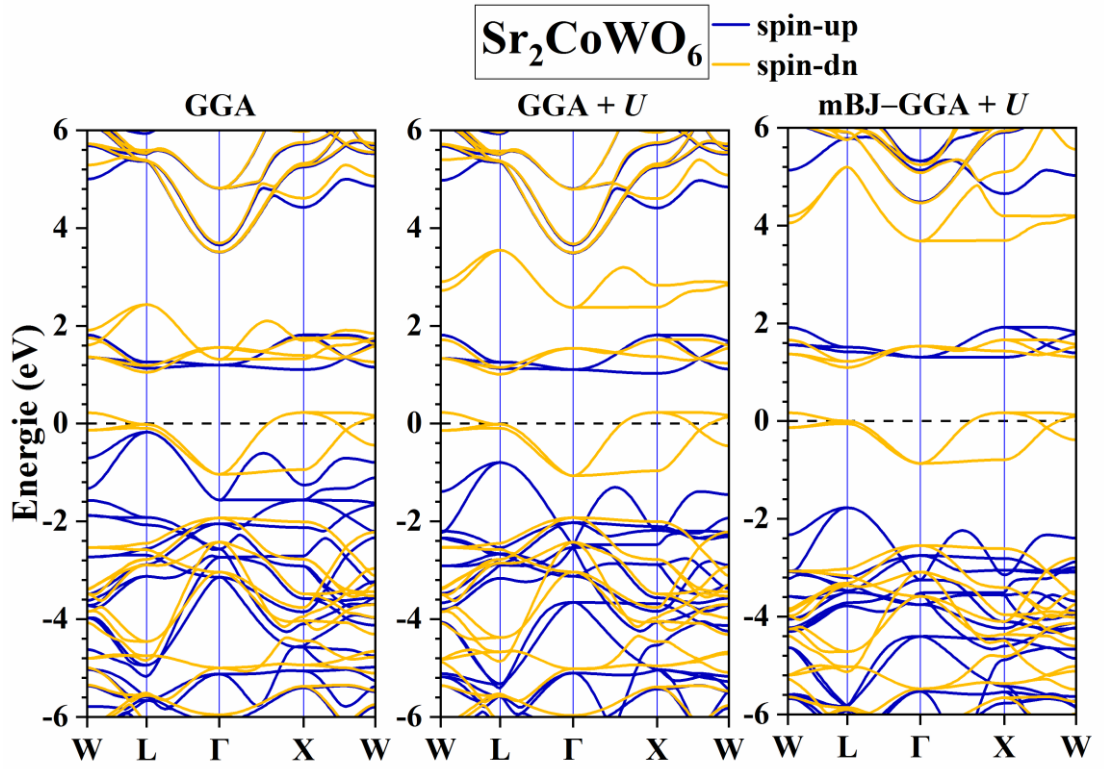


Fig. IV.7: Structures de bandes du composé Sr_2CoWO_6 calculées en utilisant les approximations GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U .

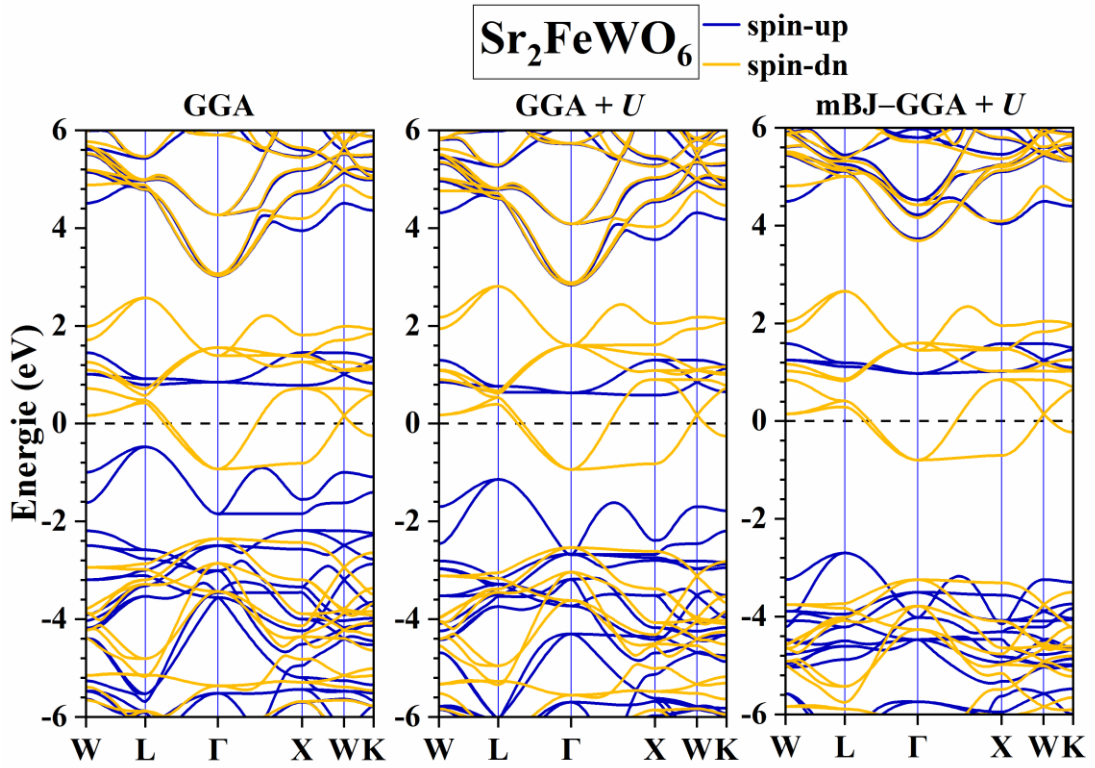


Fig. IV.8: Structures de bandes du composé Sr_2FeWO_6 calculées en utilisant les approximations GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U .

Une analyse détaillée montre que tous les composés présentent un gap indirect. L'application des corrections GGA + U et mBJ-GGA + U) conduit systématiquement à un élargissement de ce gap par rapport aux résultats GGA initiaux. Les directions dans la zone de Brillouin et les valeurs numériques des gaps, incluant les gaps demi-métalliques (gap-DM, défini dans le canal semiconducteur), sont synthétisées dans le Tableau IV.7.

Les valeurs du gap HM varient significativement selon la méthode de calcul :

- Sr_2CrWO_6 (Fig. IV.6) : Gap indirect (L $\rightarrow$ X) de 0.62 eV (GGA), 0.61 eV (GGA + U) et 1.12 eV (mBJ-GGA + U).
- Sr_2FeWO_6 (Fig. IV.8) : Gap indirect (X $\rightarrow$ L) de 0.76 eV (GGA), 0.56 eV (GGA + U) et 0.99 eV (mBJ-GGA + U).
- Sr_2CoWO_6 (Fig. IV.7) : Gap indirect (X $\rightarrow$ L) de 0.76 eV (GGA), 0.55 eV (GGA + U) et 0.98 eV (mBJ-GGA + U).

Tableau IV.7 : Valeurs du gap fondamental E_g et du gap demi-métallique E_g^{DM} (en eV) en utilisant GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U .

	Direction de gap	Nature	GGA	GGA + U	mBJ-GGA + U
Sr_2FeWO_6	Gap indirect X – L	E_g	1.27 1.44 [18]	1.74	3.68
		E_g^{DM}	0.76	0.56	0.99
Sr_2CrWO_6	Gap indirect L-X	E_g	1.45 2.3 [113]	2.19	4.17
		E_g^{DM}	0.62 0.70 [19]	0.61	1.12
Sr_2CoWO_6	Gap indirect X - L	E_g	1.29 1.54 [18] 1.52 [132]	1.83	3.08
		E_g^{DM}	0.176	0.79	1.26

Ces variations reflètent les différences fondamentales dans le traitement des interactions électroniques. La méthode GGA, bien qu'utile pour une analyse qualitative, sous-estime systématiquement les gaps en raison d'une description incomplète des effets d'échange-corrélation [133]. La correction GGA + U , en incorporant un paramètre de Hubbard U , améliore la description des interactions de Coulomb locales au sein des orbitales 3d des métaux de transition [134]. Enfin, la fonctionnelle TB-mBJ permet d'obtenir une estimation plus précise des gaps, particulièrement pour les semi-conducteurs et les isolateurs [100, 101], produisant les valeurs les plus élevées et les plus proches des données expérimentales attendues.

Parmi ces composés, Sr_2CrWO_6 se distingue par son large gap de spin (1.12 eV avec mBJ-GGA + U), indiquant une stabilité magnétique élevée et une réduction potentielle de la diffusion des spins. Cette propriété le rend particulièrement prometteur pour des applications spintroniques avancées telles que les jonctions tunnel magnétiques et les mémoires MRAM, qui exploitent des courants hautement polarisés pour améliorer les performances [130, 131, 135, 136]. Un résumé comparatif de ces résultats avec la littérature est présenté dans le Tableau IV.7.

VI.2 La densité d'états

Une analyse de la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) a été réalisée pour approfondir la compréhension des propriétés électroniques et évaluer la contribution spécifique de chaque atome, et de ses orbitales, au comportement des composés Sr_2MTWO_6 (MT = Cr, Fe, Co). Cette étude, cruciale pour élucider la structure électronique, a été menée sur une plage d'énergie de -6.0 eV à +6.0 eV autour du niveau de Fermi (E_F , fixé à 0 eV) pour les trois approximations de calcul : GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U . Les résultats sont présentés dans les Figures IV.10 – IV.12.

L'analyse confirme le caractère demi-métallique de tous les composés, avec un état métallique dans le canal de spin $\downarrow$ et un comportement semiconducteur dans le canal de spin $\uparrow$. Les origines orbitales de ce comportement métallique diffèrent cependant selon le métal de transition :

- Pour Sr_2CrWO_6 , la conductivité dans l'état $\downarrow$ est principalement gouvernée par une contribution importante des orbitales $\text{W}(5d-t_{2g})$ au niveau de Fermi, un résultat robuste pour les trois approximations. À l'inverse, dans l'état $\uparrow$, le gap est déterminé conjointement par les orbitales $\text{Cr}(5d-t_{2g})$ et $\text{W}(5d-t_{2g})$.
- Pour Sr_2FeWO_6 , le caractère métallique en spin $\downarrow$ résulte de contributions modérées et combinées des orbitales $\text{Fe}(3d-e_g)$ et $\text{W}(5d-t_{2g})$. L'application des corrections GGA + U et mBJ-GGA + U tend à renforcer le rôle des orbitales du tungstène tout en réduisant l'influence de celles du fer. Dans le canal $\uparrow$, la formation du gap implique à la fois les orbitales $\text{Fe}(3d-e_g)$ et $\text{W}(5d-t_{2g})$.
- Pour Sr_2CoWO_6 , le comportement métallique en spin $\downarrow$ est majoritairement dû aux orbitales $\text{Co}(3d-t_{2g})$, avec une contribution mineure des orbitales $\text{O}(2p)$, l'influence des orbitales $\text{W}(5d-t_{2g})$ étant ici considérablement réduite. Comme pour les autres composés, les orbitales $\text{W}(5d-t_{2g})$ et $\text{Co}(3d-t_{2g})$ co-déterminent le gap dans le canal $\uparrow$.

Il est à noter que l'atome de Sr ne contribue pas significativement aux moments magnétiques, en raison de l'absence d'accumulation de spin sur son site. L'implémentation du potentiel mBJ induit par ailleurs un élargissement significatif du gap et modifie substantiellement la DOS, conduisant généralement à une augmentation de la densité d'états pour les atomes Cr, Fe et Co, et à une diminution pour W.

Cette caractérisation détaillée des contributions orbitales est fondamentale pour relier la structure électronique aux propriétés macroscopiques. La forte densité d'états des orbitales 3d au niveau de Fermi dans le canal $\downarrow$ corrobore la conductivité métallique. Parallèlement, la distribution des états électroniques détermine les transitions optiques possibles. Les pics attendus dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique (ϵ_2) correspondent à des transitions depuis les états occupés (principalement O-2p et orbitales 3d remplies) vers les états vacants de la bande de conduction, dictant ainsi le spectre d'absorption. La forte densité d'états dans la région des UV suggère une absorption importante, potentiellement exploitable pour des applications de filtration. Ainsi, la maîtrise de ces contributions orbitales via l'ingénierie des matériaux est essentielle pour le développement de dispositifs en optoélectronique et spintronique.

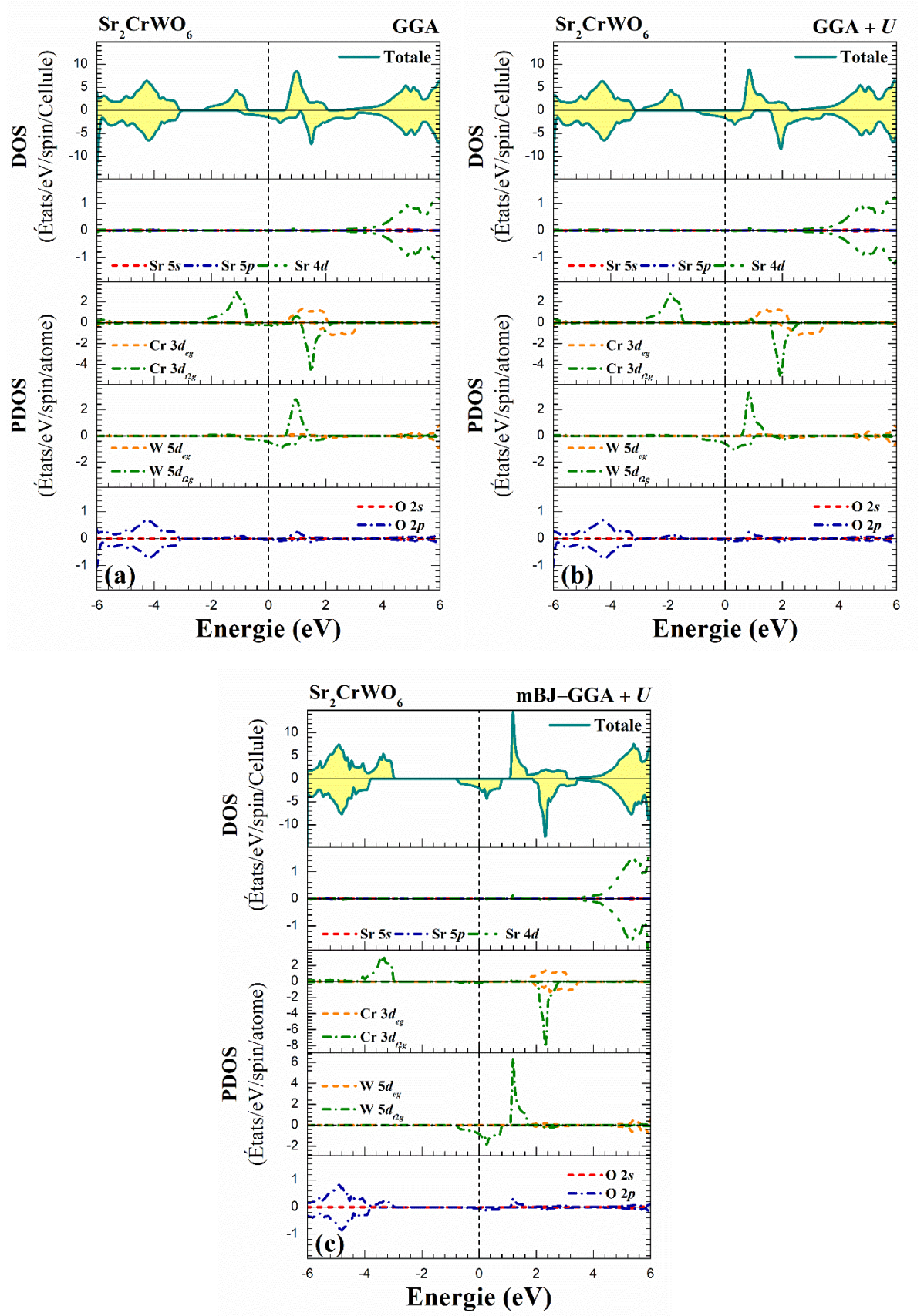


Fig. IV.9: Densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) pour le composé Sr_2CrWO_6 calculée par (a) GGA, (b) GGA + U et (c) mBJ-GGA + U .

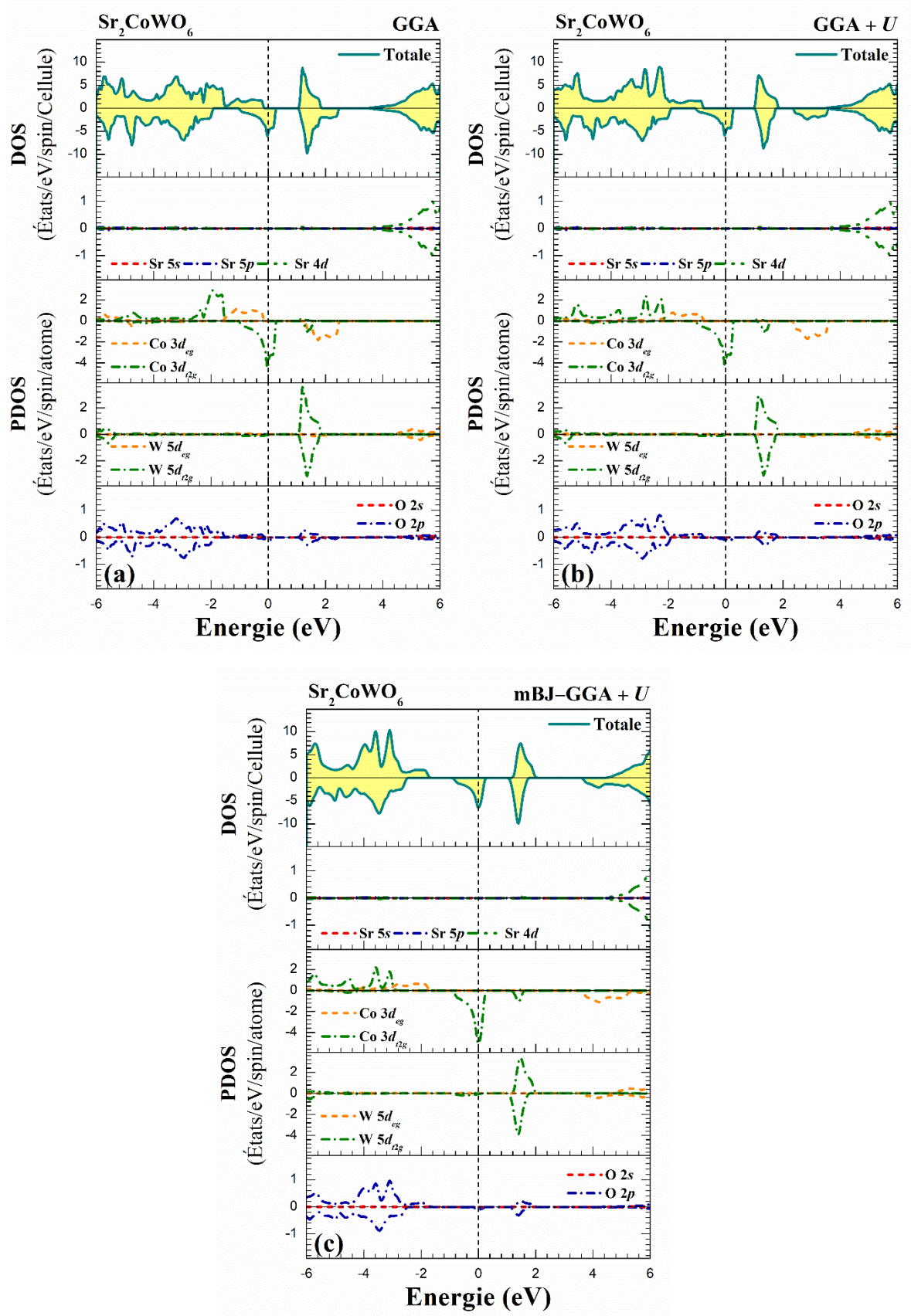


Fig. IV.10: Densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) pour le composé Sr_2CoWO_6 calculée par (a) GGA, (b) GGA + U et (c) mBJ-GGA + U .

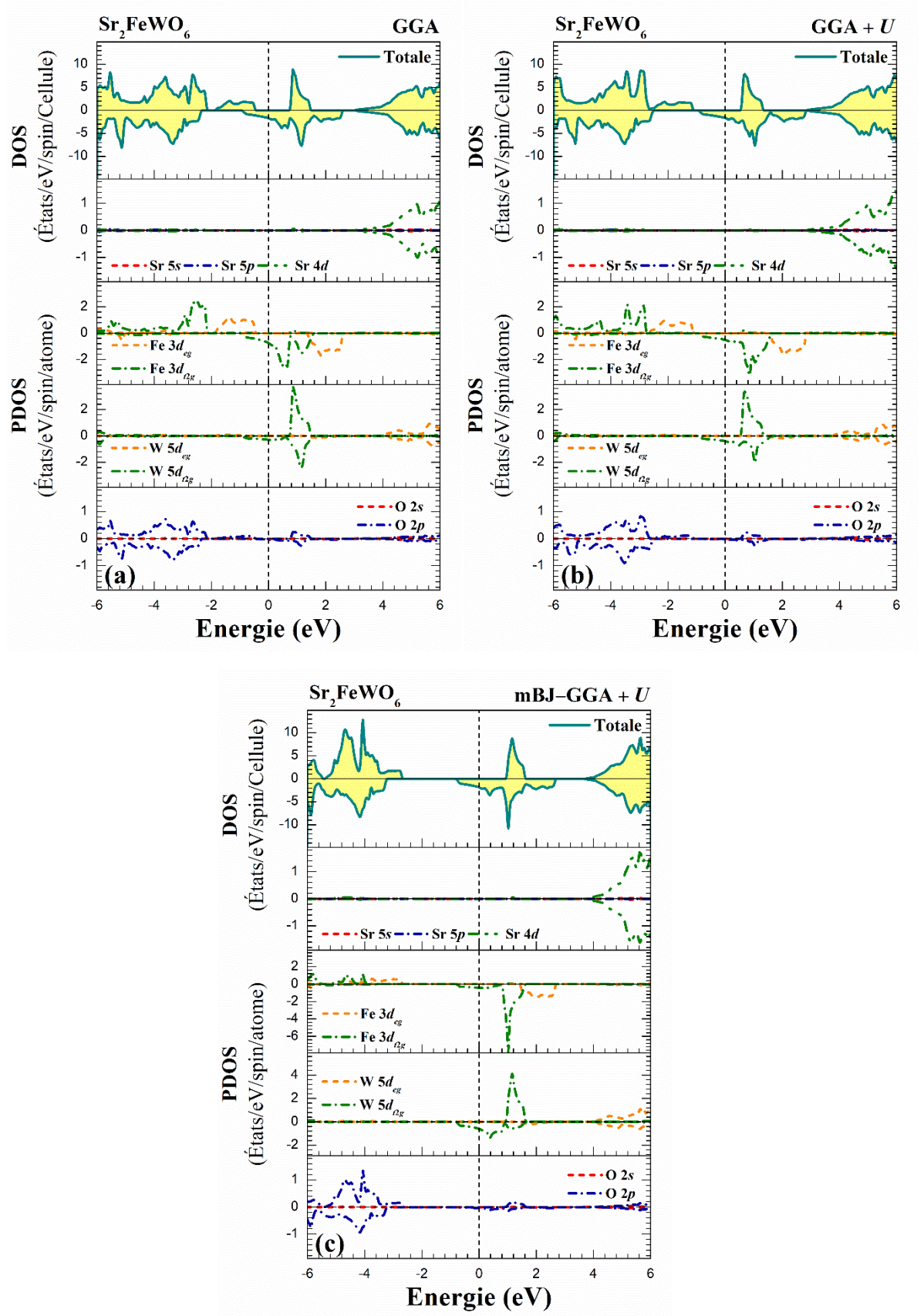


Fig. IV.11: Densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) pour le composé Sr_2FeWO_6 calculée par (a) GGA, (b) GGA + U et (c) mBJ-GGA + U .

VI.3 Les propriétés magnétiques

La stabilité ferromagnétique (FM) préalablement confirmée pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 constitue une base essentielle à l'analyse de leurs propriétés magnétiques, qui jouent un rôle pivot dans des domaines tels que les applications médicales, le stockage de données et le calcul quantique via la spintronique [130, 131]. Nous avons évalué les moments magnétiques totaux, locaux et interstitiels au sein de la maille cristalline en employant les approximations GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U . Les résultats, consignés au Tableau IV.8, révèlent des moments magnétiques totaux de $2.00 \mu_B$, $4.00 \mu_B$ et $3.00 \mu_B$ pour Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , respectivement. Ces valeurs entières attestent de leur caractère demi-métallique, associé à une polarisation de spin de 100 % [18]. La contribution dominante provient des atomes de métaux de transition (μ_X), avec des valeurs croissantes de GGA à mBJ-GGA + U (e.g., de 1.97 à $2.37 \mu_B$ pour Cr), tandis que μ_{Sr} , μ_{W} , μ_{O} et μ_{int} restent faibles. Par comparaison avec d'autres pérovskites doubles comme $\text{Ba}_2\text{InOsO}_6$ ($\sim 2 \mu_B$) [137], Ba_2CoUO_6 ($\sim 3 \mu_B$) [138], and Ba_2CrWO_6 ($\sim 4 \mu_B$) [139], ces composés exhibent des performances magnétiques équivalentes, renforçant leur pertinence pour les technologies spintroniques [140].

Tableau IV.8 : Valeurs du moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B) et par atome μ_{Sr} , μ_X , μ_{W} et μ_{O} (en μ_B/atome) ($X=\text{Cr, Fe, Co, W et O}$) pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 calculées via GGA et GGA + U et mBJ-GGA + U . Les moments magnétiques de la région interstitielle μ_{int} . (en μ_B) sont également indiqués.

	Approximation	μ_{Sr}	μ_X	μ_{W}	μ_{O}	μ_{int}	μ_{tot}
Sr_2CrWO_6	GGA	-0.003	1.97 - 2.18 [140] 2.30 [114] 2.53 [108]	-0.25 0.35 [140] -0.33 [114] 0.53 [108]	0.01	0.15	1.94 1.92 [52] 2.00 [132]
	GGA + U	-0.004	2.18 2.46 [114]	-0.33 -0.45 [114]	0.01	0.11	2.00 2.00 [114]
	mBJ-GGA + U	-0.006	2.37	-0.45	0.03	-0.09	2.00
Sr_2FeWO_6	GGA	-0.004	3.59	-0.17	0.08	0.09	3.98 4.00 [18]
	GGA + U	-0.003	3.67	-0.19	0.08	0.08	4.00
	mBJ-GGA + U	-0.006	4.06	-0.37	0.09	-0.24	4.00
Sr_2CoWO_6	GGA	-0.003	2.57	-0.06	0.07	0.05	3.00 3.00 [18]
	GGA + U	-0.002	2.78	-0.09	0.06	-0.03	3.00
	mBJ-GGA + U	-0.004	2.89	-0.12	0.07	-0.16	3.00

La contribution dominante des atomes de métaux de transition (Cr, Fe, Co) au moment magnétique total découle de leurs orbitales 3d partiellement occupées, tandis que le mécanisme d'interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [141] éclaire leur rôle dans la configuration magnétique

globale. Dans les structures pérovskites, ces moments varient sensiblement en fonction de la composition et de la configuration électronique des cations, offrant des opportunités d'optimisation. La nature demi-métallique de Sr_2CoWO_6 , analogue à celle de $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ et Ba_2BReO_6 [142, 143], est soulignée par le gap indirect observé, une caractéristique clé pour les dispositifs de transport électronique spin-dépendant.

En somme, ces composés, par leur stabilité ferromagnétique et leur polarisation de spin élevée, non seulement approfondissent la compréhension des matériaux demi-métalliques, mais ouvrent également des voies pour des dispositifs spintroniques innovants, tels que les mémoires et capteurs magnétiques, justifiant une exploration accrue de leurs interactions atomiques complexes.

VII Les propriétés optiques

Les propriétés optiques des doubles pérovskites Sr_2TMWO_6 (TM = Cr, Fe, Co) ont été examinées à travers la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ [144], où $\varepsilon_1(\omega)$ représente l'énergie stockée et $\varepsilon_2(\omega)$ la dissipation énergétique. Cette analyse permet de dériver des paramètres clés tels que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$, offrant un aperçu du comportement du matériau sous irradiation électromagnétique et de son potentiel en optoélectronique et photonique.

Les calculs, effectués via la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les approximations GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U , intègrent une correction de type "scissors operator" pour aligner les gaps énergétiques sur des valeurs expérimentales ou, à défaut, sur celles issues de mBJ-GGA + U . L'étude se concentre sur la configuration spin-haut, compte tenu du caractère demi-métallique des composés, qui manifestent un comportement métallique en spin-bas. Les propriétés optiques principales, calculées via mBJ-GGA + U , sont résumées au Tableau IV.9, révélant des corrélations entre structure électronique et réponse optique, avec des implications pour l'opto-spintronique.

Tableau IV.9 : Valeurs des constantes diélectriques statiques calculées $\varepsilon_1(0)$, valeur minimale de $\varepsilon_1(\omega)$, réflectivité à fréquence nulle $R(0)$ et réflectivité maximale $R_{\max}$ dans l'approximation mBJ(GGA+ U) pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2CoWO_6 et Sr_2FeWO_6 .

	$\varepsilon_1(0)$	$\varepsilon_1 \text{ min}$	$R(0)$	$R_{\max} (\%)$
Sr_2CrWO_6	2.27	-0.67	4.11	36.31 (à 25.29 eV)
Sr_2FeWO_6	2.43	-0.73	4.91	35.95 (à 25.46 eV)
Sr_2CoWO_6	2.41	-0.68	4.80	34.97 (à 25.33 eV)

VII.1 La fonction diélectrique

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$, illustrée à la Figure IV.12, montre des profils similaires pour les trois composés et approximations, hormis une surestimation pour Sr_2CrWO_6 dans le visible (1.5–3 eV) sous GGA (~ 8.5) et GGA + U (~ 6.4), corrigée à ~ 4.55 par mBJ-GGA + U . Des valeurs négatives apparaissent autour de 25 eV ($\lambda \approx 49.6$ nm), indiquant une réflexion métallique et un potentiel comme filtres UV pour la protection contre les rayonnements ou dans des capteurs spécialisés [145].

Les valeurs statiques $\varepsilon_1(0)$ via mBJ-GGA + U sont de 2.27 (Sr_2CrWO_6), 2.43 (Sr_2FeWO_6) et 2.41 (Sr_2CoWO_6), culminant à ~ 4.37 eV, ~ 4.07 eV et ~ 4.60 eV, respectivement, avant de s'annuler à ~ 24.6 eV, ~ 24.5 eV et ~ 24.4 eV (fréquences plasma). Les minima (~ -0.67 à -0.73) correspondent à une réflectivité maximale entre 24.2 eV et 25.95 eV.

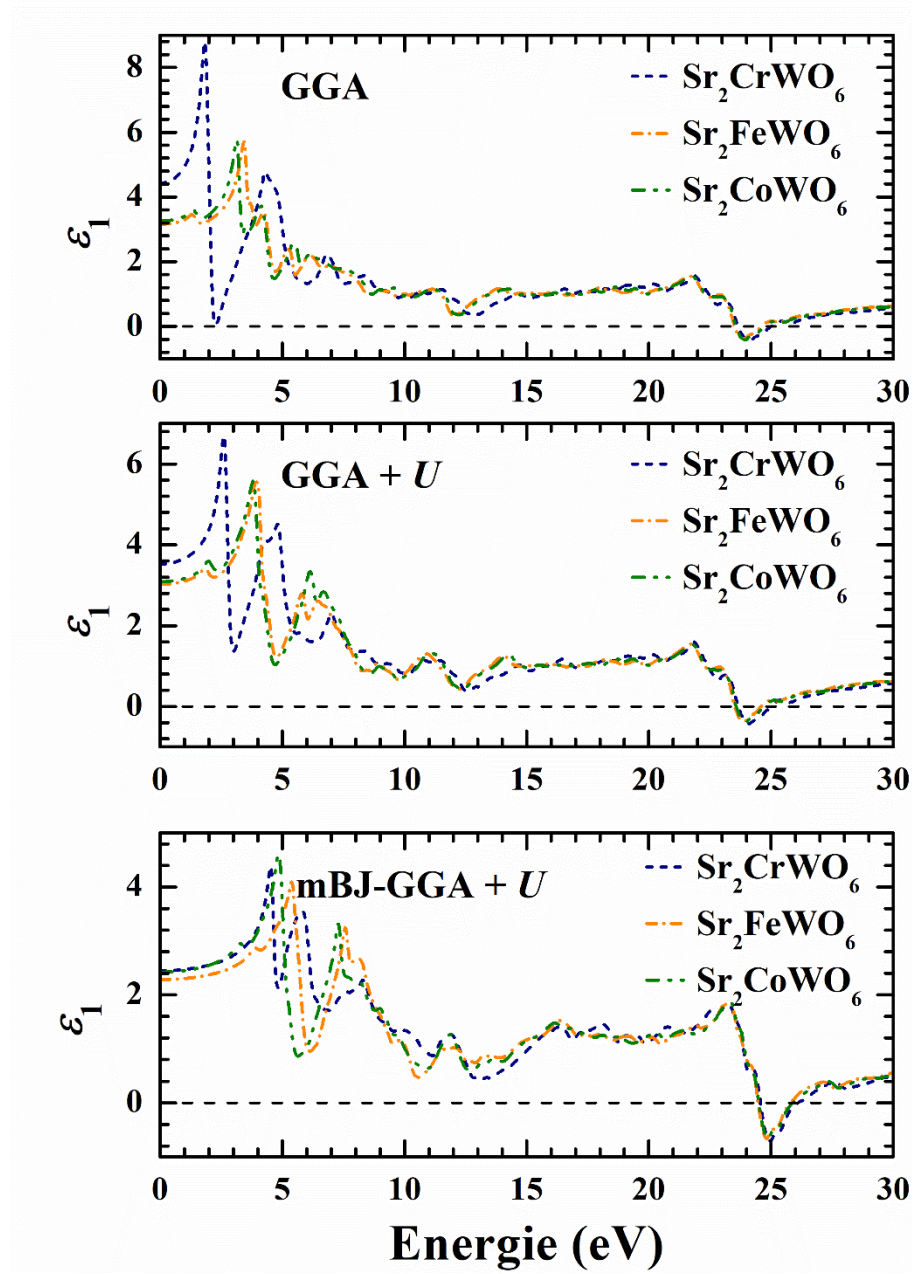


Fig. IV.12: Variations des parties réelles (ϵ_1) de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , calculées par GGA + U et mBJ-GGA + U.

La partie imaginaire $\varepsilon_2(0)$, présentée à la Figure IV.13, confirme des seuils d'absorption alignés sur les gaps électroniques : 2.51 eV (Sr_2CrWO_6), 2.33 eV (Sr_2FeWO_6) et 2.66 eV (Sr_2CoWO_6) via mBJ-GGA + U . Des pics UV intenses (e.g., 5.64 eV et 24.56 eV pour Sr_2FeWO_6) signalent des transitions interbandes indirectes, principalement des états O-2*p* et MT-3*d*-*t*_{2*g*} (valence) vers W-5*d*-*t*_{2*g*} (conduction) en spin-up, renforçant le rôle en filtres optiques. Sr_2CrWO_6 montre une correction similaire par mBJ-GGA + U , déplaçant ses propriétés vers l'UV. Ces résultats soulignent l'impact des approximations sur les prédictions optiques et le rôle des transitions électroniques dans la réponse diélectrique.

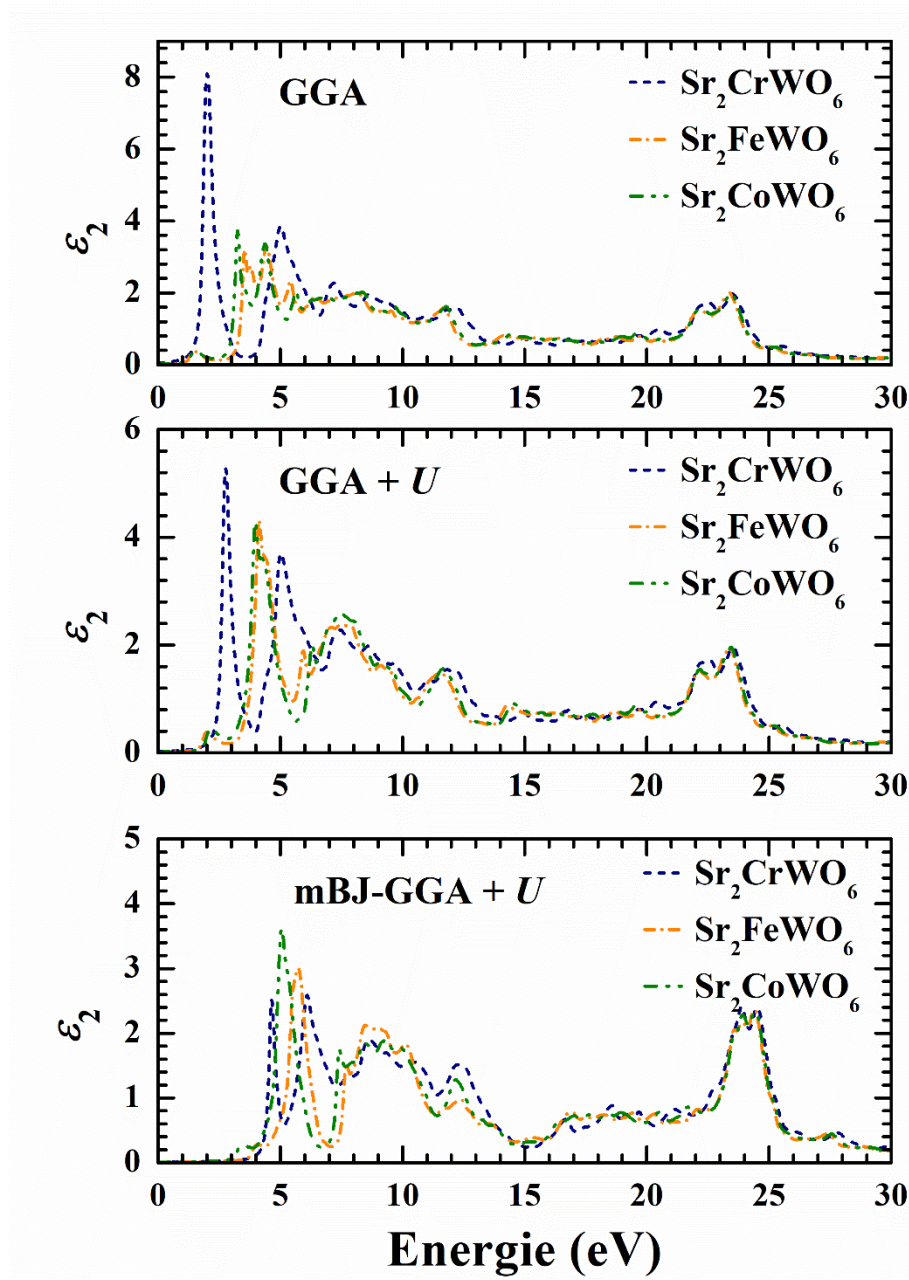


Fig. IV.13: Variations des parties imaginaires (ε_2) de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , calculées par GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U .

VII.2 Le coefficient d'absorption (α)

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, défini par $\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}(\omega) + |\epsilon|}{2}}$, quantifie l'absorption lumineuse et évalue le potentiel photovoltaïque. Illustré à la Figure IV.14, il aligne ses seuils sur les gaps électroniques, avec une augmentation progressive culminant autour de 25 eV ($\lambda \approx 49,6$ nm) à des valeurs de $278.9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à $286.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, confirmant un fort potentiel comme absorbeurs UV [18]. Sr_2CrWO_6 présente une absorption modeste dans le visible sous GGA et GGA + U , potentiellement améliorable par dopage ou hybridation pour des applications solaires sélectives.

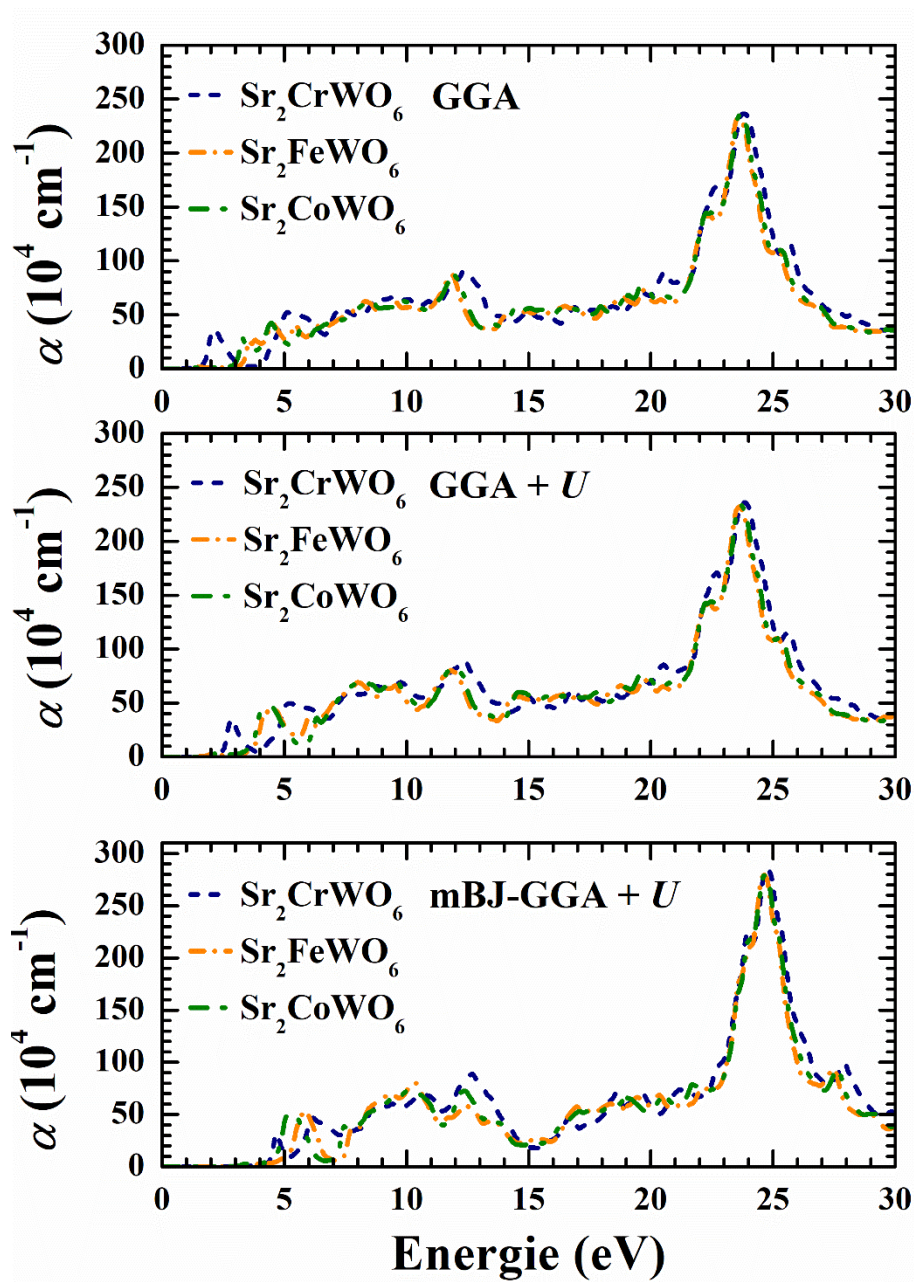


Fig. IV.14: Variations du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , calculées par GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U .

VII.3 La réflectivité

La réflectivité $R(\omega) = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2}$, dérivée de l'indice de réfraction, est présentée à la Figure IV.15.

Tous les composés montrent un pic majeur autour de 25 eV (~ 33.8 % via mBJ-GGA + U), avec des maximas de 0.35 (Sr_2CrWO_6 à 25.44 eV), 0.36 (Sr_2FeWO_6 à 25.32 eV ; $\lambda \approx 48.97$ nm) et 0.34 (Sr_2CoWO_6 à 25.40 eV), indiquant des transitions interbandes dans l'UV extrême. Un pic secondaire varie : visible pour Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 sous GGA/GGA + U , mais UV sous mBJ-GGA + U . Sr_2CrWO_6 affiche une réflectivité minimale dans le visible (~ 13 % via mBJ-GGA + U), corrélée à une absorption élevée.

La similarité des profils, due à la proximité des métaux de transition dans le tableau périodique, suggère des applications en revêtements anti-UV, optique non linéaire et capteurs UV [146, 147], illustrant l'influence des méthodes de calcul sur les propriétés optiques des matériaux à métaux de transition.

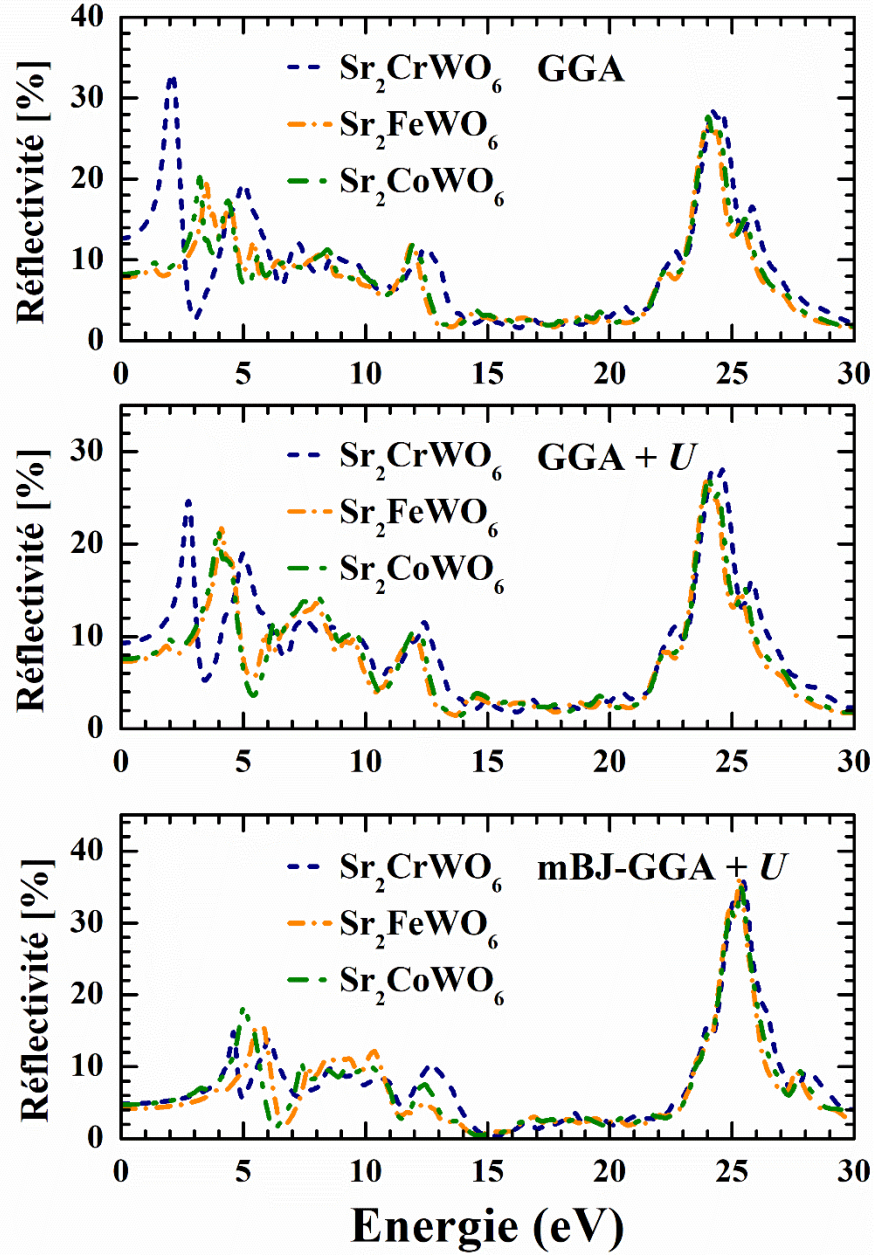


Fig. IV.15: Variations de la réflectivité en fonction de l'énergie du photon pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , calculées par GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U .

VIII Les propriétés thermoélectriques

La thermoélectricité, qui convertit les gradients thermiques en énergie électrique via l'effet Seebeck, offre une voie prometteuse pour valoriser les pertes thermiques issues de la consommation d'énergies fossiles. Les modules thermoélectriques exploitent ce phénomène pour générer des courants électriques à partir de différences de température, favorisant une récupération efficace de la chaleur résiduelle dans un contexte de demande énergétique croissante et de transition vers des sources durables.

Cette discipline a évolué au-delà de la simple conversion de chaleur perdue en électricité, s'étendant à des applications comme les capteurs thermiques dans les systèmes de refroidissement ou de chauffage, les caméras infrarouges pour la vision nocturne – transformant les rayonnements thermiques en signaux électriques pour produire des images haute résolution –, et les dispositifs Peltier pour le chauffage ou la réfrigération compacte et écoénergétique.

Un matériau thermoélectrique se définit par sa capacité à convertir l'énergie thermique en électrique (ou vice versa) [148], évaluée via des paramètres clés : le coefficient Seebeck (S), mesurant la tension générée par un gradient thermique ; la conductivité électrique (σ), indiquant l'aptitude au transport de charges ; et la conductivité thermique ($K = K_e + K_l$), où K_e reflète le transport thermique par électrons et K_l celui par phonons. L'optimisation implique de minimiser K tout en maximisant S et σ , afin de préserver les gradients thermiques et d'améliorer l'efficacité.

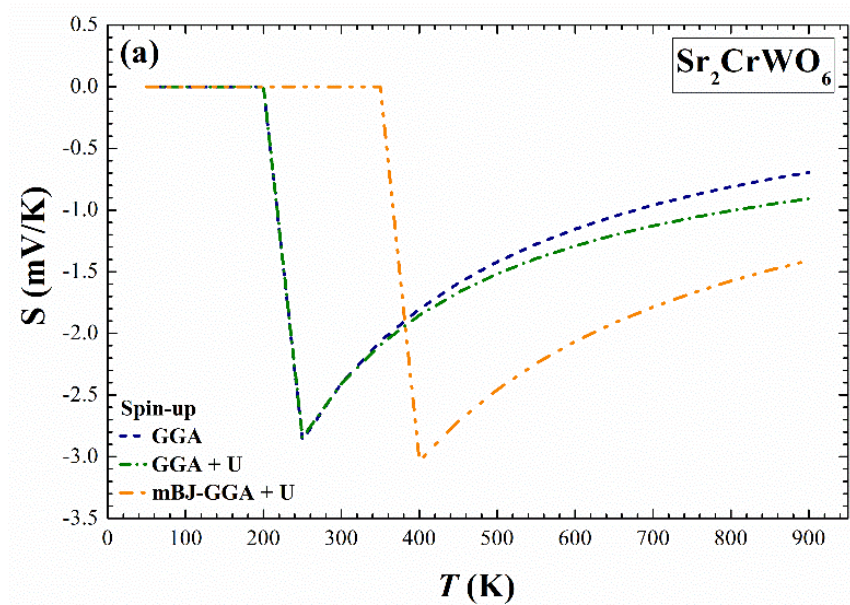
Ces propriétés sont synthétisées par le facteur de mérite adimensionnel $ZT = S^2 T \frac{\sigma}{K}$ [149], où T est la température absolue. Des valeurs élevées de ZT signalent une performance supérieure, bien que les doubles pérovskites n'excèdent généralement pas $ZT = 1$, soulignant des défis et opportunités pour des avancées futures.

Pour les composés Sr_2MTWO_6 ($\text{MT} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$), demi-métalliques (métalliques en spin-bas, semi-conducteurs en spin-haut), nous avons analysé σ/τ , S , K_e/τ et ZT sur une plage de 50–900 K, en employant les approximations GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U pour capturer les corrélations électroniques. Les calculs, via le code BoltzTraP [150] basé sur la théorie de Boltzmann, fixent $\tau = 0.8 \times 10^{-14}$ s [150] [151], permettant d'évaluer leur potentiel en spintronique et conversion énergétique.

VIII.1 Coefficient de Seebeck

Découvert en 1821 par Thomas Johann Seebeck, l'effet Seebeck génère une tension sous gradient thermique, définie par $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ [152]. Ce paramètre dépend de la structure électronique, de la densité de porteurs et de la température, avec un signe positif pour les trous (type p) et négatif pour les électrons (type n) [153].

La Figure IV.16 illustre l'évolution de S pour Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 . Sous mBJ-GGA + U – la plus précise et alignée sur les données expérimentales –, les maxima sont de -3.03 mV/K à 400 K (Sr_2CrWO_6), -3,00 mV/K à 350 K (Sr_2FeWO_6) et -3,06 mV/K à 450 K (Sr_2CoWO_6), suivis d'une décroissance. Sr_2CrWO_6 et Sr_2FeWO_6 exhibent un comportement de type n dans toutes les approximations, tandis que Sr_2CoWO_6 montre une inversion de signe (de p à n) avec mBJ-GGA + U , soulignant la sensibilité aux corrélations électroniques. Ces variations mettent en évidence l'impact des méthodes DFT sur les prédictions thermoélectriques.



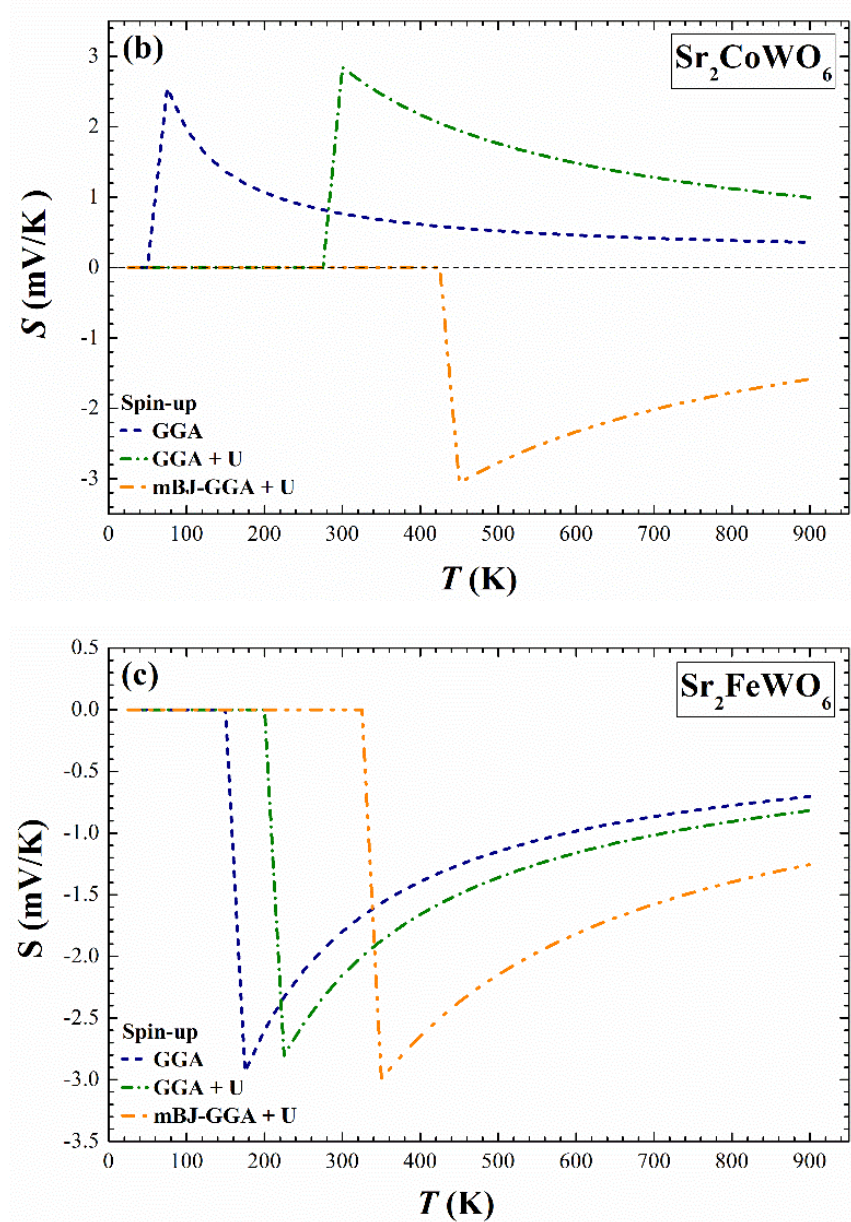


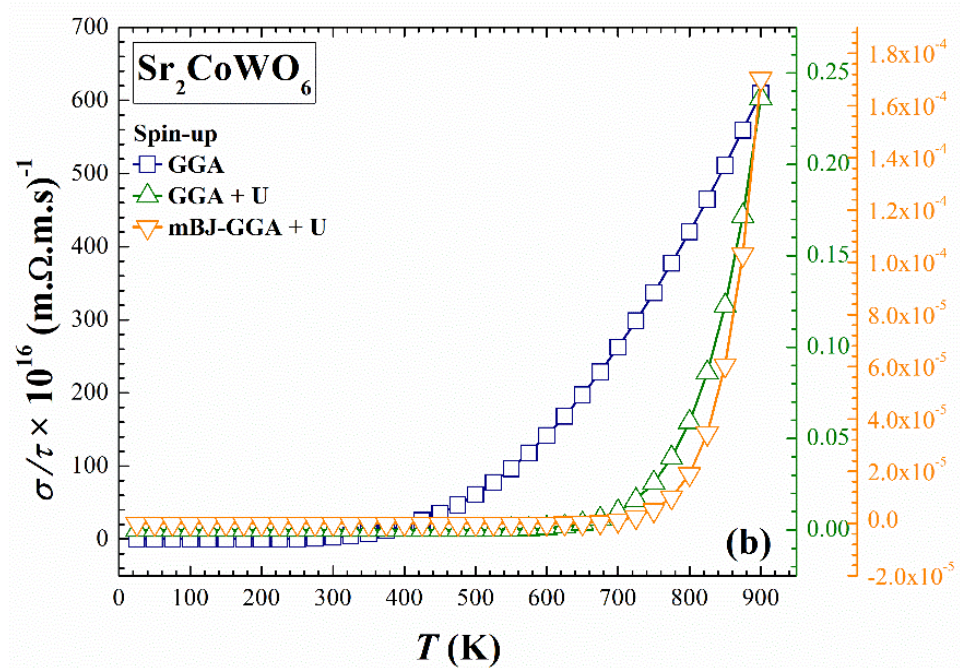
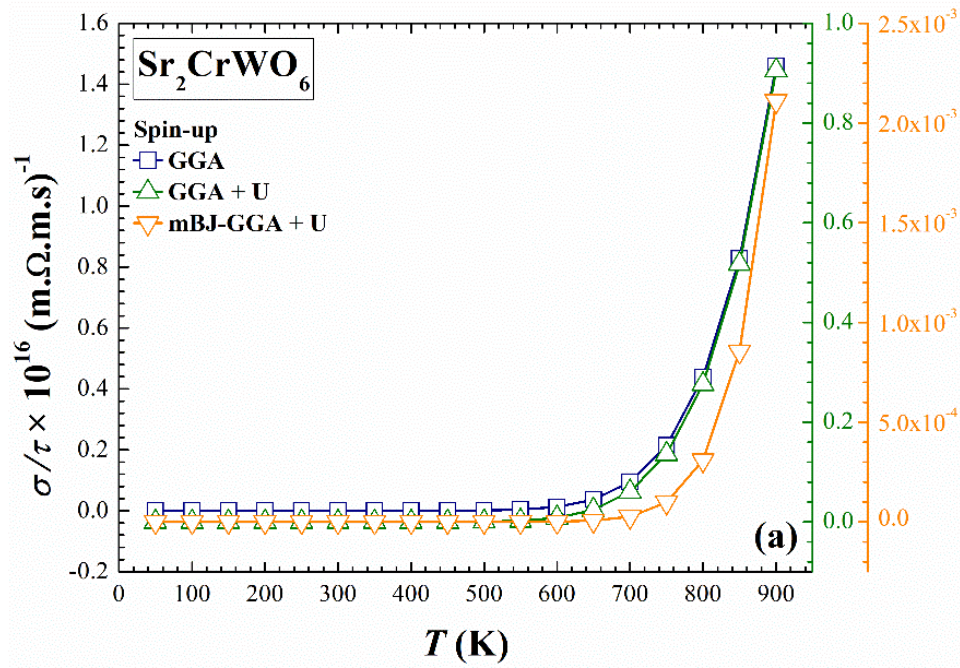
Fig. IV.16: Variation du coefficient Seebeck S en fonction de la température pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6 , calculée par GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U .

VIII.2 La conductivité électrique

La conductivité électrique σ , inverse de la résistivité, mesure la facilité de transport des charges et augmente avec la température due à une mobilité accrue des électrons [154]. Dans les matériaux thermoélectriques, une σ élevée minimise les pertes Joule et optimise les performances en dispositifs électroniques.

La Figure IV.17 présente σ/τ pour les composés sur 50–900 K. Une augmentation non linéaire est observée, confirmant leur nature semi-conductrice, avec mBJ-GGA + U prédisant les valeurs les plus basses grâce à une meilleure modélisation des corrélations électroniques. À 900 K, les maxima via

mBJ-GGA + U atteignent $2.08 \times 10^{13} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Sr_2CrWO_6), $8.9 \times 10^{13} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Sr_2FeWO_6) et $0.16 \times 10^{13} \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Sr_2CoWO_6). L'accélération au-delà de 700 K reflète l'activation thermique des porteurs. Sr_2FeWO_6 se distingue par sa conductivité supérieure, attribuable à la configuration $3d^6 4s^2$ du fer favorisant un recouvrement orbital étendu et une hybridation efficace avec les états O-2p, le positionnant comme candidat idéal pour la récupération d'énergie à haute température. Des optimisations par dopage ou ingénierie des défauts pourraient amplifier ces propriétés.



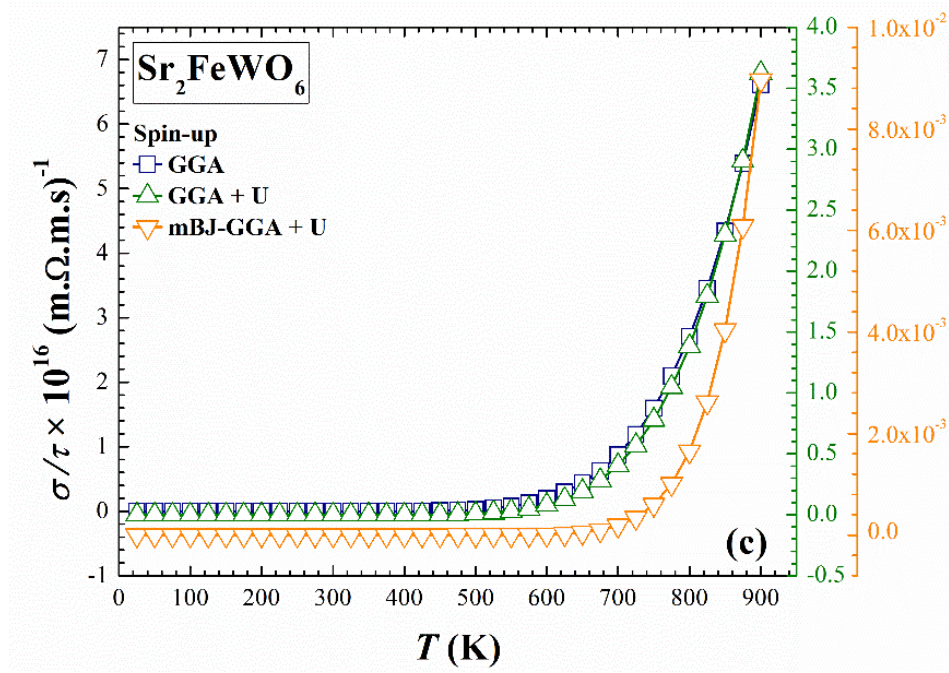


Fig. IV.17: Variation de la conductivité électrique par temps de relaxation σ/τ en fonction de la température pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6 , calculée par GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U .

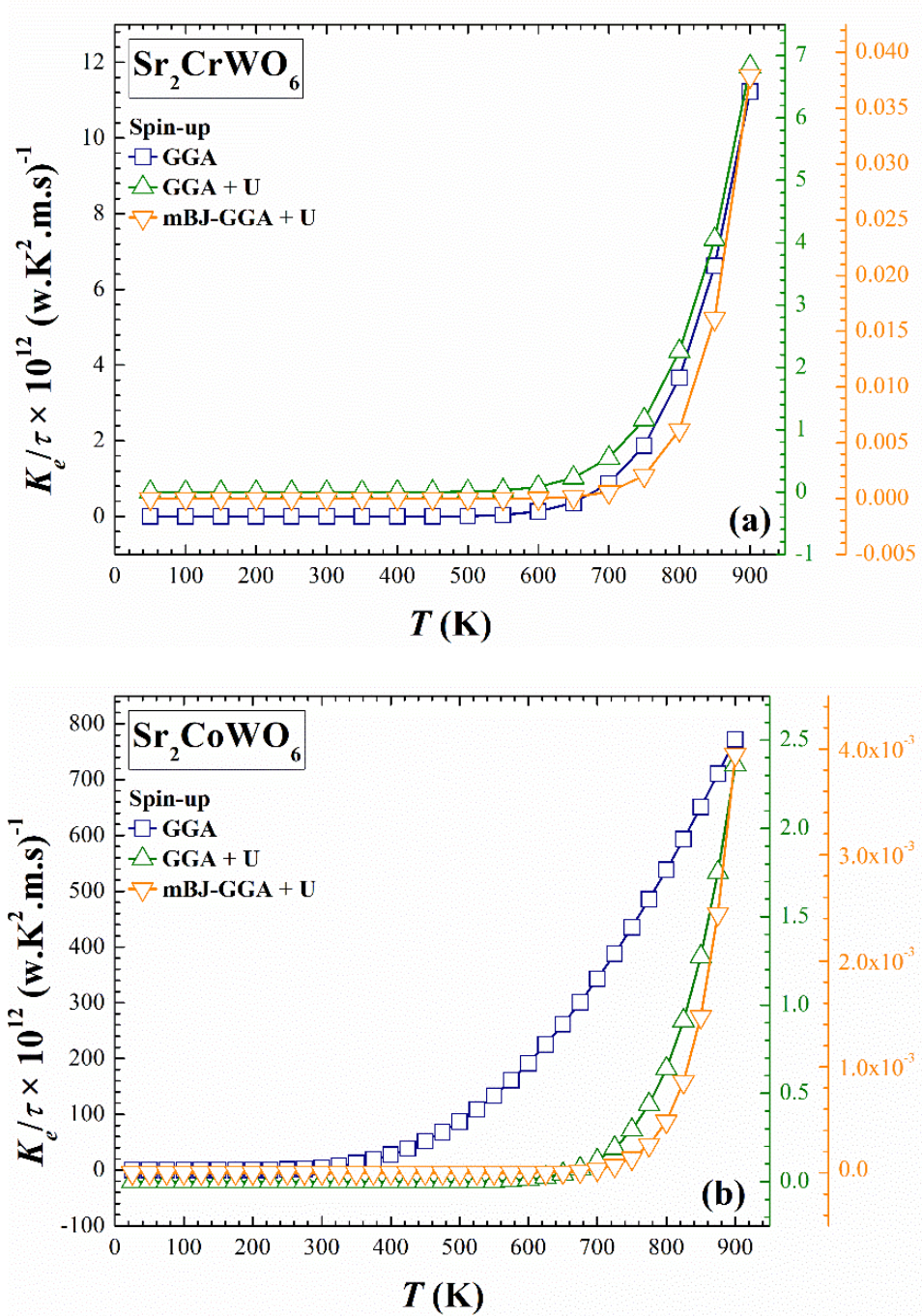
VIII.3 La conductivité thermique électronique

La conductivité thermique K mesure le transfert de chaleur au sein d'un matériau, résultant de deux contributions principales : la composante électronique K_e , associée au transport par les porteurs de charge, et la composante phononique K_l , liée aux vibrations du réseau cristallin ($K = K_e + K_l$). Cette étude se concentre sur K_e , tandis que K_l est évaluée via la relation de Slack [155] : $\kappa_l = A \cdot \frac{\bar{M} \theta_D^3 \delta}{\gamma^2 n^3 T}$, où A est une constante dimensionnelle (typiquement $\sim 3 \times 10^{-8}$), θ_D la température de Debye (en K), $\bar{M}$ la masse molaire moyenne par atome (en kg), δ le volume par atome, γ le coefficient de Grüneisen, n le nombre d'atomes par maille unitaire et T la température (en K).

La Figure IV.18 illustre l'évolution de K_e/τ en fonction de la température, révélant un profil similaire à celui de σ/τ , en accord avec la loi de Wiedemann-Franz [156, 157] : $\frac{K_e}{\sigma} = L T$ (où L est la constante de Lorenz). K_e s'avère négligeable aux basses températures (< 350 K pour Sr_2CrWO_6 et Sr_2FeWO_6 ; < 400 K pour Sr_2CoWO_6), confirmant l'état isolant théoriquement prédit par la suppression des porteurs mobiles. Au-delà de ces seuils, K_e augmente de manière quasi linéaire, atteignant à 900 K, pour $\tau = 0.8 \times 10^{-14}$ s [150] et via mBJ-GGA + U (la plus fiable physiquement) : 3.78×10^{10} W/m·K (Sr_2CrWO_6), 1.27×10^{11} W/m·K (Sr_2FeWO_6) et 3.9×10^9 W/m·K (Sr_2CoWO_6). Ces disparités mettent en évidence l'impact de la configuration électronique locale, notamment le remplissage des

orbitales 3d, sur les mécanismes de transport thermique. La faible K_e de Sr_2CoWO_6 représente un atout pour les applications thermoélectriques, en minimisant les pertes thermiques.

En raison des limitations du code BoltzTraP, qui ne permet pas un calcul direct de la contribution vibrationnelle, K_l a été dérivée analytiquement à partir de la relation de Slack [155], intégrant les paramètres microscopiques fondamentaux du matériau.



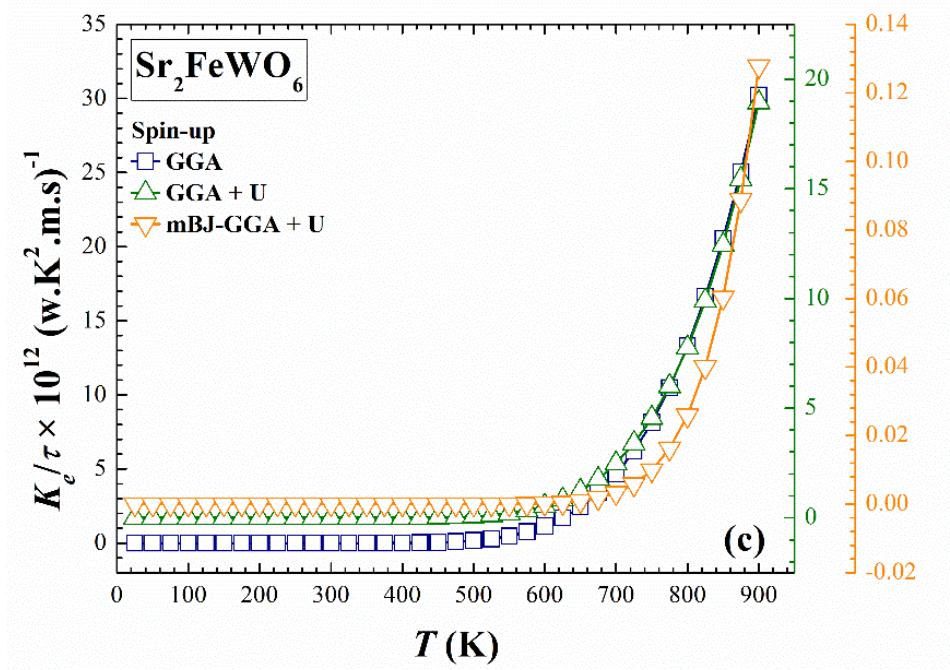


Fig. IV.18: Variation de la conductivité thermique par temps de relaxation κ_e / τ en fonction de la température pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6 , calculée par GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U .

La Figure IV.19 illustre les variations de la conductivité thermique du réseau K_l pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 en fonction de la température, calculées via l'approximation GGA. Une décroissance est observée avec l'élévation de T , attribuable à des phénomènes quantiques tels que l'expansion thermique, qui affaiblit les liaisons atomiques et réduit les vitesses de groupe des phonons, ainsi qu'à l'intensification des interactions phonon-phonon, qui diminue leurs parcours moyens libres. K_l reste systématiquement inférieure à K_e sur l'ensemble de la plage thermique analysée, une caractéristique courante des doubles pérovskites comme Sr_2CaWO_6 et Sr_2MgWO_6 [158], liée à leurs particularités cristallographiques.

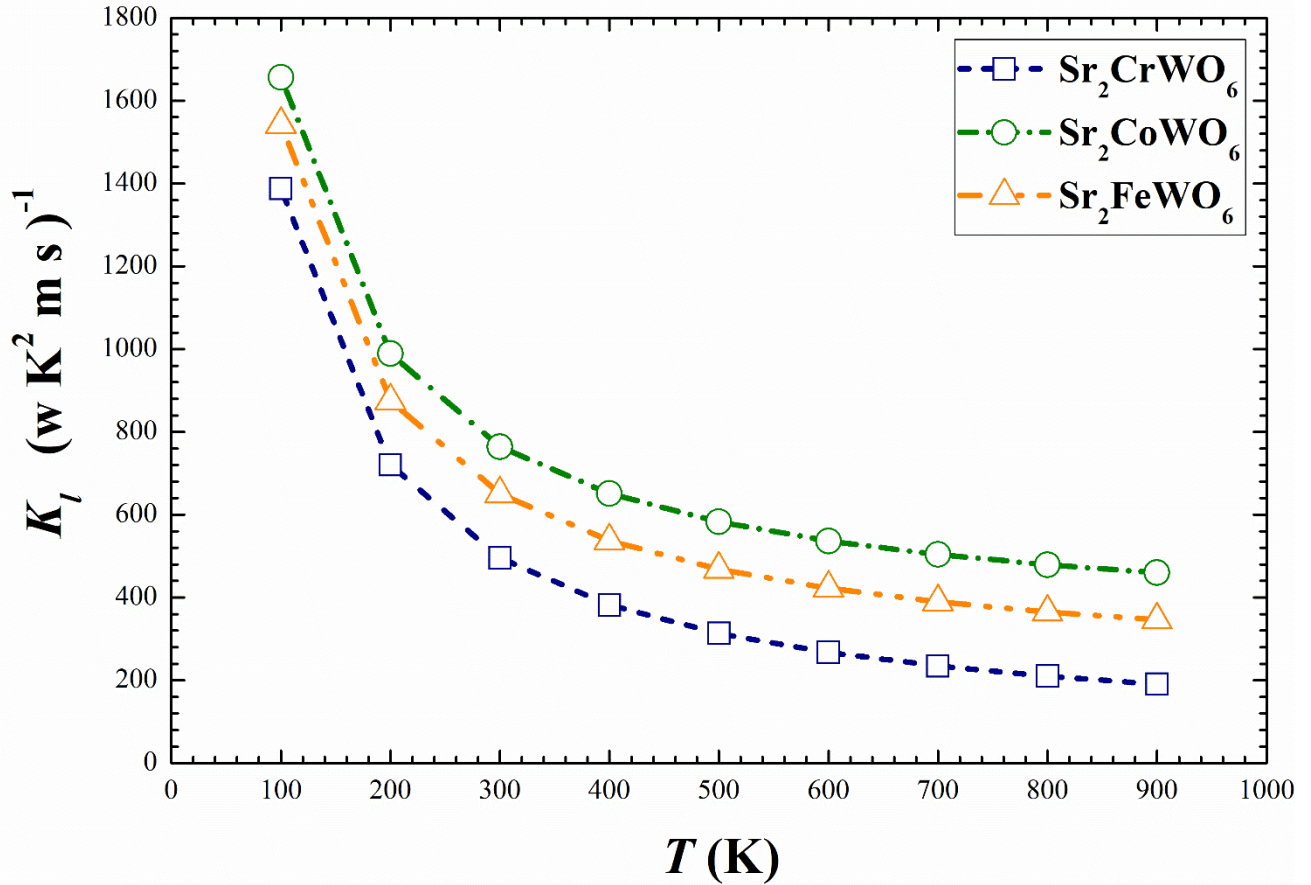
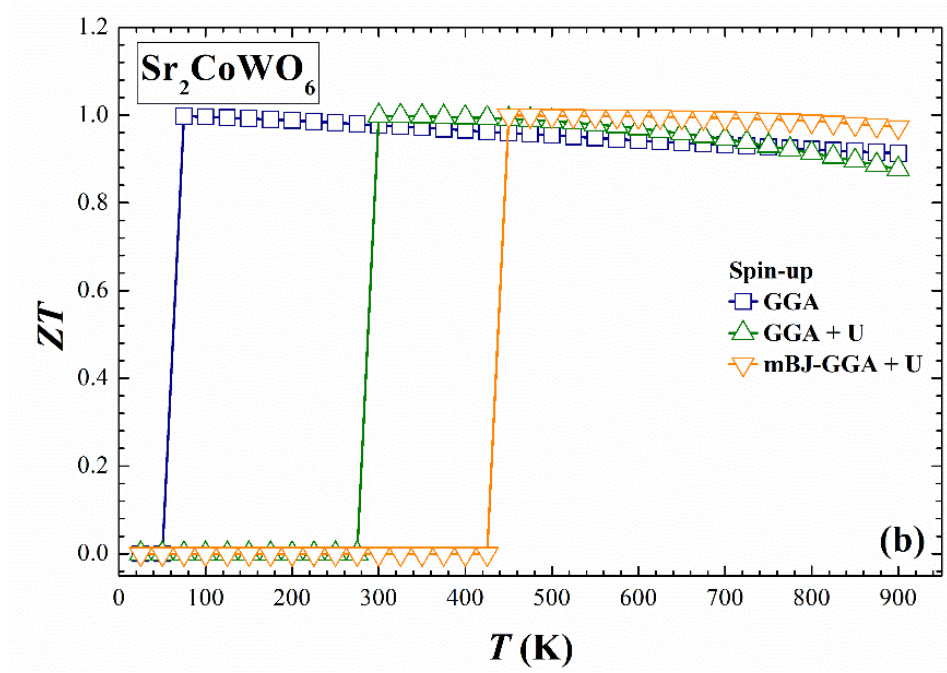
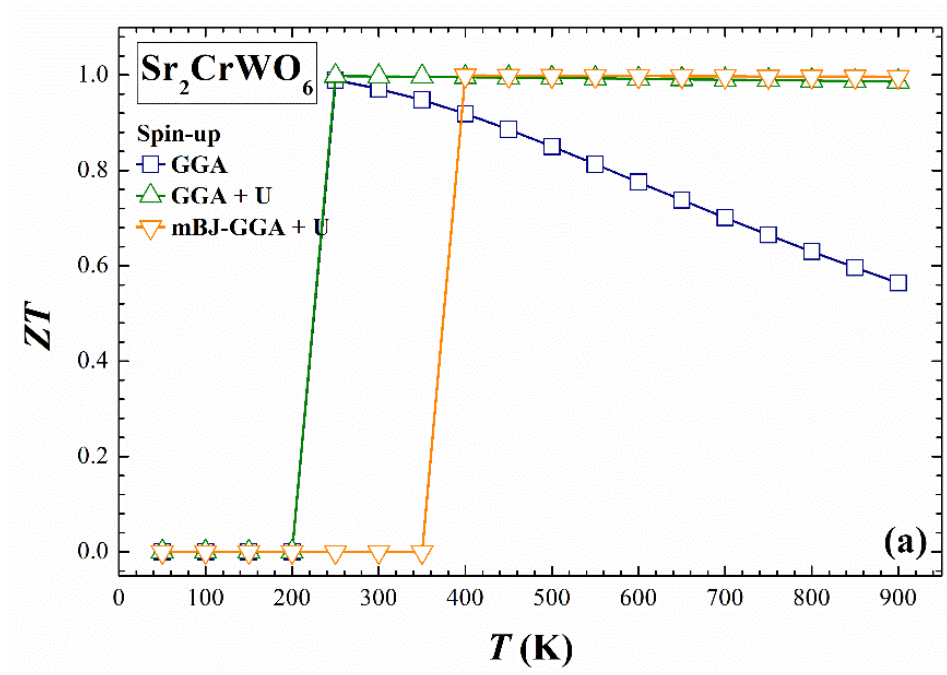


Fig. IV.19: Variation de la conductivité thermique du réseau (κ_l) en fonction de la température pour les composés Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 , calculée à l'aide de l'approximation GGA.

IV.7.4 Le facteur de mérite ZT

Le facteur de mérite $ZT = S^2 T \frac{\sigma}{K}$ [159, 160] quantifie l'efficacité thermoélectrique. La Figure IV.20 montre ZT proche de 1 sur une large plage de températures moyennes à élevées (350–450 K et au-delà) dans l'approximation de mBJ(GGA+U), avec un impact minimal de K_l .

Pour Sr_2CrWO_6 , $ZT \approx 1$ à 200 K (GGA et GGA + U) et 350 K (mBJ-GGA + U), suivi d'une décroissance. Sr_2CoWO_6 atteint $ZT \approx 1$ dès 50 K (GGA), mais à 275 K (GGA + U) et 425 K (mBJ-GGA + U), élargissant sa plage utile. Sr_2FeWO_6 maintient $ZT \approx 1$ autour de 300 K dans toutes les approximations, idéal pour des applications à température ambiante.



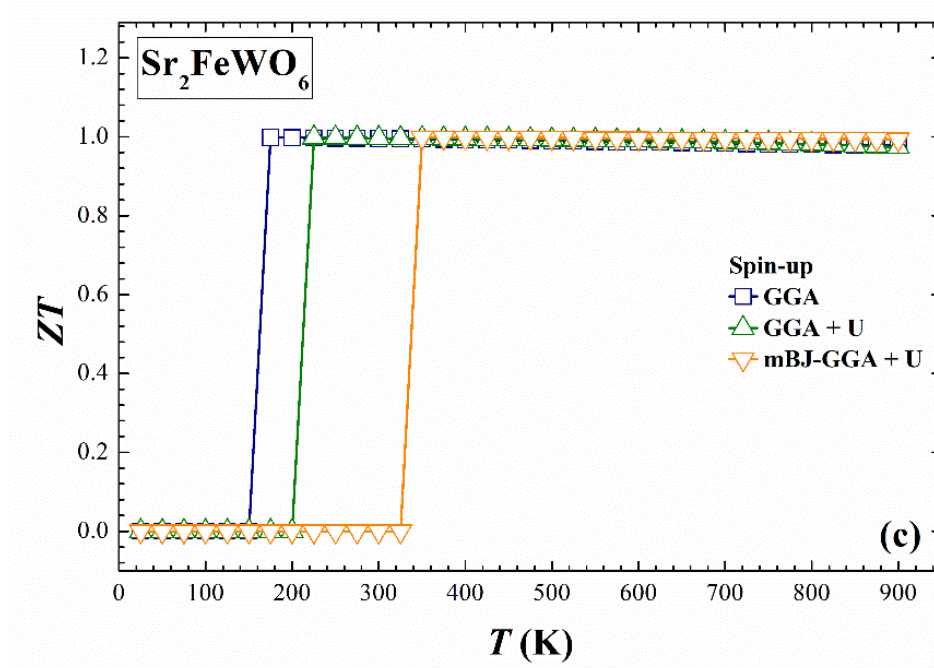


Fig. IV.20 : Variation du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6 , calculée par GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U .

Ces composés Sr_2TMWO_6 exhibent un potentiel thermoélectrique remarquable sur une gamme étendue de températures, surpassant de nombreuses pérovskites comme $\text{Rb}_2\text{AgBiBr}_6$ [161] ou $\text{Ba}_2\text{DyTaO}_6$ [162], limitées à des pics spécifiques. Sr_2FeWO_6 se distingue par sa conductivité élevée et ZT optimal dès 300 K, le rendant prioritaire pour la génération d'électricité à partir de chaleur résiduelle, les capteurs thermiques et les systèmes de récupération énergétique.

IX Les propriétés thermodynamiques

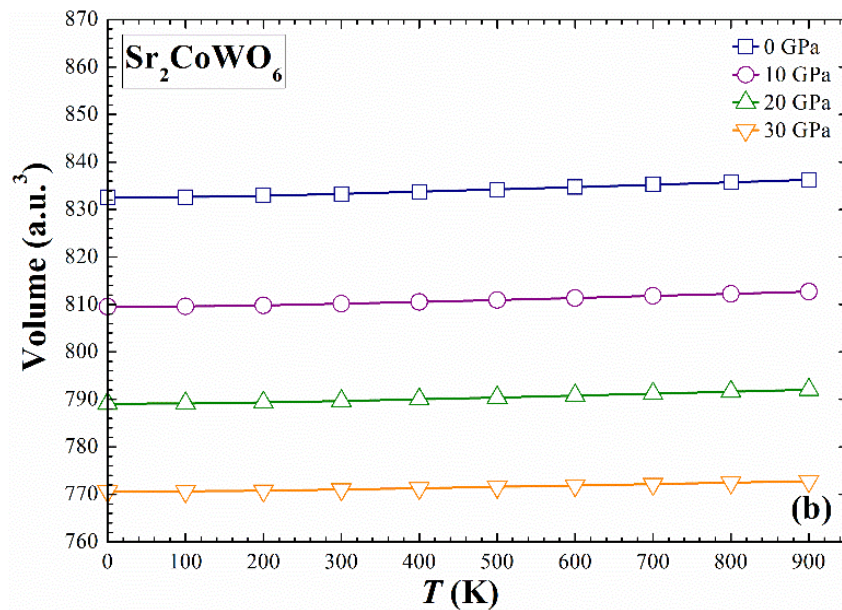
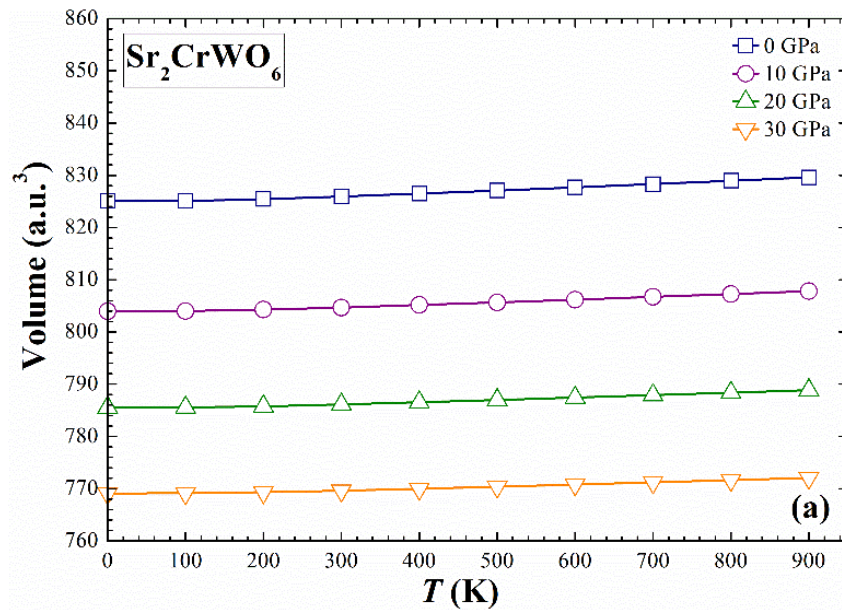
Dans cette section, nous examinons le comportement thermodynamique des composés Sr_2MTWO_6 (MT = Cr, Fe, Co) sous variations de température (0 – 900 K) et de pression (0 – 20 GPa), en nous concentrant sur des paramètres clés tels que la capacité calorifique à volume constant (C_V), la température de Debye (θ_D) et les variations volumétriques (V). Ces calculs reposent sur l'approximation quasi-harmonique (QHA) [163], implémentée via le code Gibbs2 [164], et s'appuient sur l'équation fondamentale [165, 166] :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta(V), T] \quad (21)$$

où $E(V)$ désigne l'énergie totale, PV la contribution hydrostatique, $\theta(V)$ la température de Debye et A_{vib} l'énergie vibratoire.

IX.1 L'impact de la pression et de la température sur le volume

La Figure IV.21 illustre les variations du volume de la maille élémentaire en fonction de la température et de la pression pour les trois composés. Une expansion progressive est observée avec l'élévation de la température sur la plage 0–900 K, tandis qu'une contraction marquée survient sous pression croissante. À 300 K et 0 GPa, les volumes initiaux sont de 834 (a.u.)³ pour Sr₂CrWO₆, 845 (a.u.)³ pour Sr₂CoWO₆ et 826 (a.u.)³ pour Sr₂FeWO₆. À 20 GPa et même température, ces valeurs diminuent respectivement à 770, 771 et 786 (a.u.)³. Ces résultats à 300 K et 0 GPa concordent étroitement avec ceux issus de l'équation d'état de Birch-Murnaghan, confirmant la robustesse de notre méthodologie.



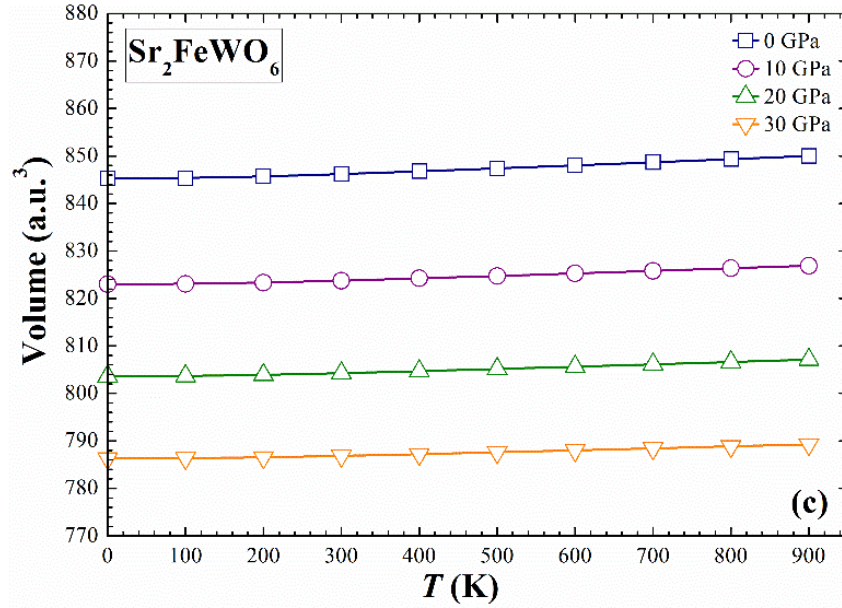
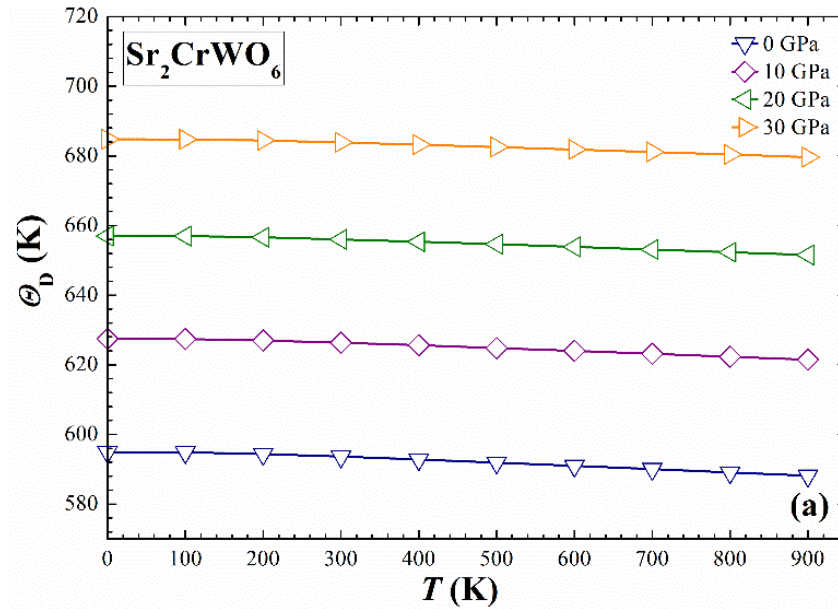


Fig. IV.21: Variation du volume en fonction de la température et de la pression pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6 .

IX.2 La variation de la température de Debye

La température de Debye (θ_D), seuil d'excitation des modes vibrationnels dominants dans le cristal, marque la transition entre régimes de capacité thermique. La Figure IV.22 présente son évolution sous effets conjugués de la pression et de la température.



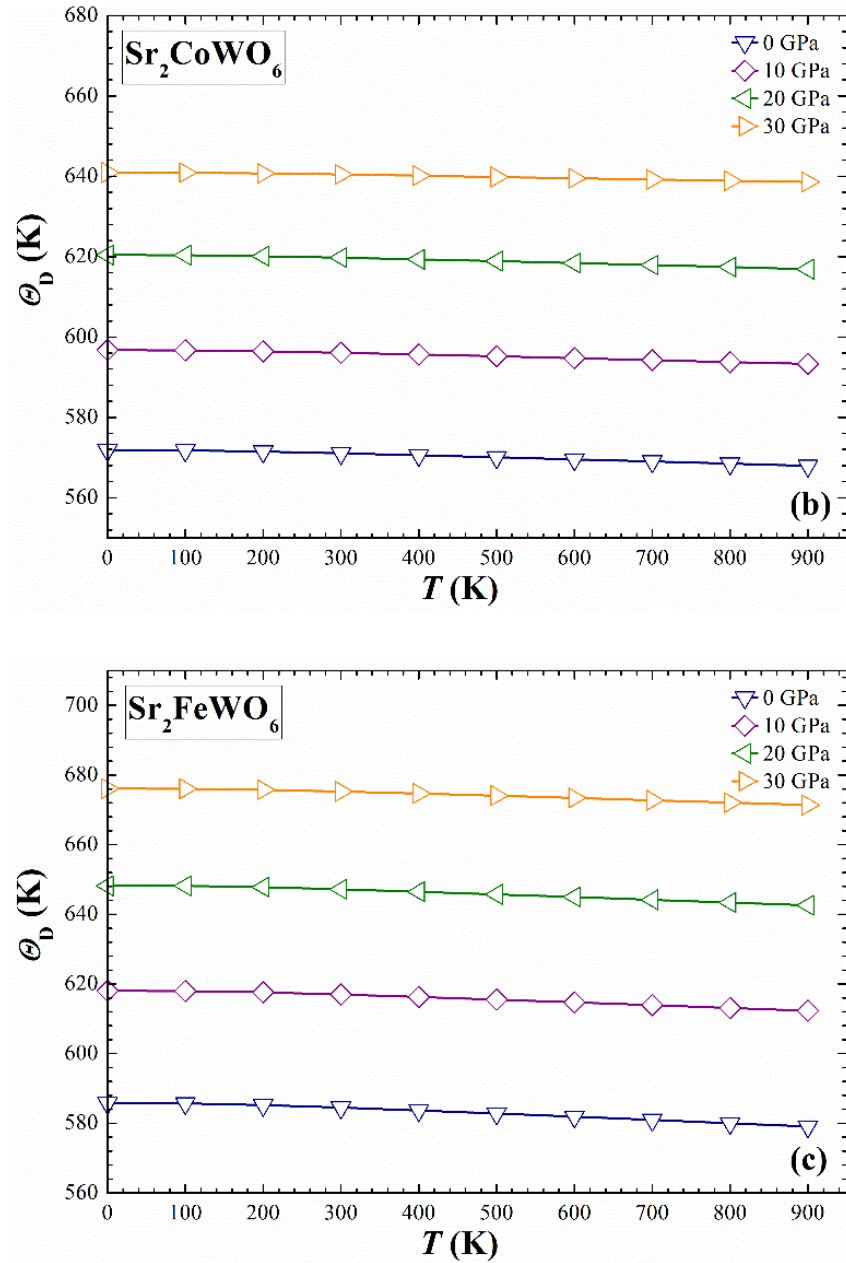
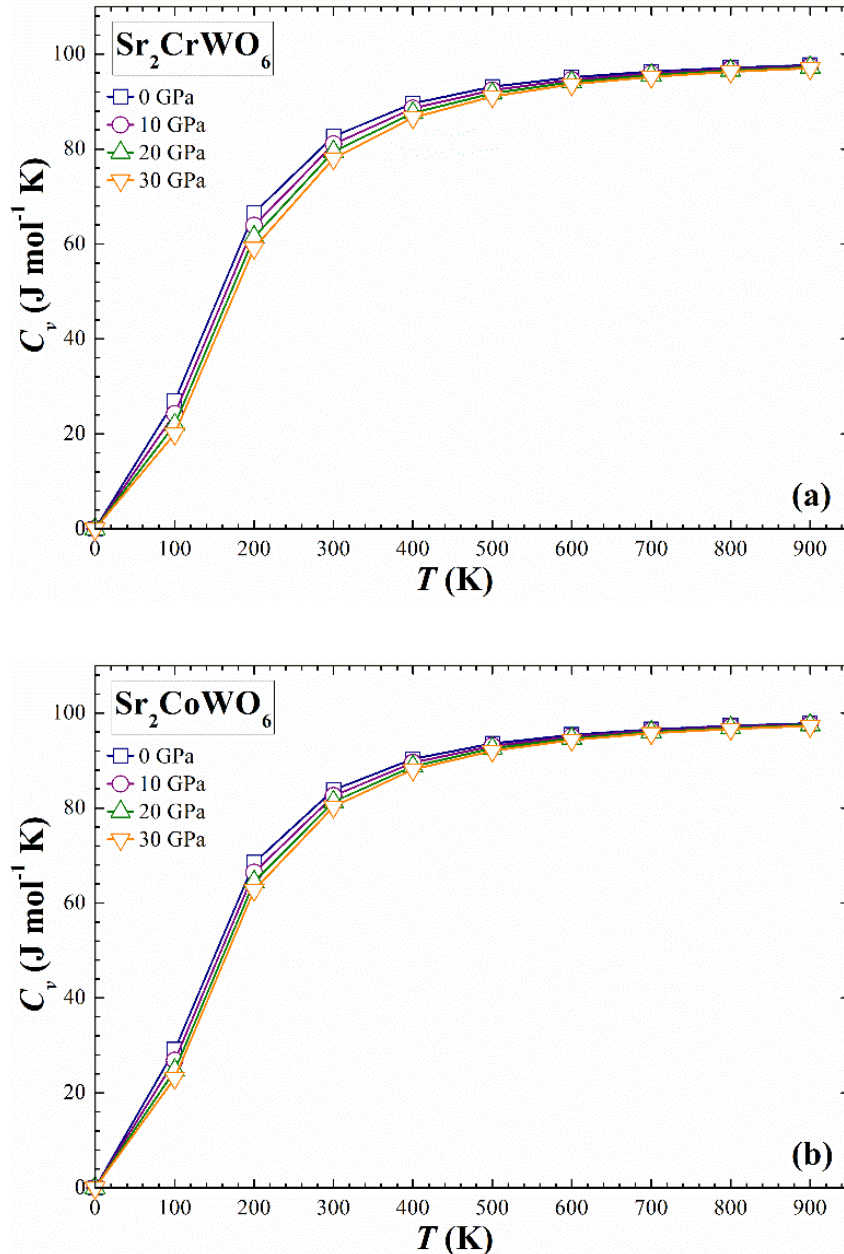


Fig. IV.22: Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température et de la pression pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6 .

À pression constante, θ_D diminue progressivement avec l'élévation de la température, tandis qu'elle augmente significativement sous pression accrue. À 300 K et 0 GPa, les valeurs sont de 594 K pour Sr_2CrWO_6 , 571 K pour Sr_2CoWO_6 et 585 K pour Sr_2FeWO_6 ; à 20 GPa et même température, elles atteignent respectivement 640 K, 684 K et 674 K. Ce comportement antithétique souligne les interactions complexes entre sollicitations thermiques et mécaniques régissant la dynamique du réseau cristallin.

IX.3 La capacité calorifique à volume constant (C_v)

La Figure IV.23 dépeint l'évolution de la capacité calorifique à volume constant (C_v) en fonction de la température et de la pression pour les trois composés. Une augmentation prononcée est notée entre 0 et 400 K, reflétant l'excitation progressive des modes vibrationnels. Au-delà, C_v croît plus modérément avant de saturer autour de $97 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, conforme à la limite classique de l'équipartition d'énergie et indépendante de la pression (0–20 GPa) [167].



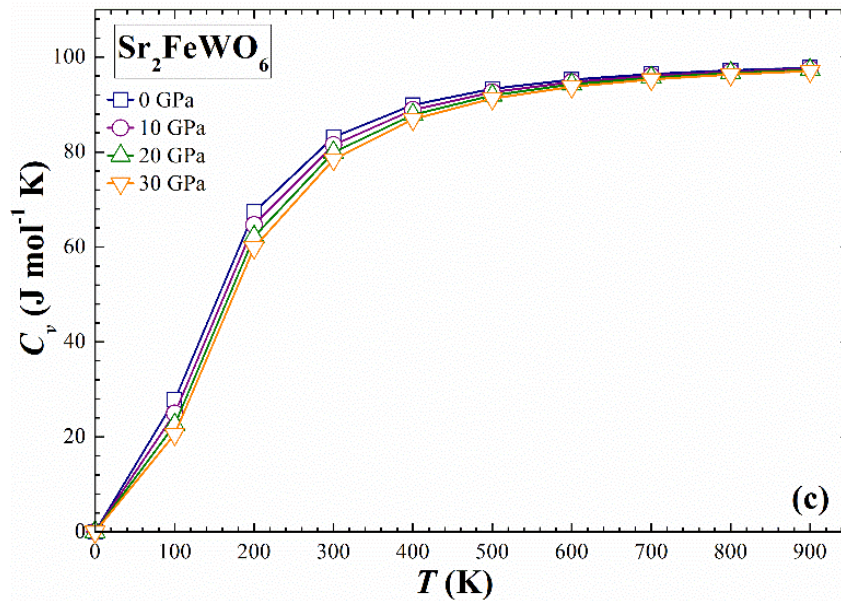


Fig. IV.23: Variation de la capacité calorifique à volume constant (C_v) en fonction de la température et de la pression pour les composés (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2CoWO_6 et (c) Sr_2FeWO_6 .

Cette réponse homogène, typique des solides inorganiques cristallins stables [120], indique une domination des vibrations du réseau sur les contributions électroniques, avec des profils similaires entre composés suggérant une gouvernance phononique du stockage thermique.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a consisté en une étude théorique détaillée des propriétés structurales, élastiques, dynamiques, thermodynamiques, électroniques, magnétiques, optiques et thermoélectriques des pérovskites doubles Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 et Sr_2CoWO_6 . Ces investigations, motivées par le potentiel de ces matériaux dans des domaines émergents comme la spintronique, l'optoélectronique et la thermoélectricité, ont été menées à l'aide de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k, en intégrant diverses approximations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), notamment GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U pour mieux capturer les effets de corrélation électronique.

Les résultats structuraux confirment que ces composés adoptent une phase cubique stable au sein du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, avec des paramètres de maille optimisés et des énergies de formation et de cohésion indiquant une forte stabilité thermodynamique. La stabilité mécanique est attestée par les constantes élastiques C_{ij} positives, respectant les critères de Born, tandis que l'absence de fréquences phononiques imaginaires dans les spectres de dispersion valide leur stabilité dynamique, sans instabilités potentielles.

L'intégration du paramètre Hubbard U a permis d'affiner la description des corrélations électroniques fortes, particulièrement pour les atomes de transition (Cr, Fe, Co). Une optimisation systématique de U a révélé des valeurs optimales – 3 eV pour Fe et 5 eV pour Co – maximisant les gaps électroniques (jusqu'à des comportements demi-métalliques) et les moments magnétiques, avec une phase ferromagnétique (FM) comme état fondamental le plus stable. Les densités d'états (DOS) et structures de bandes soulignent un caractère magnétique prononcé, dominé par les orbitales 3d des métaux de transition.

Sur le plan optique, les fonctions diélectriques, coefficients d'absorption et réflectivités calculés indiquent un fort potentiel pour des applications en UV et visible, avec des valeurs statiques élevées et une absorption marquée dans ces régions spectrales.

Les propriétés thermoélectriques, évaluées via le coefficient de Seebeck, les conductivités électrique et thermique, ainsi que le facteur de mérite ZT (proche de 1 sur une large plage de températures, notamment autour de 300 K pour Sr_2FeWO_6), positionnent ces matériaux comme candidats idéaux pour la conversion d'énergie thermique en électrique, particulièrement dans la récupération de chaleur perdue.

Enfin, les analyses thermodynamiques sous pression et température révèlent une robustesse du volume, une température de Debye élevée et une capacité calorifique suivant la loi de Dulong-Petit à hautes températures.

Ces findings positionnent ces matériaux comme candidats prometteurs pour des dispositifs spintroniques (capteurs magnétiques, mémoires MRAM), thermoélectriques (générateurs d'énergie renouvelable) et optoélectroniques (cellules solaires, photodétecteurs).

Les perspectives futures incluent des études sur le dopage ou les substitutions atomiques pour optimiser les performances. Cette recherche enrichit les connaissances sur les pérovskites doubles à base de tungstène, ouvrant la voie à des innovations technologiques durables face aux défis énergétiques actuels.

Références

- [1] A. D. A. Bin Abu Sofian, H. R. Lim, H. Siti Halimatul Munawaroh, Z. Ma, K. W. Chew, and P. L. Show, "Machine learning and the renewable energy revolution: Exploring solar and wind energy solutions for a sustainable future including innovations in energy storage," *Sustainable Development*, 2024.
- [2] Z. Q. S. Nwokediegwu, K. I. Ibekwe, V. I. Ilojiana, E. A. Etukudoh, and O. B. Ayorinde, "Renewable energy technologies in engineering: A review of current developments and future prospects," *Engineering Science & Technology Journal*, vol. 5, no. 2, pp. 367-384, 2024.
- [3] A. Sharma, S. Masoumi, D. Gedefaw, S. O'Shaughnessy, D. Baran, and A. Pakdel, "Flexible solar and thermal energy conversion devices: Organic photovoltaics (OPVs), organic thermoelectric generators (OTEGs) and hybrid PV-TEG systems," *Applied Materials Today*, vol. 29, p. 101614, 2022.
- [4] S. Wang *et al.*, "Efficient thermoelectric properties and high UV absorption of stable zinc-doped all-inorganic perovskite for BIPV applications in multiple scenarios," *Solar Energy*, vol. 267, p. 112240, 2024.
- [5] C. Liu, F. Li, L. P. Ma, and H. M. Cheng, "Advanced materials for energy storage," *Advanced materials*, vol. 22, no. 8, pp. E28-E62, 2010.
- [6] T. M. Gür, "Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage," *Energy & Environmental Science*, vol. 11, no. 10, pp. 2696-2767, 2018.
- [7] E. Pomerantseva, F. Bonaccorso, X. Feng, Y. Cui, and Y. Gogotsi, "Energy storage: The future enabled by nanomaterials," *Science*, vol. 366, no. 6468, p. eaan8285, 2019.
- [8] Y. B. Idriss *et al.*, "Hubbard's parameter influence on Ba₂GdReO₆ properties, a promising ferromagnetic double Perovskite oxide for thermoelectric applications," *Revista Mexicana de Física*, vol. 69, no. 5 Sep-Oct, pp. 051006 1–11-051006 1–11, 2023.
- [9] T. Lantiri *et al.*, "Ab initio exploration of A₂AlAgCl₆ (A= Rb, Cs): unveiling potentials for UV optoelectronic applications," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 30, no. 6, p. 195, 2024.
- [10] A. Harbi and M. Moutaabbid, "First-principles investigation of structural, elastic, thermoelectric, electronic, and optical properties of ordered double perovskite Ba₂MWO₆ (M= Mg, Zn, and Cd)," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 35, no. 11, pp. 3447-3456, 2022.

- [11] M. Houari *et al.*, "Structural, electronic and optical properties of cubic fluoroelpasolite Cs₂NaYF₆ by density functional theory," *Chinese journal of physics*, vol. 56, no. 4, pp. 1756-1763, 2018.
- [12] S. Haid, W. Benstaali, A. Abbad, B. Bouadjemi, S. Bentata, and Z. Aziz, "Thermoelectric, structural, optoelectronic and magnetic properties of double perovskite Sr₂CrTaO₆: first principle study," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 245, pp. 68-74, 2019.
- [13] A. M. Mebed, S. Al-Qaisi, and M. A. Ali, "Study of optoelectronic and thermoelectric properties of double perovskites Rb₂AgBiX₆ (X= Br, I): by DFT approach," *The European Physical Journal Plus*, vol. 137, no. 8, pp. 1-8, 2022.
- [14] M. Ullah, S. A. Khan, G. Murtaza, R. Khenata, N. Ullah, and S. B. Omran, "Electronic, thermoelectric and magnetic properties of La₂NiMnO₆ and La₂CoMnO₆," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 377, pp. 197-203, 2015.
- [15] S. Haid *et al.*, "Magnetic, Optoelectronic, and Thermodynamic Properties of Sr₂CrXO₆ (X= La and Y): Half-Metallic and Ferromagnetic Behavior," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 31, pp. 3965-3979, 2018.
- [16] A. Guesmia *et al.*, "Exploring optical behaviour based tantalum suggested Ba₂BTaO₆ (B= Gd and Yb) double perovskites for advanced photonics and optoelectronic devices," *Indian Journal of Physics*, pp. 1-15, 2024.
- [17] M. Amin *et al.*, "Role of 4d electrons in room temperature ferromagnetism, and thermoelectric properties of Sr₂CrXO₆ (X= Nb, Mo) for spintronic applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 312, p. 128643, 2024.
- [18] P. Mondal, N. A. Shahed, S. Khanom, M. K. Hossain, and F. Ahmed, "Effect of oxygen defects in tuning the half-metallic and optical nature of Sr₂CoXO₆ (X= Mo & W): A first-principles study," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 277, p. 125429, 2022.
- [19] J. Philipp *et al.*, "Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A₂CrWO₆ (A= Sr, Ba, and Ca)," *Physical Review B*, vol. 68, no. 14, p. 144431, 2003.
- [20] P. Sanyal, A. Halder, L. Si, M. Wallerberger, K. Held, and T. Saha-Dasgupta, "Magnetism in Sr₂CrMoO₆: A combined ab initio and model study," *Physical review B*, vol. 94, no. 3, 2016.
- [21] B. Manoun, J. M. Igartua, P. Lazor, and A. Ezzahi, "High temperature induced phase transitions in Sr₂ZnWO₆ and Sr₂CoWO₆ double perovskite oxides: Raman spectroscopy as a tool," *Journal of Molecular Structure*, 2012.

- [22] M. M. Hasan, M. Khan, M. Afsuddin, and M. L. Ali, "Pressure-driven perfection: Advancing lead-free halide perovskites $\text{Rb}_2\text{AgBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) for optoelectronic applications," *Heliyon*, vol. 10, no. 20, 2024.
- [23] M. Lv, S. Ni, Z. Wang, T. Cao, and X. Xu, "Cation ordering/disordering effects upon photocatalytic activity of CrNbO_4 , CrTaO_4 , $\text{Sr}_2\text{CrNbO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 3, pp. 1550-1558, 2016.
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. B864-B871, 1964.
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, vol. 60, no. 1, 2001.
- [26] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method," *Physical Review B*, vol. 64, no. 19, p. 195134, 2001.
- [27] P. Blaha et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018.
- [28] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 7, pp. 1396-1396, 1997.
- [30] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [31] R. G. Parr and R. G. P. W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, USA, 1989.
- [32] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, no. 5, pp. 1253-1266, 1999.
- [33] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457-484, 1927.
- [34] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, vol. 24, pp. 89-110: Cambridge Univ Press.
- [35] V. Fock, "Self consistent field (mit Austausch für Natrium)," *Zeitschrift für Physik*, vol. 62, no. 11-12, pp. 795-805, 1930.

- [36] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, no. 1-2, pp. 126-148, 1930.
- [37] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, no. 05, pp. 542-548, 1927.
- [38] E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente," *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, no. 1-2, pp. 73-79, 1928.
- [39] M. Levy, "Electron densities in search of Hamiltonians," *Physical Review A*, vol. 26, no. 3, p. 1200, 1982.
- [40] L. J. Sham and W. Kohn, "One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas," *Physical Review*, vol. 145, no. 2, pp. 561-567, 1966.
- [41] P. A. Dirac, "Quantum mechanics of many-electron systems," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1929, vol. 123, pp. 714-733: The Royal Society.
- [42] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 7, pp. 566-569, 1980.
- [43] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, no. 23, pp. 13244-13249, 1992.
- [44] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical Review A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098-3100, 1988.
- [45] D. C. Langreth and M. J. Mehl, "Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties," *Physical Review B*, vol. 28, no. 4, pp. 1809-1834, 1983.
- [46] B. Hammer, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, "Role of nonlocal exchange correlation in activated adsorption," *Physical Review Letters*, vol. 70, no. 25, pp. 3971-3974, 1993.
- [47] J. Perdew, "Electronic Structure of Solids' 91 ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C 1992," *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1991.
- [48] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 33, no. 12, pp. 8800-8802, 1986.
- [49] J. P. Perdew *et al.*, "Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 48, no. 7, pp. 4978-4978, 1993.

- [50] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868, 1996.
- [51] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Physical Review B*, vol. 54, no. 23, pp. 16533-16539, 1996.
- [52] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. Humphreys, and A. P. Sutton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study," *Physical Review B*, vol. 57, no. 3, p. 1505, 1998.
- [53] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, "Density-functional theory and NiO photoemission spectra," *Physical Review B*, vol. 48, no. 23, pp. 16929-16934, 1993.
- [54] M. T. Czyżyk and G. A. Sawatzky, "Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La₂CuO₄ and LaCuO₃," *Physical Review B*, vol. 49, no. 20, pp. 14211-14228, 1994.
- [55] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, and A. I. Lichtenstein, "Correlated metals and the LDA+U method," *Physical Review B*, vol. 67, no. 15, p. 153106, 2003.
- [56] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I," *Physical Review B*, vol. 44, no. 3, pp. 943-954, 1991.
- [57] P. Novák, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha, and K. Schwarz, "Electronic structure of the mixed valence system YM₂BaNiO₅ (M=Ca, Sr)," *Physical Review B*, vol. 63, no. 23, p. 235114, 2001.
- [58] U. Von Barth and L. Hedin, "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, no. 13, p. 1629, 1972.
- [59] E. L. Shirley and R. M. Martin, "GW quasiparticle calculations in atoms," *Physical Review B*, vol. 47, no. 23, p. 15404, 1993.
- [60] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. Springer, 2005.
- [61] J. C. Phillips, "Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential," *Physical Review*, vol. 112, no. 3, p. 685, 1958.
- [62] F. Bloch, "Quantum mechanics of electrons in crystal lattices," *Z. Phys*, vol. 52, pp. 555-600, 1928.
- [63] J. C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids: symmetry and energy bands in crystals*. McGraw-Hill, 1965.

-
- [64] J. Slater, "Suggestions from Solid-State Theory Regarding Molecular Calculations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, no. 10, pp. S228-S228, 1965.
- [65] J. Slater, "Space Groups and Wave-Function Symmetry in Crystals," *Reviews of Modern Physics*, vol. 37, no. 1, p. 68, 1965.
- [66] J. M. Wills and B. R. Cooper, "Synthesis of band and model Hamiltonian theory for hybridizing cerium systems," *Physical Review B*, vol. 36, no. 7, p. 3809, 1987.
- [67] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, no. 8, pp. 3060-3083, 1975.
- [68] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, no. 10, p. 846, 1937.
- [69] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [70] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule," *Physical Review B*, vol. 24, no. 2, pp. 864-875, 1981.
- [71] N. Ashcroft, "ND Mermin Solid state physics," *Saunders College, Philadelphia*, 1976.
- [72] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, no. 4, p. 1045, 1992.
- [73] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction," *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, vol. 4, no. 0, p. 41, 2002.
- [74] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, no. 10, pp. 662-665, 1979.
- [75] M. Weinert, "Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods," *Journal of Mathematical Physics*, vol. 22, no. 11, pp. 2433-2439, 1981.
- [76] J. C. Slater, "A Simplification of the Hartree-Fock Method," *Physical Review*, vol. 81, no. 3, pp. 385-390, 1951.
- [77] R. M. Dreizler and E. Engel, *Density functional theory*. Springer, 2011.
- [78] J. P. Perdew *et al.*, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, no. 11, pp. 6671-6687, 1992.

- [79] R. C. Singleton, "An algorithm for computing the mixed radix fast Fourier transform," *Audio and Electroacoustics, IEEE Transactions on*, vol. 17, no. 2, pp. 93-103, 1969.
- [80] A. McLaren, "Optimal numerical integration on a sphere," *Mathematics of Computation*, vol. 17, no. 84, pp. 361-383, 1963.
- [81] L. Mattheiss and D. Hamann, "Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W," *Physical Review B*, vol. 33, no. 2, p. 823, 1986.
- [82] E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. 46, no. 11, pp. 1002-1011, 1934.
- [83] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. 44, no. 14, pp. 7451-7454, 1991.
- [84] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, no. 14, pp. 8858-8863, 1990.
- [85] D. Singh and H. Krakauer, "*H*-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, no. 2, pp. 1441-1445, 1991.
- [86] D. J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, "Electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions," *Physical Review B*, vol. 46, no. 9, pp. 5849-5852, 1992.
- [87] T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 9, no. 4, p. 661, 1979.
- [88] J. Petrů and L. Smrčka, "Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 35, no. 1, pp. 62-71, 1985.
- [89] L. Smrčka, "Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 34, no. 7, pp. 694-704, 1984.
- [90] D. Shaughnessy, G. Evans, and M. Darby, "An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 17, no. 8, p. 1671, 1987.
- [91] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Communications*, vol. 114, no. 1, pp. 15-20, 2000.
- [92] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, no. 8, pp. 6388-6392, 1991.

- [93] K. Schwarz and P. Blaha, "Description of an LAPW DF program (WIEN95)," in *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*: Springer, 1996, pp. 139-153.
- [94] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Computational Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 259-273, 2003.
- [95] K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k," *Molecular Physics*, vol. 108, no. 21-23, pp. 3147-3166, 2010.
- [96] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, "First-principles calculation of the electric field gradient of Li₃N," *Physical Review Letters*, vol. 54, no. 11, p. 1192, 1985.
- [97] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of ⁵⁷Fe," *Physical Review Letters*, vol. 75, no. 19, pp. 3545-3548, 1995.
- [98] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*. Cornell University Press, 1960.
- [99] V. Anisimov and O. Gunnarsson, "Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals," *Physical review B*, vol. 43, no. 10, p. 7570, 1991.
- [100] J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, and J. P. Perdew, "Exact-exchange energy density in the gauge of a semilocal density-functional approximation," *Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics*, vol. 77, no. 1, p. 012509, 2008.
- [101] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009.
- [102] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188-5192, 1976.
- [103] T. Katsura and Y. Tange, "A simple derivation of the Birch–Murnaghan equations of state (EOSs) and comparison with EOSs derived from other definitions of finite strain," *Minerals*, vol. 9, no. 12, p. 745, 2019.
- [104] F. D. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, no. 9, pp. 244-247, 1944.
- [105] H.-E. M. Saad and S. Althoyaib, "Half-metallic and insulating natures in Ru-based ordered double perovskite oxides Ba₂XIIIIRuVO₆ (X= V, Cr) induced by 3d-t_{2g}n orbital filling," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 190, pp. 230-240, 2017.
- [106] S. Haid *et al.*, "Numerical Assessment of Physical Properties of Ba₂DyTaO₆ Ferroelectric Rare Earth-Based Compound and Estimation of the Curie Temperature for Energy

- Harvesting and Spintronic Applications," *Journal of Electronic Materials*, vol. 53, no. 1, pp. 75-85, 2024.
- [107] E. Whittaker and R. Muntus, "Ionic radii for use in geochemistry," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 34, no. 9, pp. 945-956, 1970.
- [108] J. Wang, J. Meng, and Z. Wu, "Theoretical insights on the electron doping and Curie temperature in La-doped Sr_2CrWO_6 ," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 32, no. 15, pp. 3313-3318, 2011.
- [109] M. Ishfaq, S. A. Aldaghfag, M. Zahid, M. Yaseen, and N. S. Awwad, "DFT investigation of optoelectronic and thermoelectric features of $\text{Ba}_2\text{Ce}(\text{Sn}, \text{Pt})\text{O}_6$ double perovskites," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 321, p. 129493, 2024.
- [110] S. A. Khandy, I. Islam, D. C. Gupta, R. Khenata, and A. Laref, "Lattice dynamics, mechanical stability and electronic structure of Fe-based Heusler semiconductors," *Scientific reports*, vol. 9, no. 1, p. 1475, 2019.
- [111] M. Nabi and D. C. Gupta, "Study of the magneto-electronic, optical, thermal and thermoelectric applications of double perovskites Ba_2MTaO_6 ($\text{M} = \text{Er}, \text{Tm}$)," *RSC advances*, vol. 9, no. 28, pp. 15852-15867, 2019.
- [112] S. A. Mir, S. Yousuf, and D. C. Gupta, "First principle study of mechanical stability, magneto-electronic and thermodynamic properties of double perovskites: A_2MgWO_6 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$)," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 250, p. 114434, 2019.
- [113] J. Zhang *et al.*, "Giant positive magnetoresistance in half-metallic double-perovskite Sr_2CrWO_6 thin films," *Science advances*, vol. 3, no. 11, p. e1701473, 2017.
- [114] H.-T. Jeng and G. Guo, "First-principles investigations of orbital magnetic moments and electronic structures of the double perovskites $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$, and Sr_2CrWO_6 ," *Physical review B*, vol. 67, no. 9, p. 094438, 2003.
- [115] A. Togo, "First-principles phonon calculations with phonopy and phono3py," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 92, no. 1, p. 012001, 2023.
- [116] E. Güler and M. Güler, "Elastic and mechanical properties of cubic diamond under pressure," *Chinese journal of physics*, vol. 53, no. 2, pp. 195-205, 2015.
- [117] Q. Dai, Q.-Q. Liang, T.-Y. Tang, H.-X. Gao, S.-Q. Wu, and Y.-L. Tang, "The structural, stability, electronic, optical and thermodynamic properties of Ba_2AsXO_6 ($\text{X} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) double perovskite oxides: A First-Principles study," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 166, p. 112591, 2024.

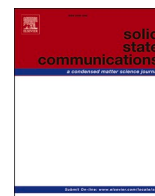
- [118] C.-S. Man and M. Huang, "A representation theorem for material tensors of weakly-textured polycrystals and its applications in elasticity," *Journal of Elasticity*, vol. 106, pp. 1-42, 2012.
- [119] A. Zitouni *et al.*, "Insight into Structural, Electronic, Magnetic, and Elastic Properties of Full-Heusler Alloys Co_2YPb (Y= Ti, V, Fe, and Mo): Ab Initio Study," *JETP Letters*, vol. 112, pp. 290-298, 2020.
- [120] S. A. Shah, M. Husain, V. Tirth, A. Azzouz-Rached, N. Rahman, and A. Khan, "First-principles calculations to investigate the structural, electronic, optical, mechanical, and thermodynamic properties of double perovskites $\text{Ba}_2\text{WB}'\text{O}_6$ ($\text{B}' = \text{Co, Fe, Mn, Ni, and Zn}$)," *Optik*, vol. 300, p. 171636, 2024.
- [121] R. Khatun *et al.*, "DFT study on the structural, mechanical, electronic, optical and thermodynamic properties of recently synthesized MAX Phase compounds A_3InC_2 ($\text{A} = \text{Zr, Hf}$) under ambient and elevated pressure," *Materials Today Communications*, vol. 40, p. 109964, 2024.
- [122] A. I. Lebedev, "Ab initio calculations of phonon spectra in ATiO_3 perovskite crystals ($\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba, Ra, Cd, Zn, Mg, Ge, Sn, Pb}$)," *Physics of the solid state*, vol. 51, no. 2, pp. 362-372, 2009/02/01 2009.
- [123] F. Gittes and F. C. MacKintosh, "Dynamic shear modulus of a semiflexible polymer network," *Physical Review E*, vol. 58, no. 2, pp. R1241-R1244, 08/01/ 1998.
- [124] N. Chami *et al.*, "Computational Prediction of Structural, Electronic, Elastic, and Thermoelectric Properties of FeVX ($\text{X} = \text{As, P}$) Half-Heusler Compounds," *Journal of Electronic Materials*, vol. 49, no. 8, pp. 4916-4922, 2020/08/01 2020.
- [125] D. Behera *et al.*, "Structural, electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of antiperovskites Mg_3NX ($\text{X} = \text{Ge, Sn}$): A DFT study," *Physics Letters A*, vol. 453, p. 128478, 2022/11/29/ 2022.
- [126] D.-Y. Hu, X.-H. Zhao, T.-Y. Tang, L. Li, and Y.-L. Tang, "Insights on structural, elastic, electronic and optical properties of double-perovskite halides $\text{Rb}_2\text{CuBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Br, Cl}$)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 167, p. 110791, 2022/08/01/ 2022.
- [127] D. E. Bugaris, J. P. Hodges, A. Huq, and H.-C. Zur Loye, "Crystal growth, structures, and optical properties of the cubic double perovskites Ba_2MgWO_6 and Ba_2ZnWO_6 ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, no. 8, pp. 2293-2298, 2011.
- [128] I. D. Parrey, F. Bilican, C. Kursun, H. H. Kart, and K. A. Parrey, "Mechanical stability and energy gap evolution in Cs-based Ag, Bi halide double perovskites under high pressure: A theoretical DFT approach," *ACS omega*, vol. 8, no. 29, pp. 26577-26589, 2023.

- [129] M. Jamil *et al.*, "Investigations of the structural, mechanical and optoelectronic attributes of $\text{Rb}_2\text{TlB}'\text{I}_6$ ($\text{B}' = \text{As, Ga}$) double perovskites for photovoltaics," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, pp. 1-11, 2024.
- [130] S. Ravi, "Spin transport through silicon using a double perovskite-based magnetic tunnel junction," *Superlattices and Microstructures*, vol. 147, p. 106688, 2020.
- [131] Y. Yin and Q. Li, "A review on all-perovskite multiferroic tunnel junctions," *Journal of Materiomics*, vol. 3, no. 4, pp. 245-254, 2017.
- [132] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, and A. Delin, "Electronic structure of the ferromagnetic double-perovskites $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$, Sr_2CrWO_6 , and $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, vol. 29, p. 50: IOP Publishing.
- [133] H. Xiao, J. Tahir-Kheli, and W. A. Goddard III, "Accurate band gaps for semiconductors from density functional theory," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 2, no. 3, pp. 212-217, 2011.
- [134] J.-H. Parq, "Estimation of Effective Parameters for the Transition-Metal Complexes by Mapping Self-Interaction Correction onto GGA+ U," 2020.
- [135] X. Liang *et al.*, "Roadmap on magnetoelectric materials and devices," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 57, no. 8, pp. 1-57, 2021.
- [136] A. Hirohata and K. Takanashi, "Future perspectives for spintronic devices," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no. 19, p. 193001, 2014.
- [137] C. Wang *et al.*, "Comparative studies of magnetic properties in osmates with the double perovskite structure," *Physical review B*, vol. 99, no. 3, p. 035126, 2019.
- [138] Y. Hinatsu and Y. Doi, "Magnetic susceptibility and specific heat of uranium double perovskite oxides Ba_2MUO_6 ($\text{M} = \text{Co, Ni}$)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, no. 7, pp. 2079-2085, 2006.
- [139] T. K. Mandal and M. Greenblatt, "Transition metal oxides: magnetoresistance and half-metallicity," *Functional Oxides*, pp. 257-293, 2010.
- [140] R. Masrour, G. Kadim, A. Jabar, E. Hlil, and M. Ellouze, "Emerging opportunities for $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ and Sr_2CrWO_6 double perovskites in potential magnetic refrigerants and spintronics in room temperature regime," *Applied Physics A*, vol. 128, no. 11, p. 1023, 2022.
- [141] S. Berri, "First-principles study on half-metallic properties of the $\text{Sr}_2\text{GdReO}_6$ double perovskite," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 385, pp. 124-128, 2015/07/01/ 2015.

- [142] S. F. Matar, M. Subramanian, A. Villesuzanne, V. Eyert, and M.-H. Whangbo, "First principles investigation of the electronic structure of $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$: An insulating ferromagnet," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 308, no. 1, pp. 116-119, 2007.
- [143] N. Rammeh, H. Ehrenberg, H. Fuess, and A. Cheikhh-Rouhou, "Structure and magnetic properties of the double-perovskites $\text{Ba}_2(\text{B}, \text{Re})_2\text{O}_6$ (B= Fe, Mn, Co and Ni)," *physica status solidi c*, vol. 3, no. 9, pp. 3225-3228, 2006.
- [144] M. Arejdal, A. Abbassi, and A. Kadiri, "The electronic, magnetic and optical properties of Ba_2MUO_6 compounds with (M= Ni, Co, Cd and Zn): DFT calculation," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 53, no. 7, p. 404, 2021/07/14 2021.
- [145] B. Bouadjemi *et al.*, "Ab-initio investigation of optoelectronic properties for elpasolite $\text{Cs}_2\text{NaVCl}_6$ using GGA+U approach: Band gap engineering," *Computational Condensed Matter*, vol. 26, p. e00531, 2021/03/01/ 2021.
- [146] S. Zhao *et al.*, "Beryllium-free $\text{Li}_4\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$ for deep-ultraviolet nonlinear optical applications," *Nature communications*, vol. 5, no. 1, p. 4019, 2014/05/29 2014.
- [147] P. G. Parejo, M. Zayat, and D. Levy, "Highly efficient UV-absorbing thin-film coatings for protection of organic materials against photodegradation," *Journal of Materials Chemistry*, 10.1039/B601577H vol. 16, no. 22, pp. 2165-2169, 2006.
- [148] N. F. AlShaikh Mohammad *et al.*, "Investigating of structural, electronic, magnetic, dynamic, and thermoelectric properties of CoCrSe half-Heusler compound using FP-LAPW method," *The European Physical Journal B*, vol. 97, no. 5, pp. 1-14, 2024.
- [149] A. Khatar *et al.*, "Spin-Gapless Quaternary Heusler Alloys IrCoTiZ (Z= Si, Sn, Pb): Exploring New Opportunities in Spintronics, Optoelectronics, and Thermoelectrics," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 55, no. 3, p. 93, 2025.
- [150] G. K. Madsen and D. J. Singh, "BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities," *Computer Physics Communications*, vol. 175, no. 1, pp. 67-71, 2006.
- [151] M. H. Cherif *et al.*, "Innovative double perovskite: unveiling the dynamical stability, optoelectronic, magnetic and transport properties of Ba_2CrWO_6 for thermoelectric and optical applications," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 56, no. 9, p. 1532, 2024.
- [152] J. Martin, T. Tritt, and C. Uher, "High temperature Seebeck coefficient metrology," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 12, 2010.
- [153] M. Walter *et al.*, "Seebeck effect in magnetic tunnel junctions," *Nature materials*, vol. 10, no. 10, pp. 742-746, 2011.

- [154] O. Rabina, Y.-M. Lin, and M. S. Dresselhaus, "Anomalously high thermoelectric figure of merit in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ nanowires by carrier pocket alignment," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 1, pp. 81-83, 2001.
- [155] D. T. Morelli and G. A. Slack, "High lattice thermal conductivity solids," in *High thermal conductivity materials*: Springer, 2006, pp. 37-68.
- [156] A. Ayyaz *et al.*, "DFT Insight on Future Prospects of Double Perovskites A_2YCuZ_6 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ and $\text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}$) for Energy Conversion Technologies," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, pp. 1-19, 2024.
- [157] A. Ayyaz, G. Murtaza, Y. Bakkour, and M. m. Al-Anazy, "Impact of Halide Ion Occupancy on Thermodynamic, Mechanical, Electro-optic, and Electron Transport Characteristics of $\text{Rb}_2\text{CuAsX}_6$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) Double Perovskites Using Density Functional Theory," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, pp. 1-17, 2024.
- [158] A. Aziz *et al.*, "Physical properties of Sr_2MWO_6 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}$) for renewable energy applications," *physica status solidi (b)*, vol. 259, no. 10, p. 2200074, 2022.
- [159] A. Taleb *et al.*, "Structural, magneto-electronic and thermophysical properties of the new d0 quaternary heusler compounds KSrCZ ($\text{Z} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)," *Revista Mexicana de Física*, vol. 66, no. 3 May-Jun, pp. 265-272, 05/01 2020.
- [160] M. Houari *et al.*, "Investigating the physical and optoelectronic characteristics of Co_2ZrZ compounds: findings from computational analysis and thermoelectric evaluation," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 30, no. 4, p. 110, 2024/03/22 2024.
- [161] A. Y. Alreyahi *et al.*, "The Electronic, Optical, Thermoelectric, and Structural Properties of a Cubic Double Perovskite $\text{X}_2\text{agbibr}_6$ ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$): Ab-Initio Calculation," *Optical, Thermoelectric, and Structural Properties of a Cubic Double Perovskite $\text{X}_2\text{agbibr}_6$ ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$): Ab-Initio Calculation*.
- [162] T. Babu and J. Koshy, " $\text{Ba}_2\text{RETaO}_6$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{and Dy}$), A Group of Chemically Stable Substrates for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Films," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 126, no. 2, pp. 202-207, 1996.
- [163] R. Ramírez, N. Neuerburg, M.-V. Fernández-Serra, and C. Herrero, "Quasi-harmonic approximation of thermodynamic properties of ice Ih, II, and III," *The Journal of chemical physics*, vol. 137, no. 4, 2012.
- [164] A. Otero-de-la-Roza and V. Luaña, "Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data," *Computer Physics Communications*, vol. 182, no. 8, pp. 1708-1720, 2011.

- [165] A. Otero-de-la-Roza and V. Luaña, "Equations of state and thermodynamics of solids using empirical corrections in the quasiharmonic approximation," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 84, no. 18, p. 184103, 2011.
- [166] M. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, "GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model," *Computer Physics Communications*, vol. 158, no. 1, pp. 57-72, 2004.
- [167] D. A. Da Silva *et al.*, "Effect of conductivity, viscosity, and density of water-in-salt electrolytes on the electrochemical behavior of supercapacitors: molecular dynamics simulations and in situ characterization studies," *Materials Advances*, vol. 3, no. 1, pp. 611-623, 2022.



Theoretical investigation of Sr_2TmWO_6 (Tm=Cr, Fe, and Co): Analyzing structural, mechanical, optoelectronic and thermoelectric properties for enhanced spintronic and thermoelectric applications

M. Hamdi Cherif^a, L. Beldi^b, M. Houari^{a,c}, B. Bouadjemi^{a,*}, S. Haid^{a,d}, M. Matougui^a, T. Lantri^{a,c}, N. Mechehoud^a, A. Zitouni^a, W. Benstaali^a, S. Bentata^a, Z. Aziz^a, B. Bouhafs^b

^a Laboratory of Technology and Solid's Properties, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, BP 227, Mostaganem, 27000, Algeria

^b Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Djillali Liabès University of Sidi, Bel-Abbès, 22000, Algeria

^c Laboratory of Physics Thin Layer & Advanced Technologies, University of Relizane, Relizane, 48000, Algeria

^d Faculty of Sciences and Technology, Ahmed Ben Yahia El-Wacharissi University of Tissemsilt, Tissemsilt, 38000, Algeria

ARTICLE INFO

Communicated by: Ralph Gebauer

Keywords:

Density functional theory

Double perovskite

Optoelectronic properties

Thermoelectric performance

ABSTRACT

This study explores the structural, elastic, dynamic, electronic, magnetic, thermal, and optical properties of Sr_2TmWO_6 double perovskites (Tm = Cr, Fe, Co) using Density Functional Theory (DFT) and the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method. We applied the Generalized Gradient Approximation (GGA) and the modified Becke-Johnson potential (TB-mBJ) to enhance band gap predictions, in addition to the GGA + U method to address strong electron correlations. The compounds crystallize in a cubic structure (space group $Fm\bar{3}m$) with negative formation energies, indicating their stability.

Our results demonstrate the presence of thermodynamically stable cubic phases of Sr_2TmWO_6 , all exhibiting significant mechanical and dynamical stability, as confirmed by our evaluations of elastic constants and phonon spectra. The magnetic moments of 2, 3, and 4 μ_B for Sr_2CrWO_6 , Sr_2CoWO_6 , and Sr_2FeWO_6 respectively, confirm their half-metallic characteristics, making them strong candidates for spintronic applications.

Furthermore, these compounds show promising optical properties for UV device applications. Their thermoelectric performance is particularly impressive, achieving ZT values close to unity over a wide temperature range, which emphasizes their potential in thermoelectric applications. This comprehensive analysis deepens our understanding of Sr_2TmWO_6 compounds and highlights their importance in advanced materials science, especially in spintronics and thermoelectrics.

1. Introduction

Recent advancements have catalyzed a significant revolution in the quest for novel materials that meet the demands of technological progress, particularly in sustainable and eco-friendly energy solutions [1,2]. These materials have the potential to function as photoactive components in photovoltaic cells for power generation or to exhibit unique thermoelectric properties that enable the conversion of waste heat from various transportation modes into electrical energy [3,4]. With the escalating thermal emissions posing substantial risks to our climate and environment, addressing these challenges has become a critical concern of our time. Consequently, researchers are actively investigating innovative materials characterized by exceptional

electrical conductivity and those that promote efficient electrical energy transmission with minimal losses [5–7].

The numerous advantages offered by these materials have spurred extensive research into their properties and applications. Consequently, materials with unique magnetic and electrical characteristics have been identified, rivaling those utilized in modern supercomputers and demonstrating magnetic functionalities suitable for sensors and medical applications, among others. Among the most significant of these materials are double perovskites, first discovered by Longino Ward in 1961. Their straightforward, rapid, and cost-effective synthesis methods, coupled with the ability to incorporate a wide range of elements from the periodic table [8], have facilitated notable advancements across various domains. Notably, their capacity to transmit and receive light

* Corresponding author.

E-mail address: bbouadjemi@yahoo.fr (B. Bouadjemi).

<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2024.115792>

Received 29 September 2024; Received in revised form 24 November 2024; Accepted 4 December 2024

Available online 6 December 2024

0038-1098/© 2024 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

across a broad spectrum renders them ideal candidates for solar cells, photodetectors, and optical switches. Examples of such compounds include $A_2AlAgCl_6$ ($A = Rb, Cs$) [9], Ba_2ZnWO_6 [10], and Cs_2NaYF_6 [11].

Moreover, double perovskites have proven effective in the field of thermal energy, achieving a figure of merit (ZT) close to unity. This characteristic facilitates their application in thermal energy transfer with minimal heat loss, enabling the conversion of emitted heat into electricity. Additionally, they can be employed to develop thermal sensors for factories, vehicles, and various electronic devices to monitor temperature increases. Notable examples of such compounds include Sr_2CrTaO_6 [12], Rb_2AgBiX_6 ($X = Br, I$) [13], and La_2CoMnO_6 [14].

Furthermore, double perovskites have shown remarkable potential in spintronics, leveraging the abundant electron spin properties found in half-metallic magnetic materials. These properties are extensively applied in quantum computing and advanced electronic memory systems, which have achieved extraordinary capacities previously considered unattainable, primarily due to the exploitation of spin-based functionalities. Compounds exhibiting these spintronic characteristics include Ba_2HoReO_6 , Ba_2DyTaO_6 , and Sr_2CrXO_6 ($X = La$ and Y) [15]. The careful selection and arrangement of constituent cations, along with the strategic control of their oxidation states, are essential for determining the electronic, structural, and functional properties of these double perovskite materials. By harnessing the diverse elemental options available in the periodic table, researchers have been able to engineer a wide range of physicochemical properties within these systems.

The demand for advanced materials with unique electronic, magnetic, and thermoelectric properties has surged alongside the growth of spintronics and sustainable energy solutions [16–18]. Double perovskite compounds, particularly Sr_2TmWO_6 ($Tm = Cr, Fe, Co$) [19,20], present promising attributes for these applications due to their high thermal stability, diverse magnetic properties, and optoelectronic potential. However, significant technological challenges remain, especially in developing materials that sustain high thermoelectric efficiency across a broad temperature range while exhibiting half-metallicity to enhance spintronic performance.

This study aims to address these challenges by investigating the structural, mechanical, optoelectronic, and thermoelectric properties of Sr_2TmWO_6 through first-principles calculations. These compounds demonstrate impressive thermoelectric figures of merit (ZT), with values approaching unity over wide temperature ranges. Additionally, they exhibit half-metallic behavior and substantial magnetic moments, underscoring their potential in spintronic applications.

By bridging these critical gaps, this research provides a foundation for the experimental synthesis and device integration of these double perovskites. Recent advancements in spintronic materials emphasize the importance of compounds with high spin polarization and stability in diverse environments. While studies on similar perovskites, such as $Rb_2AgBiBr_6$ [21] and Sr_2CrTaO_6 [22], have indicated potential in specific applications, they have not achieved comparable results across a range of functional properties, particularly in thermoelectric efficiency and optical response. By building upon these findings, this work contributes a novel analysis that is essential for advancing double perovskites in both sustainable energy and spintronic device applications.

This study presents a comprehensive theoretical investigation of the Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 compounds, focusing on their electronic, elastic, thermal, and optical properties. The analysis was performed using the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method [23], implemented within the Wien2k computational framework [24]. By leveraging the capabilities of the Wien2k code suite, this research offers an in-depth, theoretically grounded exploration of the intrinsic characteristics of these technologically significant compounds. The findings enhance our understanding of the relationships between atomic-scale features and the macroscopic behaviors of these double perovskite materials, thereby informing their potential applications across various technological domains.

2. Computational method

We selected the compounds Sr_2TmWO_6 ($Tm = Cr, Fe, Co$) based on recent findings that underscore their potential in spintronic and optical applications. Our aim is to conduct a comprehensive investigation of their thermal properties, stability, and synthesis potential—areas that have not been thoroughly explored in prior research.

The unit cell of the compound crystallizes in a cubic structure, belonging to space group $Fm\bar{3}m$ (No. 225) [25,26], with one molecule per cubic unit cell. The Wyckoff positions of the atoms are as follows: six oxygen atoms are located at $((\pm u, 0, 0), (0, \pm u, 0), \text{ and } (0, 0, \pm u))$, where $u = 0.25$; two strontium atoms at $(1/4, 1/4, 1/4)$ and $(3/4, 3/4, 3/4)$; chromium, iron, or cobalt at $(0, 0, 0)$; and tungsten at $(1/2, 1/2, 1/2)$. These parameters were selected to ensure the stability of the compounds within this system, promoting a favorable electronic structure and adequate magnetic properties.

Advancements in first-principles density functional theory (DFT) have established it as a reliable method for modeling and calculating the fundamental properties of crystalline materials. Our computations were conducted using the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method within the Wien2k package, ensuring high precision in our results.

The atomic electronic configurations utilized were: Sr: $[Kr] 5s^2$, Cr: $[Ar] 3d^5 4s^1$, Fe: $[Ar] 4s^2 3d^6$, Co: $[Ar] 3d^7 4s^2$, and Oxygen (O): $[He] 2s^2 2p^4$. The following parameters were set for initialization: an energy separation of -6.0 Ry between the valence and core states; $R_{MT} \times K_{max} = 8$, where R_{MT} represents the average radius of the muffin-tin sphere and K_{max} denotes the maximum magnitude of the wave vector; and $G_{max} = 14$ (a.u.) $^{-1}$ for the Fourier expansion of the charge density. The muffin-tin radii were defined as 2.20 bohr for Sr, 2.15 bohr for Cr, Fe, and Co, 1.95 bohr for W, and 1.55 bohr for O. The k -point mesh was generated using the Monkhorst-Pack scheme [27], employing 3000 k -points in a $14 \times 14 \times 14$ grid. Self-consistency was reached with an energy tolerance of 10^{-5} Ry/cell. The electronic density of states (DOS) was assessed using the modified tetrahedron method [28], employing a k -point mesh of $17 \times 17 \times 17$ to ensure greater precision.

We employed a numerical approach to investigate the electronic, magnetic, and structural properties of the double perovskites Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 . Our computations utilized the generalized gradient approximation (GGA-PBE) [29] within the GGA + U framework, which includes a Hubbard Coulomb interaction correction essential for accurately capturing the materials' magnetic characteristics [30]. This method was specifically applied to the 3d orbitals of Cr, Fe, and Co, yielding robust results for systems with significant electron correlations.

We explored U values from 1 to 6 eV to assess their effects on the band gap, magnetic moments, and the figure of merit (ZT). As shown in Fig. 1, increasing U values correlate with rising band gaps. The selection of U values for Cr, Fe, and Co was based on their electronic configurations and magnetic behaviors, ensuring a balance between localization and delocalization of their 3d-electron states.

Optimal U values of 5 eV for Co and 3 eV for Fe were identified, with the U value for Cr set at 2.13 eV based on references [31,32]. These values enhance the accuracy of our simulations, particularly regarding the total magnetic moment (μ_{tot}) and ZT , which are critical for spintronic and thermoelectric applications. Additionally, we utilized the modified Becke-Johnson potential (TB-mBJ), effective in determining band gaps for various semiconductors and insulators [33,34].

The PHONOPY package, based on the finite displacement method [35], was employed to calculate the phonon frequencies. A $2 \times 2 \times 2$ supercell was utilized for all considered compounds, with displacement amplitude of 0.02 bohr.

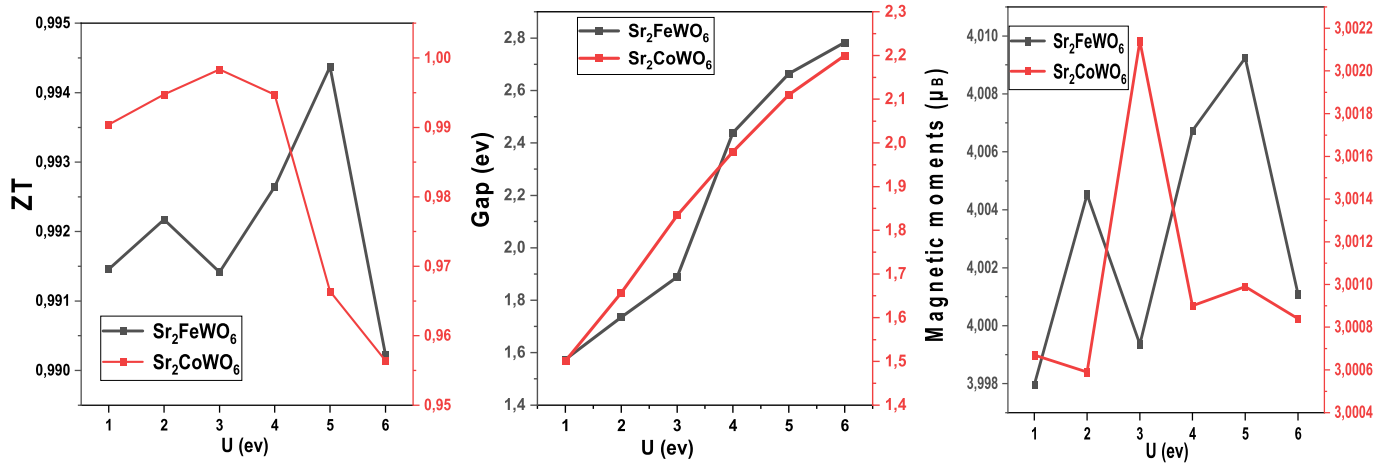


Fig. 1. The impact of U on the band gap, magnetic moments and the figure of merit ZT for Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 .

3. Results and discussions

3.1. Structural properties and stability

For double perovskites with the general formula $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, the cubic structure is typically regarded as the optimal configuration. However, many double perovskite oxide crystals exhibit deviations from this cubic form. These deviations can result from various factors, including octahedral tilting, volume effects, and the Jahn-Teller effect. Such distortions may occur along one, two, or all three crystallographic axes, primarily to optimize the lengths of the A-O bonds [36]. The size effect significantly influences the extent of distortion in $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ crystals. To evaluate this distortion, the Goldschmidt tolerance factor (t) is commonly used, which is calculated based on the ionic radii of the constituent elements and their bonding interactions.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \times \left[\left(\frac{r_B + r_{B'}}{2} \right) + r_O \right]} \quad (1)$$

Where r_A , r_B , $r_{B'}$, and r_O are the ionic radii of the A-site cation, B-site cation, B'-site cation, and O-site anion, respectively.

The calculated tolerance factors for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 are 1.02, 1.016, and 1.025, respectively. These values indicate that our compounds are likely to exhibit a cubic structure, consistent with the typical range observed for cubic perovskites. Our findings,

Table 1

Calculated equilibrium lattice parameters a (in Å), bulk modulus B (in GPa), its pressure derivative B' and the formation energy E_f (in eV/atom), using GGA for Sr_2TmWO_6 (Tm=Cr, Fe, and Co) in comparison to the available values in the literature.

	Sr_2CrWO_6		Sr_2FeWO_6		Sr_2CoWO_6	
	This work	Other work	This work	Other work	This work	Other work
T	1.02	0.999 [39]	1.016	0.994 [25]	1.025	0.967 [25]
E_f	-2.015	7.890 [32]	-2.687	8.021 [25]	-2.651	7.943 [18]
a	7.829	7.832 [31]	7.987	8.008 [25]	7.9397	8.001 [25]
		7.820 [39]				8.094 [25]
		7.807 [40]				
B	184		178	214 [25]	188	191 [25]
B'	4.56		4.45		4.63	

presented in Table 1 and compared with previously published data, show good agreement with the currently available literature.

The ionic radii for six-coordinate octahedral arrangements are as follows: $r_{\text{Sr}}(\text{Sr}^{+2}) = 1.61 \text{ Å}$, $r_{\text{Fe}}(\text{Fe}^{+3}) = 0.78 \text{ Å}$ in Sr_2FeWO_6 , $r_{\text{Cr}}(\text{Cr}^{+3}) = 0.75 \text{ Å}$ in Sr_2CrWO_6 , $r_{\text{Co}}(\text{Co}^{+3}) = 0.745 \text{ Å}$ in Sr_2CoWO_6 , $r_{\text{O}}(\text{O}^{2-}) = 1.41 \text{ Å}$, and $r_{\text{W}}(\text{W}^{+5}) = 0.60 \text{ Å}$. These values are derived from theoretical data [37,38]. When the Goldschmidt tolerance factor (t) approaches 1, it indicates that the BO_6 and $\text{B}'\text{O}_6$ octahedra are not tilting, thereby allowing the double perovskite $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ to adopt a cubic structure [39]. All compounds in our study exhibited Goldschmidt tolerance factors close to unity, aligning well with findings from several previous studies [40,41] (see Table 1).

The crystal structure of Sr_2TmWO_6 (where Tm = Cr, Fe, and Co) is face-centered cubic, characterized by the space group $Fm\bar{3}m$ (No. 225). This structure exhibits no distortions in the TmO_6 - WO_6 octahedra and maintains a bond angle of 180° . As shown in Fig. 2, the significance of such studies is limited unless the compounds demonstrate experimental stability and manufacturability, and do not spontaneously decompose into binary or other elemental phases. Consequently, we calculated the formation energy (E_f) for each compound at 0 K using the following equation:

$$E_f = E_{\text{tot}}^{\text{Sr}_2\text{TmWO}_6} - (2E_{\text{Sr}} + E_{\text{Tm}} + E_{\text{W}} + 6E_{\text{O}}) \quad (2)$$

Here $E_{\text{tot}}^{\text{Sr}_2\text{TmWO}_6}$ represents the equilibrium energy of the Sr_2TmWO_6 compounds (Tm=Cr, Fe, and Co). The terms E_{Sr} , E_{Tm} (Tm=Cr, Fe, and Co), E_{W} , and E_{O} denote the total energies of Sr, transition metals (Cr, Fe, and Co), W, and O atoms, respectively. The calculated formation

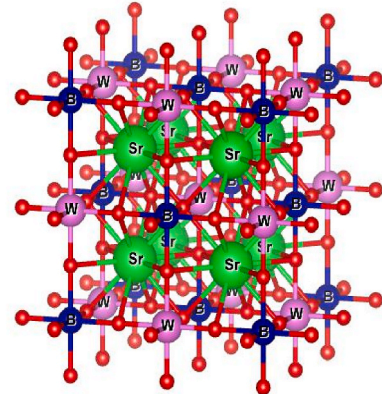


Fig. 2. Crystalline structure of Sr_2TmWO_6 (Tm=Cr, Fe, and Co).

energies for the double perovskite compounds are summarized in Table 1. The negative values of E_f indicate that these compounds are thermodynamically stable against decomposition into their constituent binary or elemental phases, confirming their potential for experimental synthesis and characterization.

Having established the stability of our compounds within the cubic structure and their feasibility for synthesis, we proceeded to investigate their most stable magnetic states. Our analysis focused on the compounds Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 and Sr_2CoWO_6 , evaluating four distinct magnetic configurations: ferromagnetic (FM), antiferromagnetic (AFM), non-magnetic (NM), and ferrimagnetic (FiM). As shown in Fig. 3, the FM state is the most stable configuration for all compounds studied, except for the Fe-based compound, where the differences in stability among the various magnetic states are less pronounced but become more evident when analyzed on an appropriate scale. Given the limited availability of naturally occurring ferromagnetic materials, the synthetic compounds we developed exhibit spontaneous magnetization. When subjected to an external magnetic field, the spin contributions of these materials align parallel to the field. This characteristic suggests that these engineered compounds could serve as promising candidates for a range of applications requiring spontaneous magnetization.

3.2. Elastic properties

A comprehensive investigation of the elastic properties of crystalline materials is crucial for understanding the intricate relationships between a crystal's mechanical characteristics, its response to external pressures, and its structural attributes. By exploring this multifaceted field, researchers can uncover new opportunities for advancing materials science and engineering. This study systematically analyzes three distinct elastic constants (C_{ij}), employing Density Functional Theory (DFT) as a foundational tool [42]. In cubic crystals, the stability conditions can be simplified to three primary elastic moduli.

The primary elastic constants, C_{11} , C_{12} , and C_{44} , represent the compound's resistance to different types of mechanical deformations. Specifically, C_{11} indicates the material's resistance to normal stress, C_{12} reflects the shear stress response, and C_{44} denotes the material's opposition to shear deformation. The parameters derived from the matrix of equations must also satisfy the Born stability criteria [43], which can be calculated using the Voigt-Reuss-Hill equations [44]. By determining these fundamental elastic constants for a given crystal, it becomes possible to derive various additional parameters, including the bulk modulus (B), shear modulus (G), anisotropy index (A), and the B/G ratio. A summary of the computed results is presented in Table 2. Upon calculating the elastic constants (C_{ij}), we observe the following initial findings:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0$$

This analysis provides evidence that all compounds exhibit

mechanical stability [45]. The longitudinal stiffness, represented by C_{11} is highest in Sr_2CrWO_6 at 359 GPa, indicating a greater resistance to compression along the primary axes compared to Sr_2FeWO_6 and Sr_2CoWO_6 , which have C_{11} values of 237 GPa and 219 GPa, respectively. This suggests that Sr_2CrWO_6 is the most rigid of the three compounds. The shear constant C_{44} , which reflects resistance to shear deformation, remains relatively consistent across the compounds, indicating comparable shear stability.

The bulk modulus B measures resistance to uniform compression with a higher value indicating increased rigidity and decreased compressibility of the material [46,47]. The bulk modulus can be expressed as:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (3)$$

where C_{11} and C_{12} are the relevant elastic constants. This relationship underscores the material's resistance to uniform compression, further emphasizing its mechanical robustness. When comparing the three compounds, Sr_2CrWO_6 exhibits the highest bulk modulus at 197 GPa, followed by Sr_2CoWO_6 at 157 GPa and Sr_2FeWO_6 at 146 GPa. A higher B value in Sr_2CrWO_6 indicates greater incompressibility and rigidity, making it suitable for applications that require structural stability under pressure. Based on the relationship $C_{12} < B < C_{11}$, it is highly likely that the compounds in question meet the mechanical stability criteria outlined in Refs. [44,48]. This relationship succinctly conveys that the materials demonstrate the necessary mechanical stability based on the specific interplay between the elastic constants and the bulk modulus.

The shear modulus (G), which indicates a solid material's ability to withstand morphological changes, is also a critical parameter [49]. Table 2 provides the computed values of G for all compounds, calculated using the following relationship [50]:

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (4)$$

where:

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (5)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (6)$$

The shear modulus G , which reflects resistance to shape changes, varies among the materials, with Sr_2CrWO_6 exhibiting the highest value at 102 GPa. This indicates greater hardness compared to Sr_2FeWO_6 (74 GPa) and Sr_2CoWO_6 (65 GPa), aligning with Sr_2CrWO_6 's overall rigidity. To quantitatively assess the elastic or brittle behavior of polycrystalline materials, the ratio of bulk modulus (B) to shear modulus (G) is utilized. A low B/G ratio suggests brittleness, while a high ratio indicates ductility, with a threshold of 1.75 distinguishing brittle from ductile

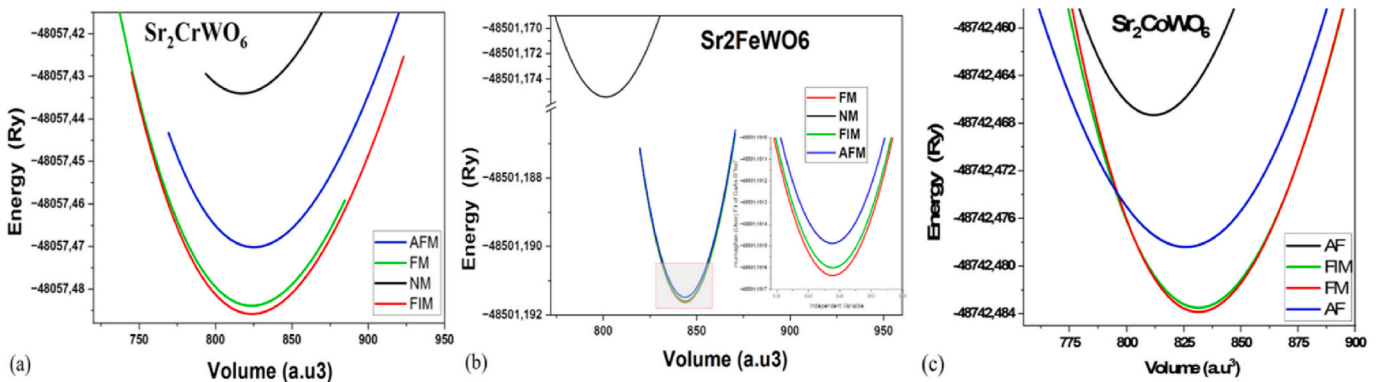


Fig. 3. The calculated total energy versus volume for (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2FeWO_6 , and (c) Sr_2CoWO_6 , using GGA at different magnetic phases.

Table 2

The calculated elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} (in GPa), shear modulus G (in GPa), bulk modulus B (in GPa), Young's modulus E (in GPa), Poisson's ratio ν , anisotropy factor A (in %), and Pugh's ratio B/G for Sr_2TmWO_6 (Tm=Cr, Fe, and Co).

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	B/G	ν	A
Sr_2CrWO_6	359	116	90	197	102	1.93	0.27	0.74
Sr_2FeWO_6	237	101	78	146	74	1.97	0.28	1.14
Sr_2CoWO_6	219	126	82	157	65	2.39	0.31	1.78
[18]	238	109	77	152	72	3.89	0.43	

materials [51]. Based on the results presented in Table 2, we conclude that the compounds investigated in this study exhibit ductile mechanical property. This ductility suggests that these materials are promising candidates for practical applications in the fabrication of flexible components for precision equipment and healthcare devices.

All three compounds have B/G ratios above 1.75, with Sr_2CoWO_6 exhibiting the highest ratio of 2.39, indicating it is the most ductile. Sr_2CrWO_6 , with a B/G ratio of 1.93, is slightly less ductile, though still within the ductile range. Sr_2FeWO_6 falls in between, with a B/G of 1.97. Poisson's ratio (ν), which measures the internal bonding forces within a material, provides further insights into its mechanical properties. A Poisson's ratio less than 0.1 indicates a predominance of covalent bonds, while a value around 0.25 suggests ionic characteristics [52]. Sr_2CoWO_6 has the highest Poisson's ratio at 0.31, indicating a greater ionic character and better plasticity compared to Sr_2CrWO_6 (0.27) and Sr_2FeWO_6 (0.28). Generally, higher ν values suggest more ductile and pliable materials.

Additionally, the potential for microcrack formation in materials is closely linked to the elastic anisotropy of crystals [51]. To evaluate the elastic anisotropy of the compounds, we calculated the anisotropy factor A using the obtained values of the elastic constants.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (7)$$

A comprehensive anisotropy is indicated by a value of 1, while deviations from this value signify varying degrees of anisotropy. Sr_2CoWO_6 shows the highest anisotropy factor (A) at 1.78, suggesting significant directional dependence of its mechanical properties. In contrast, Sr_2CrWO_6 , with the lowest A value of 0.74, is the most isotropic, indicating more uniform mechanical behavior across different directions.

In summary, Sr_2TmWO_6 compounds demonstrate lower B/G ratios and Poisson's ratios. For instance, literature regarding these compounds shows a B/G ratio of 3.89 and a Poisson's ratio (ν) of 0.43, indicating higher ductility and greater ionic character. This comparison emphasizes that while Sr_2TmWO_6 compounds are moderately ductile, they exhibit distinct elastic properties suited to applications requiring a balance of rigidity and ductility. This is similar to materials like Ba_2ZnWO_6 [53], which also demonstrate high rigidity and structural stability. However, Sr_2CoWO_6 's higher B/G ratio and Poisson's ratio

distinguish it, making it more flexible than many conventional perovskites, which are often brittle [54,55].

3.3. Phonon spectra dynamic stability

The phonon dispersion relations for the double perovskite Sr_2TmWO_6 (where Tm = Cr, Fe, Co) were computed using the Phonopy software in conjunction with the WIEN2K computational framework. The dispersions were analyzed along high-symmetry directions within the Brillouin zone (Γ -M-X-R- Γ) as illustrated in Fig. 4. The absence of imaginary phonon frequencies throughout the entire Brillouin zone indicates the dynamic stability of the examined compounds. This finding suggests that the materials maintain structural stability and can retain their cubic phases without experiencing spontaneous distortions.

As expected, the acoustic phonon modes approach zero frequency at the Γ -point. The optical phonon modes, on the other hand, reach frequencies as high as 19 THz, indicating strong interatomic bonding that contribute to the structural integrity of these materials. Each compound exhibits three distinct phonon gaps, which signify reduce phonon-phonon scattering, a characteristic essential for achieving low thermal conductivity, particularly beneficial for thermoelectric applications.

The presence of phonon gaps, combined with strong bonding characteristics suggests that Sr_2TmWO_6 compounds are promising candidates for thermoelectric applications. The reduced thermal conductivity, along with dynamic stability, enhances their potential for efficient energy conversion, making them suitable for thermal energy management applications.

3.4. Electronics properties

3.4.1. Band structure

The band structures of Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 were calculated using three different approximations: Generalized Gradient Approximation (GGA), GGA + U , and modified Becke-Johnson (mBJ) within the GGA + U framework. The results of these calculations are presented in Fig. 5a, 5.b, and 5.c for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 and Sr_2CoWO_6 respectively.

The presence of a limited number of spin-down bands intersecting the Fermi level, along with a distinct semiconductor band gap in the

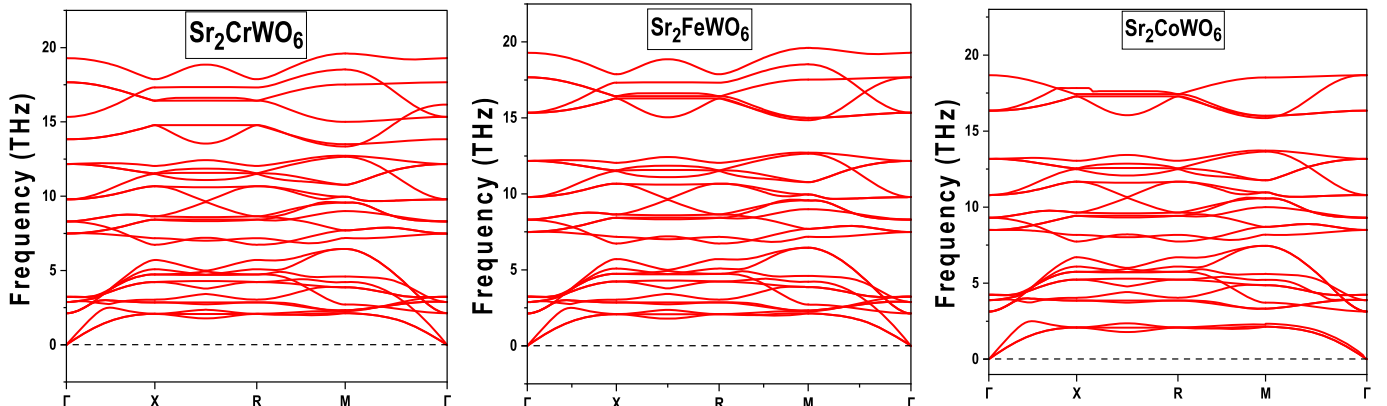


Fig. 4. The calculated phonon dispersion spectra for: Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 and Sr_2CoWO_6 .

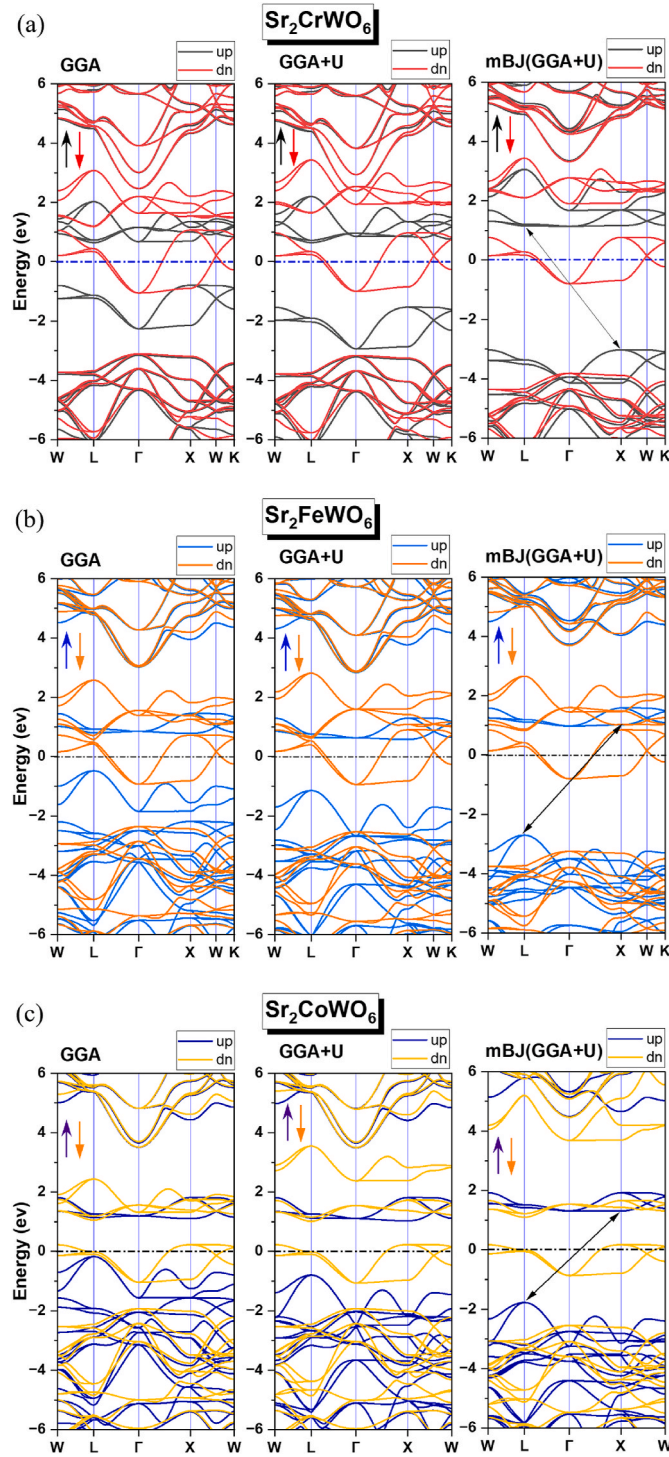


Fig. 5. The calculated band structure of (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2FeWO_6 , and (c) Sr_2CoWO_6 using GGA, GGA + U , and mBJ-GGA + U .

spin-up bands, indicates that these compounds exhibit ferromagnetic characteristics and display half-metallic behavior. This electronic structure is particularly noteworthy due to the potential applications of half-metallic materials in spintronic devices.

The variations in the half-metallic band gaps obtained through different approximation methods highlight the critical role of the computational approach in accurately modeling the electronic properties of these compounds. The choice among GGA, GGA + U , or mBJ-GGA + U can significantly influence the predicted electronic characteristics, emphasizing the necessity for careful consideration of the

computational methodology when investigating these compounds.

The findings indicate that Sr_2CrWO_6 (Fig. 5a) exhibits half-metallic gap values of 0.62 eV, 0.61 eV, and 1.12 eV, corresponding to the GGA, GGA + U , and mBJ-GGA + U approximations, respectively. The valence band maximum occurs at the X point, while the conduction band minimum coincides at the L point in the Brillouin zone, indicating an indirect band gap (L-X).

For Sr_2FeWO_6 (Fig. 5b), the half-metallic gap values are 0.76 eV, 0.56 eV, and 0.99 eV for the GGA, GGA + U , and mBJ-GGA + U approximations, respectively. This compound also exhibits an indirect band gap (X-L).

Similar observations were made for Sr_2CoWO_6 (Fig. 5c), which displays an indirect band gap (X-L) as well, with half-metallic gap values of 0.76 eV, 0.55 eV, and 0.98 eV for the GGA, GGA + U , and mBJ-GGA + U approximations, respectively.

Each computational approach addresses electron interactions differently, particularly regarding exchange-correlation effects that influence band gap estimations. GGA tends to underestimate band gaps due to its projected exchange-correlation energy method [56]. Transition metal d -orbitals, such as those of Cr, Fe, and Co, exhibit strong on-site Coulomb interactions that are not adequately accounted for in our model. While GGA may predict the lowest band gap for Sr_2TmWO_6 , this prediction might not align with experimental results, however, it remains valuable for qualitative analysis.

In contrast, the GGA + U method, incorporates the Hubbard U parameter to correct for on-site Coulomb interactions in strongly correlated d -electron systems [57]. The adjustment typically results in increased band gaps values, especially in materials with significant electron correlation.

The semi-local exchange-correlation functional of the Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) method significantly improves the accuracy of band gap predictions, particularly for semiconductors and insulators [33,34]. Notably the band gap values predicted by TB-mBJ for Sr_2TmWO_6 are the highest among the three methods evaluated. Similar to GGA, underestimating the band gap can adversely affect estimates of conductivity and optical responses, while overestimating can alter the characterization of semiconducting properties. The differences in band gap values among the GGA, GGA + U , and TB-mBJ approximations highlight the necessity for precise and appropriate computational methods. A summary of these results, along with comparisons to other studies [58], is presented in Table 3.

The electronic properties of Sr_2TmWO_6 (Tm = Cr, Fe, Co) underscore their half-metallic nature, characterized by metallic conductivity in one spin channel and semiconducting behavior in the opposite channel. This specific feature is crucial for spintronic applications, where the manipulation and control of electron spin, rather than charge, enable advanced device functionalities.

The complete spin polarization at the Fermi level observed in

Table 3

The calculated band gap E_g (eV), and half metallic gap E_g^{HM} (eV) using GGA, GGA + U , and mBJ-GGA + U for Sr_2TmWO_6 (Tm=Cr, Fe, and Co) in comparison to the available values in the literature.

	Gap direction	Gap type	GGA	GGA + U	mBJ-GGA + U
Sr_2CrWO_6	indirect L-X	E_g	1.45	2.19	4.17
		E_g^{HM}	2.3 [32]	0.61	1.12
			0.62		
Sr_2FeWO_6	Indirect X - L	E_g	1.27	1.74	3.68
		E_g^{HM}	1.44 [25]	0.56	0.99
			0.76		
Sr_2CoWO_6	indirect X - L	E_g	1.29	1.83	3.08
		E_g^{HM}	1.54 [25]	0.55	0.98
			1.52 [57]		

Sr_2TmWO_6 is vital for various spintronic devices, including magnetic tunnel junctions (MTJs) and spin valves [59,60]. These devices rely on highly polarized currents to achieve improved signal-to-noise ratios and enhanced switching rates in magnetic random-access memory (MRAM) and spin-transfer torque devices [61,62]. Notably, Sr_2CrWO_6 , with its significant spin gap, is particularly well-suited for applications that require stable magnetic states and reduced spin-flip scattering.

3.4.2. Density of states

The detailed representations of the current density of states (DOS) in Fig. 6 offer valuable insights into electronic transitions and orbital interactions within the studied compounds. The energy range from the Fermi level (E_F) -6.0 eV to $E_F + 6.0$ eV is illustrated for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 . The calculations were conducted using three different approximations: GGA, GGA + U , and mBJ-GGA + U . The Fermi level (E_F) is marked by a vertical dashed line at 0 eV.

Analysis indicates that all compounds exhibit metallic characteristics in the down-spin state, although the underlying reasons for this behavior differ among the compounds. For Sr_2CrWO_6 , the metallic nature in the down-spin state is primarily attributed to significant contributions from the $\text{W}(5d-t_{2g})$ orbitals, which extend across the Fermi level, a finding consistent across all approximations. In contrast, for Sr_2CoWO_6 , the metallic characteristics in the down-spin state arise from notable contributions of the $\text{Co}(3d-e_g)$ orbitals, along with a smaller contribution from $\text{O}(2p)$ orbitals that also extend over the Fermi level. For Sr_2FeWO_6 , the metallic behavior in the down-spin state is predominantly influenced by moderate contributions from the $\text{Fe}(3d-e_g)$ and $\text{W}(5d-t_{2g})$ orbitals spanning the Fermi level, with this effect being more pronounced in the mBJ-GGA + U approximation.

It is important to note that the Sr atom does not contribute to the magnetic moments due to the lack of spin buildup around it. The implementation of the mBJ approach results in a significant expansion of the band gap in the studied materials. Additionally, the mBJ method substantially influences the DOS, leading to noticeable changes for specific atomic species. Specifically, there is an increase in the DOS for chromium (Cr), iron (Fe), and cobalt (Co) atoms, while a decrease is observed for the tungsten (W) atom, highlighting the complex effects of the mBJ approach on the electronic properties of the system.

The investigation of the DOS for the double perovskite compounds Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 reveals that contributions from various atomic orbitals are critical in determining both electrical and optical properties. The DOS elucidates the distribution of electronic states around the Fermi level, which significantly influences the material's conductivity. Notably, substantial contributions from the $3d$ orbitals of the transition metals Cr, Fe, and Co indicate a pronounced density of states at the Fermi level, suggesting metallic behavior in the down-spin states. This characteristic is essential for electrical conduction, as a high density of states at the Fermi level enhances the availability of charge carriers, thereby improving the material's conductivity.

Furthermore, the DOS provides insights into the transitions between the valence and conduction bands, which are fundamental for understanding optical absorption and reflectivity. Peaks in the imaginary part of the dielectric function (ϵ_2) correlate with transitions from filled states—typically originating from $\text{O } 2p$ or transition metal $3d$ orbitals—to unfilled states in the conduction band. The energy levels at which these transitions occur dictate the absorption spectrum, thereby influencing the material's interaction with light. For example, a high density of states in the ultraviolet (UV) region indicates strong absorption in that range, making the material suitable for UV-filtering applications.

The interplay between these orbital contributions and the overall electronic structure underscores the importance of characterizing the DOS. Such characterization provides insights into how the material can be engineered for specific applications in optoelectronics, such as photodetectors and solar cells, where both conductivity and light absorption are crucial.

3.4.3. Magnetic properties

We have previously established the stability of the compounds under investigation, namely Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 and Sr_2CoWO_6 in the ferromagnetic (FM) phase. Confirming their stability is essential for understanding their magnetic properties. Magnetic materials significantly impact various sectors, including medical applications, magnetic storage devices, and the rapidly evolving field of quantum computing, which heavily relies on spintronics.

To further explore the magnetic behavior of these compounds, we conducted calculations to determine the total, local, and itinerant magnetic moments within the crystal unit cell for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 and Sr_2CoWO_6 . These calculations were performed using three different approximations: GGA, GGA + U , and mBJ-GGA + U . The results detailing the magnetic moments are meticulously compiled and presented in Table 4 for comprehensive analysis and comparison. The total magnetic moment values for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 are reported as $2.00 \mu_B$, $4.00 \mu_B$, and $3.00 \mu_B$, respectively, providing compelling evidence for their half-metallic nature. These compounds exhibit strong polarizations (P) of 100 % [63], attributable to their half-metallic characteristics.

The total magnetic moments measured for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 are significant, with values of approximately $2.00 \mu_B$, $4.00 \mu_B$, and $3.00 \mu_B$, respectively. For comparison, other perovskites such as $\text{Ba}_2\text{InOsO}_6$ [64], Ba_2CoUO_6 [65], and Ba_2CrWO_6 [66] exhibit magnetic moments of approximately $2 \mu_B$, $3 \mu_B$, and $4 \mu_B$, respectively. These findings suggest that our materials possess competitive magnetic properties, indicating their potential for applications in spintronics.

It is crucial to acknowledge that the magnetic moments of perovskite structures can vary significantly based on their specific compositions and electron configurations. The observed trends highlight the critical role of transition metals and their arrangements in influencing magnetic behavior, paving the way for further optimization and exploration in future research.

In conclusion, the competitive magnetic properties of the compounds studied not only enhance our understanding of half-metallic behavior but also open avenues for developing advanced spintronic devices. These materials are well-regarded in spintronic applications due to their high spin polarization and ferromagnetic stability, both of which are advantageous for memory storage and magnetic sensor applications. Notably, the high spin polarization observed in Sr_2TmWO_6 further reinforces its potential in spintronic devices [67].

The significant influence of transition metal atoms, such as Cr, Fe, and Co, on the total magnetic moment is evident, given their complex magnetic properties. This influence can be understood by examining the partially filled $3d$ orbitals associated with these transition metal ions, which are responsible for generating the magnetic moment. Furthermore, the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [68] interaction mechanism further clarifies how these transition metal ions contribute to the overall magnetic behavior exhibited by these compounds.

The unique magnetic characteristics of these compounds render them particularly notable for a wide array of applications in magnetism, underscoring their potential for numerous technological advancements and scientific explorations. The half-metallic nature observed in Sr_2TmWO_6 is comparable to that found in other perovskites, such as $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ and Ba_2BReO_6 , where spin-dependent band gaps make these materials suitable for spintronic applications [69,70]. Notably, Sr_2CrWO_6 displays an indirect band gap that contributes to its unique half-metallic characteristics, a property crucial for devices relying on spin-based electronic transport.

The intricate interplay between the transition metal atoms and their magnetic properties highlights the fascinating nature of these compounds, providing a rich foundation for further research and development in the field of magnetism. Additionally, the versatility of these materials in various technological applications emphasizes their importance in advancing our understanding of magnetism and exploring new avenues for scientific inquiry.

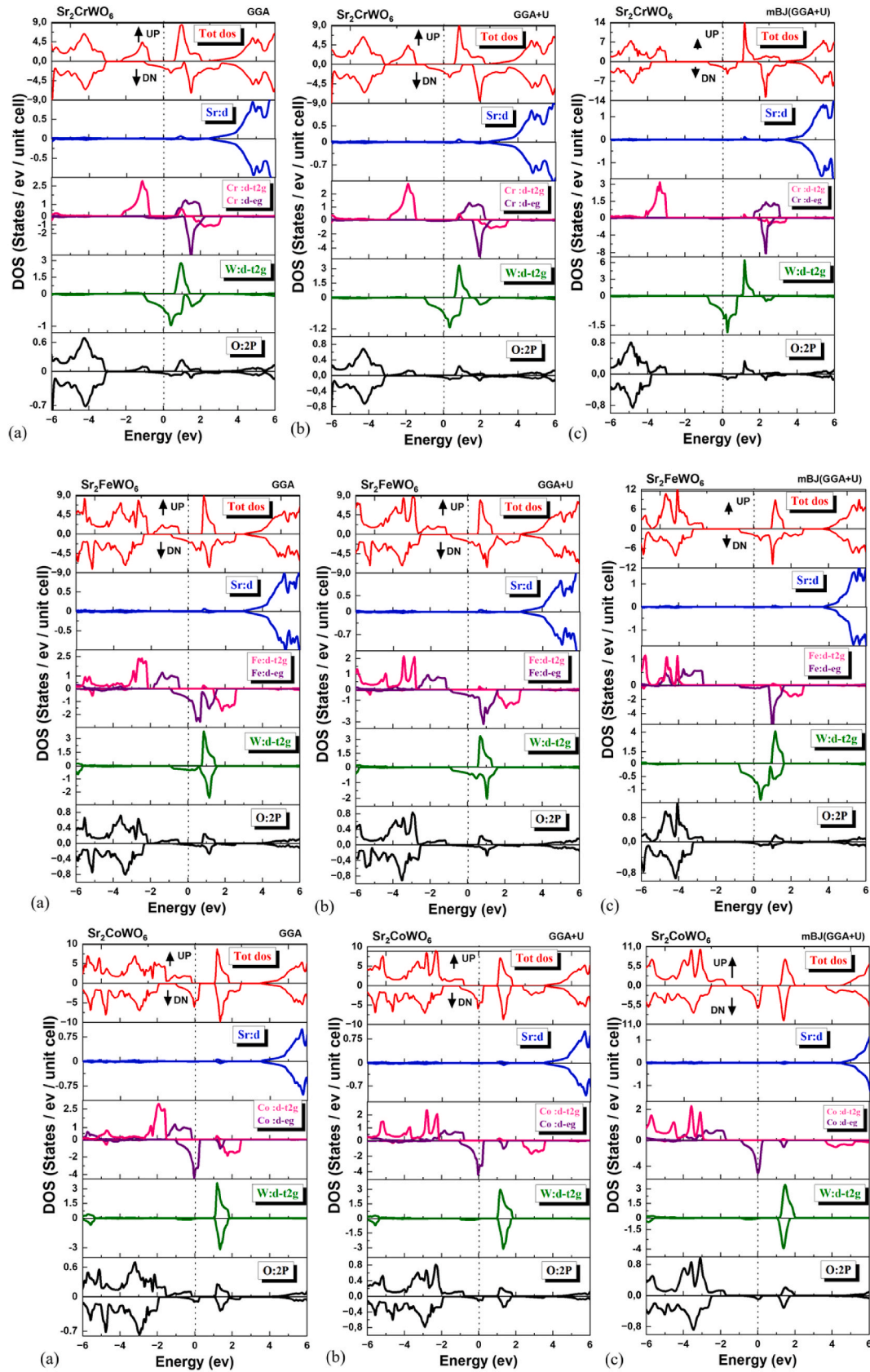


Fig. 6. The calculated total (DOS) and partial (PDOS) density of states of Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 using (a) GGA, (b) GGA + U, and (c) mBJ-GGA + U.

Table 4

The calculated total magnetic moment μ^{tot} (in μ_B/Cell), the local magnetic moment μ^X (in μ_B/atom) of X (Sr, Tm, W and O) atoms, and interstitial magnetic moment (in μ_B/Cell) using GGA, GGA + U , and mBJ-GGA + U for Sr_2TmWO_6 (Tm=Cr, Fe, and Co) in comparison to the available values in the literature.

		μ^{Sr}	μ^{Tm}	μ^{W}	μ^{O}	μ^{int}	μ^{tot}
Sr_2CrWO_6	GGA	-0.003	1.97	-0.25	0.01	0.15	1.94
			-2.18	0.35			1.92
			[63]	[63]			[26]
			2.30	-0.33			2.00
	GGA + U	-0.004	2.53	0.53			[31, 32, 57]
			2.18	-0.33	0.01	0.11	2.00
			2.46	-0.45			2.00
			[31]	[31]			[31]
	mBJ-GGA + U	-0.006	2.37	-0.45	0.03	-0.09	2.00
Sr_2FeWO_6	GGA	-0.004	3.59	-0.17	0.08	0.09	3.98
							4.00
	GGA + U	-0.003	3.67	-0.19	0.08	0.08	4.00
							[25]
	mBJ-GGA + U	-0.006	4.06	-0.37	0.09	-0.24	4.00
Sr_2CoWO_6	GGA	-0.003	2.57	-0.06	0.07	0.05	3.00
							3.00
	GGA + U	-0.002	2.78	-0.09	0.06	-0.03	3.00
							[18]
	mBJ-GGA + U	-0.004	2.89	-0.12	0.07	-0.16	3.00
							[25]

3.5. Optical properties

The complex optical properties of the double perovskite compound Sr_2TmWO_6 (where Tm = Cr, Fe, Co) have been thoroughly investigated through a systematic analysis utilizing the complex dielectric function. This study aims to provide a comprehensive understanding of the material's interactions with light [71].

$$\mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}_1(\omega) + i\mathcal{E}_2(\omega) \quad (8)$$

The dielectric function, denoted as $\epsilon(\omega)$, consists of two distinct components: the real part, $\epsilon_1(\omega)$, which represents the energy stored in the medium, and the imaginary part, $\epsilon_2(\omega)$, which indicates energy dissipation or dispersion within the medium, with ω representing the angular frequency. The primary objective of this detailed examination is to characterize the material's response to electromagnetic radiation, elucidating the complex mechanisms governing its light interactions. By analyzing the multifaceted aspects of the complex dielectric function, key optical parameters such as absorption $\alpha(\omega)$ and reflectance $R(\omega)$ coefficients can be accurately calculated, thereby enhancing our understanding of the material's behavior under light exposure.

The careful analysis of the optical properties of Sr_2TmWO_6 reveals valuable insights into the fundamental interactions between light and matter in this material. These findings are crucial for potential applications in optoelectronics and photonics, underscoring the promising prospects of these compounds for future technological advancements.

Furthermore, additional optical properties, such as the absorption coefficient ($\alpha(\omega)$) and reflectivity ($R(\omega)$), provide a comprehensive view of the material's behavior across different photon energy conditions, playing a vital role in elucidating its electronic configuration and optical reactivity. A detailed analysis of these characteristics can uncover

intricate details about photon interactions with the material, shedding light on its overall optical performance.

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

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (10)$$

In this study, we employed a scissors correction to achieve a continuous energy shift applied specifically to the conduction states. This adjustment was finely tuned to align with the observed band gap values, allowing for the computation of optical characteristics across a broad energy spectrum. The adjustment process was based on band gap values determined through the mBJ approach, given the lack of available experimental data. The results for the spin-up orientation are illustrated in Fig. 7, considering the metallic properties of the compound in relation to the spin-down configuration. This visual representation aids in understanding the material's behavior under different spin conditions.

The static value of the dielectric function $\epsilon_1(\omega)$ is reported in Table 5, revealing values of 2.27, 2.43, and 2.41 for the Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 , respectively. These values were obtained using the mBJ-GGA + U method, closely aligning with experimental data. Furthermore, the analysis shows a consistent increase in $\epsilon_1(\omega)$ with rising energy levels, peaking at approximately 4.37, 4.07, and 4.60 eV for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 , respectively, as illustrated in Fig. 7a, 7b, and 7c. Subsequently, these values exhibit a slight decrease as energy levels continue to rise, culminating in zero-crossing points at 24.61 eV, 24.48 eV, and 24.44 eV for the respective compounds, indicating the emergence of confined plasma frequency.

The minimum negative $\epsilon_1(\omega)$ values are approximately -0.67, -0.73, and -0.68 for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 , respectively. Within this energy range, around 24.2 eV–25.95 eV, reflectivity rates peak across all compounds. This heightened reflectivity indicates a predominant phenomenon where incident photons are largely repelled, suggesting potential applications for these materials in UV shielding within this energy range, corroborated by existing literature [72].

The imaginary component of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$, illustrated in Fig. 8a, 8b, and 8c, clarifies the mechanisms governing optical transitions. It is well-established that the critical energy levels within the $\epsilon_2(\omega)$ spectrum correspond to the transition of electrons from the valence band to the conduction band, a vital process in material science and semiconductor physics. In this study, the threshold energy values were determined to be 2.51 eV, 2.33 eV, and 2.66 eV for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 , respectively. These values align closely with the band gap energies obtained using the mBJ-GGA + U method, as detailed in Table 5.

Both the real and imaginary components of the dielectric function exhibit distinct peaks in the ultraviolet spectral range, particularly at significant energy levels of 5.64 eV and 24.56 eV for the iron-based compound, 4.83 eV and 24.65 eV for the cobalt-based compound, and a prominent peak at 25.53 eV for the chromium-based compound. This observation indicates the potential of these materials as optical filters across various frequency bands, paving the way for practical applications.

The absorption coefficient, $\alpha(\omega)$, is crucial for assessing the suitability of a material for applications dependent on light absorption. This coefficient quantifies the amount of light absorbed by the material. Our compounds demonstrate substantial absorption in the ultraviolet (UV) spectrum, ranging from $278.9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ to $286.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ across an energy range of 24.67 eV–24.74 eV, as shown in Fig. 9a, 9b, and 9c. This energy range corresponds to a wavelength span of approximately 50 nm, underscoring the potential of these compounds as effective UV absorbers, a phenomenon supported by previous research [63].

The reflectance coefficient, $R(\omega)$, is another critical parameter that provides insights into the reflective characteristics of materials. In our

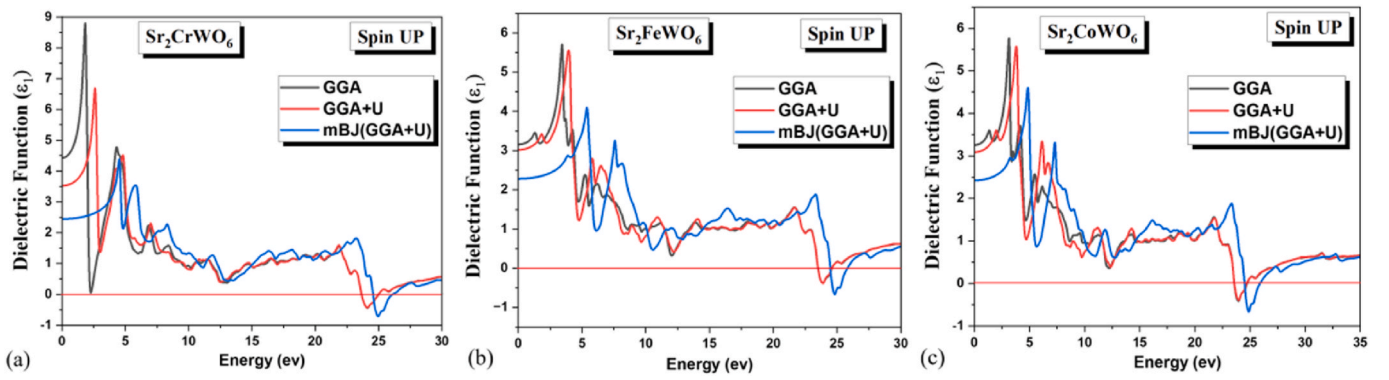


Fig. 7. The variation of the real parts (ϵ_1) of the dielectric function as a function of energy obtained using GGA, GGA + U and mBJ-GGA + U for (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2FeWO_6 , and (c) Sr_2CoWO_6 .

Table 5

The calculated static dielectric constant $\epsilon_1(0)$, the minimum value of $\epsilon_1(\omega)$, the refractivity at zero frequency $R(0)$ and the maximum reflectivity R_{max} for Sr_2TmWO_6 (Tm=Cr, Fe, and Co).

	$\epsilon_1(0)$	Min ϵ_1	$R(0)$	R_{max}
Sr_2CrWO_6	2.27	-0.67	4.11	36.31 (at 25.29 eV)
Sr_2FeWO_6	2.43	-0.73	4.91	35.95 (at 25.46 eV)
Sr_2CoWO_6	2.41	-0.68	4.80	34.97 (at 25.33 eV)

study, all examined compounds displayed moderate reflectance levels, ranging from 23.3 eV to 27 eV. Specifically, a peak reflectance of 0.35 was observed at 25.44 eV for Sr_2CrWO_6 (Fig. 10a). Similarly, Sr_2FeWO_6

exhibited a peak reflectance of 0.36 at 25.32 eV, corresponding to a wavelength (λ) of 48.97 nm (Fig. 10b), while Sr_2CoWO_6 showed a peak reflectance of 0.34 at 25.40 eV (Fig. 10c). These findings highlight the unique reflective behaviors of each compound, significantly enhancing our understanding of their optical properties and interactions with light sources.

Overall, the optical properties of all three compounds exhibit remarkable similarities, primarily due to their close positioning within the same row of the transition metal series. This proximity plays a critical role in generating the shared optical characteristics observed in these materials. The photoconducting and absorption properties of these compounds suggest promising applications in UV-absorbing coatings, deep-ultraviolet nonlinear optics, and UV sensors [73,74].

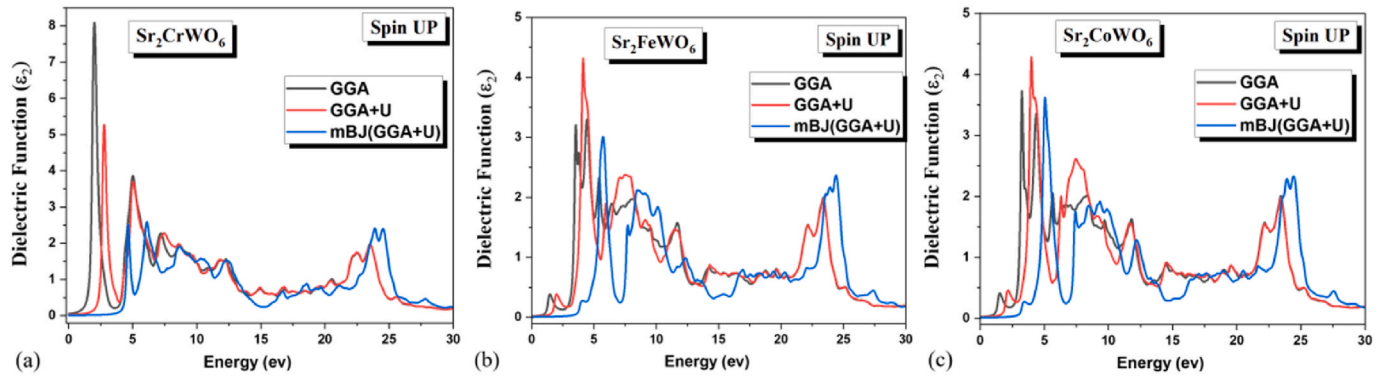


Fig. 8. The variation of the imaginary parts (ϵ_2) of the dielectric function as a function of energy obtained for up spin channel using GGA, GGA + U and mBJ-GGA + U for (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2FeWO_6 , and (c) Sr_2CoWO_6 .

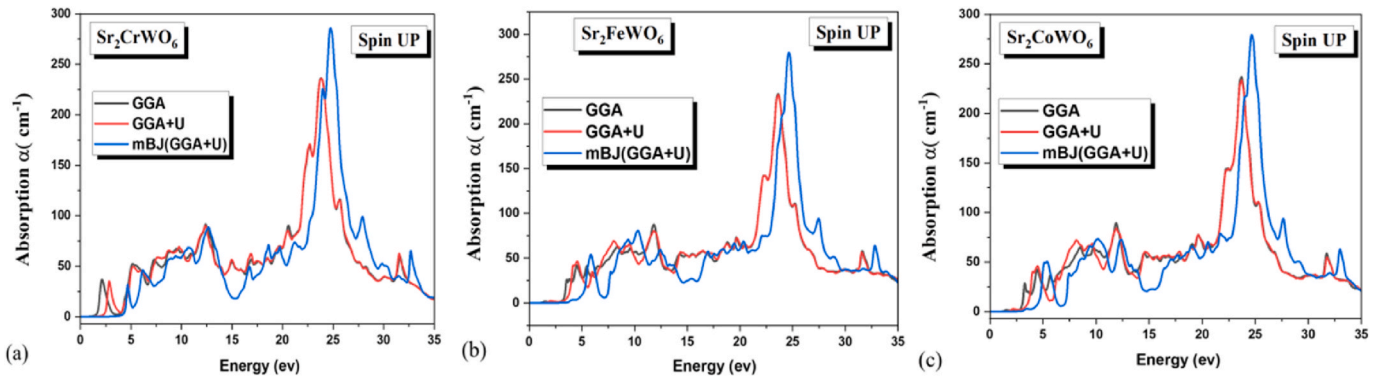


Fig. 9. The variation of the absorption spectra (α) as a function of energy obtained for up spin channel using GGA, GGA + U and mBJ-GGA + U for (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2FeWO_6 , and (c) Sr_2CoWO_6 .

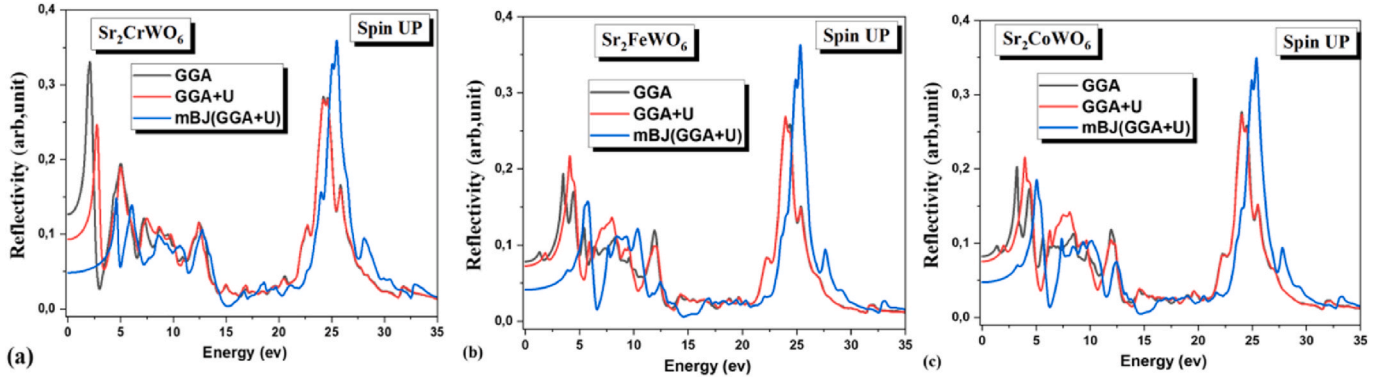


Fig. 10. The variation of the reflectivity spectra (R) as a function of energy obtained for up spin channel using GGA, GGA + U and mBJ-GGA + U for (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2FeWO_6 , and (c) Sr_2CoWO_6 .

3.6. Thermoelectric properties

Thermoelectricity, the process of converting heat into electrical energy, has garnered significant attention due to the growing emphasis on recovering wasted thermal energy. This method of transforming thermal energy into electricity represents a promising renewable energy source, especially given the substantial daily consumption of fossil fuels for various domestic and industrial electrical needs. Unfortunately, a considerable portion of this energy is lost as heat, complicating efficient energy harnessing. However, with rising energy demands and a global push for sustainable solutions, the untapped potential of waste heat emerges as a critical resource. By utilizing thermoelectric modules that exploit the Seebeck effect, it becomes feasible to convert thermal gradients into electric currents, facilitating effective waste heat recovery.

To gain a comprehensive understanding of the thermoelectric characteristics of the double perovskite material Sr_2TmWO_6 ($\text{Tm} = \text{Cr, Fe, Co}$), it is essential to analyze the evolution of several fundamental parameters in relation to temperature variations or chemical potential. Key parameters include electrical conductivity per relaxation time (σ/τ), the Seebeck coefficient (thermopower, denoted as S), electronic thermal conductivity per relaxation time (κ_e/τ), and the figure of merit (ZT). A meticulous examination of how these parameters fluctuate with temperature for Sr_2TmWO_6 is crucial for uncovering valuable insights into its thermoelectric properties.

Fig. 11 illustrates the variations in the Seebeck coefficient for the three compounds— Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 —across different temperature ranges, employing three approximations: GGA, GGA + U , and mBJ-GGA + U . Notably, the Seebeck coefficient reaches maximum values of -2.8 mV/K and -3.0 mV/K at temperatures of 400 K and 350 K for Sr_2CrWO_6 and Sr_2FeWO_6 , respectively, under the mBJ-GGA + U approximation (Fig. 11a and 11b). Following these peaks, a

noticeable decline in the Seebeck coefficient occurs as temperature increases, a trend also observed in the other approximations, albeit with some numerical variations. In contrast, for Sr_2CoWO_6 , subtle differences arise between the results from GGA and GGA + U compared to the mBJ-GGA + U approximation (Fig. 11c). It becomes evident that in the GGA and GGA + U approximations, charge carriers are primarily categorized as holes, whereas the mBJ-GGA + U approximation suggests that electrons are likely the primary charge carriers. The mBJ-GGA + U approximation is recognized for its high accuracy and alignment with experimental observations. Within this approximation, the highest recorded Seebeck coefficient for Sr_2CoWO_6 is -3.08 mV/K at 450 K, after which a gradual decrease is noted.

High electrical conductivity per relaxation time (σ/τ) is essential for materials intended for thermoelectric applications [75]. A higher σ/τ value reduces heat losses typically caused by the Joule effect. Fig. 12 illustrates the variation of electrical conductivity (σ/τ) across the temperature range of 0 K–900 K for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 and Sr_2CoWO_6 , determined using the mBJ-GGA + U approximation. The data indicate a steady increase in σ/τ from low levels up to 600 K. Beyond this critical temperature, σ/τ experiences a significant nonlinear increase, reaching values of 2.08×10^{13} , 0.16×10^{13} , and $8.9 \times 10^{13} \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ for Sr_2CrWO_6 , Sr_2CoWO_6 and Sr_2FeWO_6 at 900 K, respectively. This notable temperature-driven enhancement can be attributed to the increased thermal energy of electrons at elevated temperatures, leading to a more efficient conductive state.

Interestingly, the results show that Sr_2FeWO_6 exhibits superior electrical conductivity compared to the other compounds. This enhanced conductivity significantly reduces Joule losses in electrical power transmission, making these compounds highly desirable for thermoelectric applications. Both electronic (κ_e) and lattice (κ_l) components contribute to the total thermal conductivity (κ) of a material,

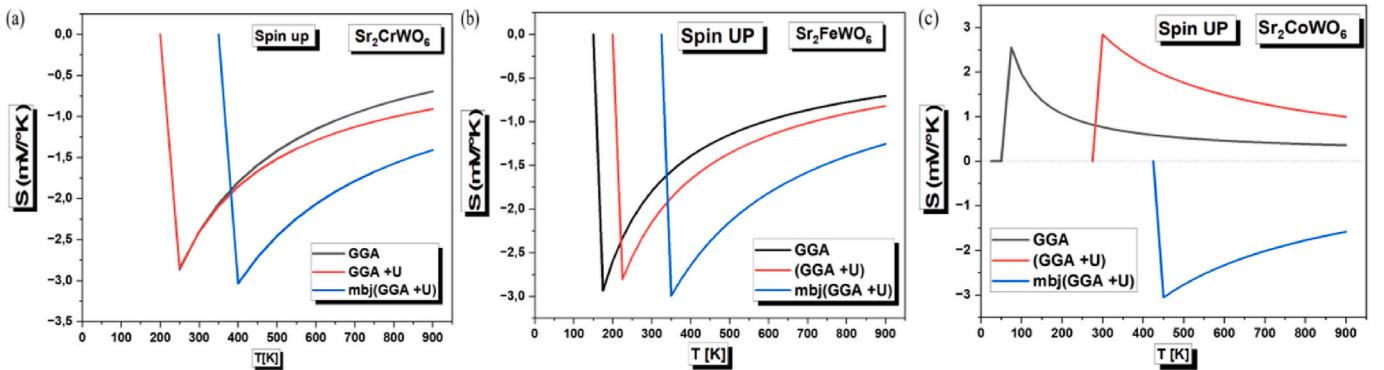


Fig. 11. The variation of the Seebeck coefficient (S) as a function of temperature obtained for up spin channel using GGA, GGA + U and mBJ-GGA + U for (a) Sr_2CrWO_6 , (b) Sr_2FeWO_6 , and (c) Sr_2CoWO_6 .

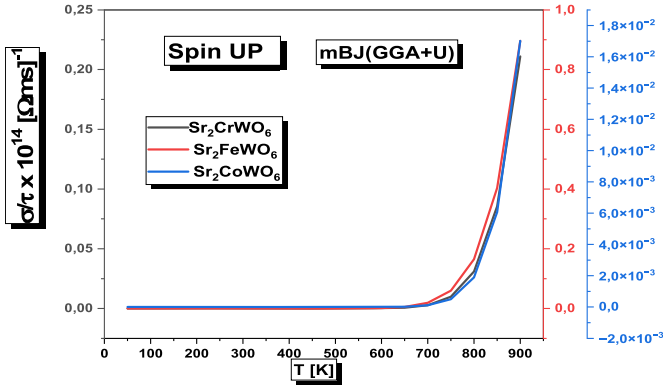


Fig. 12. The variation of the electrical conductivity per relaxation time (σ/τ) as a function of temperature obtained for up spin channel using mBJ-GGA + U for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 .

expressed as:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \quad (11)$$

This study focuses on calculating the electronic component (κ_e) of thermal conductivity, while the phononic thermal conductivity is estimated using the Slack relation:

$$\kappa_l = A \cdot \frac{\bar{M} \theta_D^3 \delta}{\gamma^2 n^3 T} \quad (12)$$

A is a material-dependent dimensional constant (typically close to 3×10^{-8}), θ_D is the Debye temperature (in K), $\bar{M}$ is the average molar mass of the atom (in kg), δ is the volume per atom, γ is the Grüneisen coefficient (a measure of the dependence of phonon frequency on crystal volume), n is the number of atoms per unit cell, and T is the temperature (in K). Notably, the thermal conductivity due to lattice vibrations (phonons) is significant at low temperatures. The curves of electrical conductivity and electronic thermal conductivity appear quite similar consistent with the Wiedemann-Franz law:

$$K = \frac{3}{4} L T \quad (13)$$

where K is the thermal conductivity, T is the absolute temperature, and L is the Lorenz number.

As the temperature rises, electronic thermal conductivity increases (Fig. 13), indicating a greater availability of charge carriers at higher temperatures. The maximum thermal conductivity of these materials at 900 K is 0.37×10^{11} W/K-m, 1.27×10^{11} W/K-m, and 0.039×10^{11} W/K-m for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 , respectively, during the required relaxation time $\tau = 0.8 \times 10^{-14}$ s, as suggested in the BoltzTraP user manual [76]. The results indicate that the thermal conductivity of Sr_2CoWO_6 is inferior compared to the other compounds, highlighting its potential advantage in thermal applications.

The effectiveness of any thermoelectric material is assessed through the computation of the figure of merit (ZT):

$$ZT = S^2 T \frac{\sigma}{K} \quad (14)$$

A high ZT value indicates a favorable thermoelectric material [77, 78]. Fig. 14 presents the dimensionless figure of merit (ZT) for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 and Sr_2CoWO_6 as a function of temperature. At relatively low temperatures (ranging from 50 K to 350 K), the ZT values are extremely low (almost zero). However, at medium to high temperatures (from the 350 K–450 K), these values approach unity, making these materials particularly interesting for thermoelectric applications. It is important to note that the thermal conductivity due to lattice vibrations has a minimal effect on the thermoelectric quality of these materials in this temperature range.

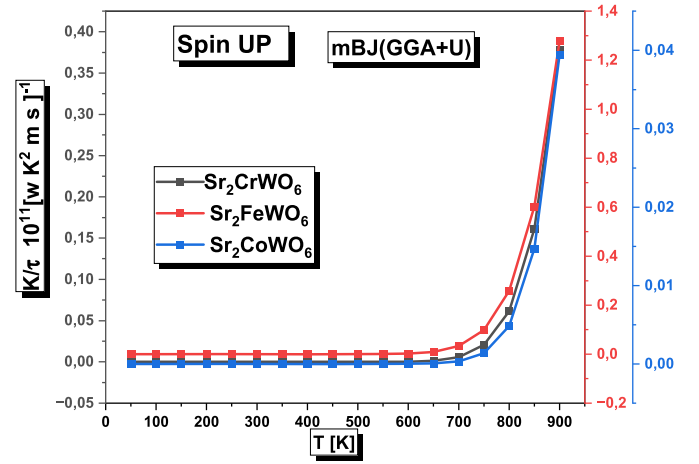


Fig. 13. The variation of the electronic thermal conductivity per relaxation time (κ/τ) as a function of temperature obtained for up spin channel using mBJ-GGA + U for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 .

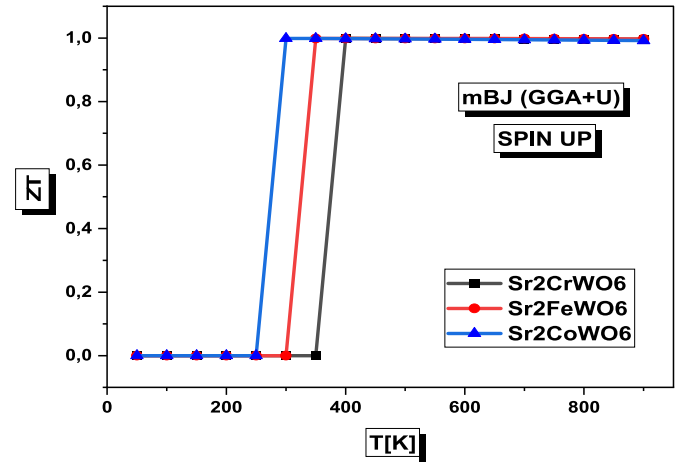


Fig. 14. The variation of the figure of merit (ZT) as a function of temperature obtained for up spin channel using mBJ-GGA + U for Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 .

Overall, these compounds are positioned as potential candidates for various applications, such as generators of electrical energy from heat sources. This study demonstrates that Sr_2TmWO_6 compounds exhibit high thermoelectric figures of merit (ZT) approaching unity over a broad temperature range, which is significant when compared to many conventional perovskites. Compounds such as RbAgBiBr_6 [79] and $\text{Ba}_2\text{DyTaO}_6$ [80] demonstrate noteworthy thermoelectric characteristics but typically reach their maximum performance at specific temperatures. The ability of Sr_2TmWO_6 compounds to maintain a high ZT across a range of temperatures enhances their suitability for applications requiring reliable thermoelectric performance, including thermal sensors and waste-heat recovery systems.

4. Conclusion

This manuscript presents a thorough theoretical investigation of the structural, elastic, dynamic, thermal, electronic, and optical properties of the double perovskite compounds Sr_2CrWO_6 , Sr_2FeWO_6 , and Sr_2CoWO_6 , utilizing the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method within the Wien2k software framework. The exploration of these compounds is driven by their promising applications in spintronics, optoelectronics, and thermoelectrics, as highlighted

in previous studies.

Our analysis of the crystal structure indicates that these compounds adopt a cubic configuration, characterized by the space group $Fm\bar{3}m$. Calculations of the elastic constants (C_{ij}) confirm that all examined compounds meet the criteria for elastic stability, indicating their reliability. Additionally, phonon spectrum analysis demonstrates that these compounds are dynamically stable, as evidenced by the absence of imaginary modes in their phonon dispersion relations.

To effectively address strong electron correlations, the GGA + U approach was integrated into the computational framework. This study systematically examines the band gaps, magnetic moments, and the thermoelectric figure of merit (ZT) as functions of the U parameter, identifying optimal values for each transition metal (Cr, Fe, Co) to achieve the desired electronic and magnetic properties.

The evaluation of thermoelectric characteristics, inferred from the calculated ZT values, indicates the potential applicability of these double perovskite compounds in thermoelectric applications across a wide temperature range. Furthermore, the investigation into optical properties, including the dielectric function and reflectivity, underscores the substantial optoelectronic potential of these materials.

The findings pave the way for advancements in thermoelectric materials aimed at effective energy harvesting and waste heat recovery, as well as in spintronic devices such as magnetic sensors and memory storage. Additionally, their optical characteristics position them as suitable candidates for applications in photovoltaics, light-emitting devices, and various fields of optoelectronics.

Future work should focus on experimental validation of the theoretical predictions to enhance the credibility of these findings. Investigating additional dopants or chemical modifications to these compounds may reveal pathways for tailoring their properties for specific technological applications. This investigation, therefore, enriches the existing knowledge of double perovskite materials while emphasizing their significant potential in contemporary technology.

CRedit authorship contribution statement

M. Hamdi Cherif has participated in the visualization and written the manuscript. **L. Beldi**: Methodology, Formal analysis, Data curation. **M. Houari**: Writing – original draft, Visualization, Supervision, Software. **B. Bouadjemi**: Writing – review & editing, Supervision, Software, Writing – review & editing, Validation, Investigation. **S. Haid**: Project administration, Methodology, Investigation. **M. Matougui**: Writing – original draft, Visualization, Methodology. **T. Lantri**: Investigation, Formal analysis, Data curation. **N. Mechehoud**: Methodology, Formal analysis. **A. Zitouni**: Project administration, Methodology. **W. Benstaali**: Visualization, Methodology. **S. Bentata**: Writing – original draft, Investigation. **Z. Aziz**: Writing – original draft, Methodology. B. Bouhafs is the supervisor of the manuscript and he prepared answer to reviewers comment on the manuscript.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgment

The authors would like to express their deepest gratitude to the Technology and Solid's Properties Laboratory, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University of Mostaganem, Mostaganem, Algeria.

Data availability

The data that has been used is confidential.

References

- [1] A.D.A. Bin Abu Sofian, H.R. Lim, H. Siti Halimatul Munawaroh, Z. Ma, K.W. Chew, P.L. Show, "Machine learning and the renewable energy revolution: exploring solar and wind energy solutions for a sustainable future including innovations, in: Energy Storage," Sustainable Development, 2024.
- [2] Z.Q.S. Nwokiediegwu, K.I. Ibekwe, V.I. Ilojiyanya, E.A. Etukudoh, O.B. Ayorinde, Renewable energy technologies in engineering: a review of current developments and future prospects, *Engineering Science & Technology Journal* 5 (2024) 367–384.
- [3] A. Sharma, S. Masoumi, D. Gedefaw, S. O'Shaughnessy, D. Baran, A. Pakdel, "Flexible solar and thermal energy conversion devices: organic photovoltaics (OPVs), organic thermoelectric generators (OTEGs) and hybrid PV-TEG systems," *Appl. Mater. Today* 29 (2022) 101614.
- [4] S. Wang, C. Chen, Z. Zhang, Y. Cai, Y. Zhang, S. Gao, W. Chen, S. Guo, E. Abdurym, C. Dong, Efficient thermoelectric properties and high UV absorption of stable zinc-doped all-inorganic perovskite for BIPV applications in multiple scenarios, *Sol. Energy* 267 (2024) 112240.
- [5] C. Liu, F. Li, L.P. Ma, H.M. Cheng, Advanced materials for energy storage, *Advanced materials* 22 (2010) E28–E62.
- [6] T.M. Gür, Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 2696–2767.
- [7] E. Pomerantseva, F. Bonaccorso, X. Feng, Y. Cui, Y. Gogotsi, Energy storage: the future enabled by nanomaterials, *Science* 366 (2019) eaan8285.
- [8] Y.B. Idriss, B. Bouadjemi, M. Matougui, M. Houari, T. Lantri, S. Haid, S. Bentata, Hubbard's parameter influence on Ba₂GdReO₆ properties, a promising ferromagnetic double Perovskite oxide for thermoelectric applications, *Rev. Mex. Fisica* 69 (2023) 1–11, 051006 1–11-051006.
- [9] T. Lantri, A. Mostefa, M. Houari, S. Mesbah, S. Haid, Y. Guernit, B. Bouadjemi, M. Matougui, S. Bentata, Ab initio exploration of A₂AlAgCl₆ (A = Rb, Cs): unveiling potentials for UV optoelectronic applications, *J. Mol. Model.* 30 (2024) 195.
- [10] A. Harbi, M. Moutaabbid, First-principles investigation of structural, elastic, thermoelectric, electronic, and optical properties of ordered double perovskite Ba₂MWO₆ (M = Mg, Zn, and Cd), *J. Supercond. Nov. Magnetism* 35 (2022) 3447–3456.
- [11] M. Houari, B. Bouadjemi, A. Abbad, W. Benstaali, S. Haid, T. Lantri, A. Zitouni, S. Bentata, B. Bouhafs, Z. Aziz, Structural, electronic and optical properties of cubic fluoropasolite Cs₂NaYF₆ by density functional theory, *Chin. J. Phys.* 56 (2018) 1756–1763.
- [12] S. Haid, W. Benstaali, A. Abbad, B. Bouadjemi, S. Bentata, Z. Aziz, Thermoelectric, structural, optoelectronic and magnetic properties of double perovskite Sr₂CrTaO₆: first principle study, *Mater. Sci. Eng., B* 245 (2019) 68–74.
- [13] A.M. Mebed, S. Al-Qaisi, M.A. Ali, Study of optoelectronic and thermoelectric properties of double perovskites Rb₂AgBiX₆ (X = Br, I): by DFT approach, *The European Physical Journal Plus* 137 (2022) 1–8.
- [14] M. Ullah, S.A. Khan, G. Murtaza, R. Khenata, N. Ullah, S.B. Omeran, Electronic, thermoelectric and magnetic properties of La₂NiMnO₆ and La₂CoMnO₆, *J. Magn. Magn. Mater.* 377 (2015) 197–203.
- [15] S. Haid, B. Bouadjemi, S. Bentata, T. Lantri, A. Çoruh, A. Zitouni, B. Bouhafs, Z. Aziz, Magnetic, optoelectronic, and thermodynamic properties of Sr₂CrXO₆ (X = La and Y): half-metallic and ferromagnetic behavior, *J. Supercond. Nov. Magnetism* 31 (2018) 3965–3979.
- [16] A. Guesmia, M. Terkhi, I. Bouchentouf, M. Houari, B. Bouadjemi, A. Zitouni, M. Matougui, S. Haid, T. Lantri, B. Achour, Exploring optical behaviour based tantalum suggested Ba₂BTaO₆ (B = Gd and Yb) double perovskites for advanced photonics and optoelectronic devices, *Indian J. Phys.* (2024) 1–15.
- [17] M. Amin, A.S. Alofi, T.M. Al-Daraghme, O. Zayed, M. mana Al-Anazy, A. Aljameel, M. Younas, R. Karmouch, Q. Mahmood, M. Adam, Role of 4d electrons in room temperature ferromagnetism, and thermoelectric properties of Sr₂CrXO₆ (X = Nb, Mo) for spintronic applications, *Mater. Chem. Phys.* 312 (2024) 128643.
- [18] P. Mondal, N.A. Shahed, S. Khanom, M.K. Hossain, F. Ahmed, Effect of oxygen defects in tuning the half-metallic and optical nature of Sr₂CoXO₆ (X = Mo & W): a first-principles study, *Mater. Chem. Phys.* 277 (2022) 125429.
- [19] P. Sanyal, A. Halder, L. Si, M. Wallerberger, K. Held, T. Saha-Dasgupta, Magnetism in Sr₂CrMoO₆: a combined ab initio and model study, *Physical review B* 94 (2016).
- [20] B. Manoun, J.M. Igartua, P. Lazor, A. Ezzahi, High temperature induced phase transitions in Sr₂ZnWO₆ and Sr₂CoWO₆ double perovskite oxides: Raman spectroscopy as a tool, *J. Mol. Struct.* 1029 (2012) 81–85.
- [21] M.M. Hasan, M. Khan, M. Afsuddin, M.L. Ali, Pressure-driven perfection: advancing lead-free halide perovskites Rb₂AgBiX₆ (X = Br, Cl) for optoelectronic applications, *Heliyon* 10 (2024) e39285.
- [22] M. Lv, S. Ni, Z. Wang, T. Cao, X. Xu, Cation ordering/disordering effects upon photocatalytic activity of CrNbO₄, CrTaO₄, Sr₂CrNbO₆ and Sr₂CrTaO₆, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 1550–1558.
- [23] P. Hohenberg, W. Kohn, Density functional theory (DFT), *Phys. Rev* 136 (1964) B864.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, "wien2k," An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties 60 (2001).

- [25] P. Mondal, N.A. Shahed, S. Khanom, M.K. Hossain, F. Ahmed, First-principles calculations to investigate effect of uniaxial stress on optical and magnetic properties of Sr_2XWO_6 ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Co} \text{ \& } \text{Ni}$), *Mater. Sci. Eng.*, B 298 (2023) 116875.
- [26] V. Antonov, L. Bekenov, Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism in $\text{A}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{B}' = \text{W}, \text{Re}$, and Os) oxides, *Low Temp. Phys.* 43 (2017) 578–589.
- [27] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [28] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [30] V. Anisimov, O. Gunnarsson, Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals, *Physical review B* 43 (1991) 7570.
- [31] H.-T. Jeng, G. Guo, First-principles investigations of orbital magnetic moments and electronic structures of the double perovskites $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$, and Sr_2CrWO_6 , *Physical review B* 67 (2003) 094438.
- [32] J. Zhang, W.-J. Ji, J. Xu, X.-Y. Geng, J. Zhou, Z.-B. Gu, S.-H. Yao, S.-T. Zhang, Giant positive magnetoresistance in half-metallic double-perovskite Sr_2CrWO_6 thin films, *Sci. Adv.* 3 (2017) e1701473.
- [33] J. Tao, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J.P. Perdew, Exact-exchange energy density in the gauge of a semilocal density-functional approximation, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* 77 (2008) 012509.
- [34] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [35] A. Togo, I. Tanaka, First principles phonon calculations in materials science, *Scripta Mater.* 108 (2015) 1–5, 11/01/2015.
- [36] X. Song, S. Yang, G. Wang, J. Lin, L. Wang, T. Meier, W. Yang, Control of the electron dynamics in solid-state high harmonic generation on ultrafast time scales by a polarization-skewed laser pulse, *Opt Express* 31 (2023) 18862–18870.
- [37] S. Haid, B. Bouadjemi, K. Azil, T. Lantri, M. Houari, M. Matougui, S. Bentata, Numerical assessment of physical properties of $\text{Ba}_2\text{DyTaO}_6$ ferroelectric rare earth-based compound and estimation of the Curie temperature for energy harvesting and spintronic applications, *J. Electron. Mater.* 53 (2024) 75–85.
- [38] E. Whittaker, R. Muntus, Ionic radii for use in geochemistry, *Geochem. Cosmochim. Acta* 34 (1970) 945–956.
- [39] H.-E.M. Saad, S. Althoyaib, Half-metallic and insulating natures in Ru-based ordered double perovskite oxides $\text{Ba}_2\text{XIIIIRuVO}_6$ ($\text{X} = \text{V}, \text{Cr}$) induced by 3d- t_{2g} orbital filling, *Mater. Chem. Phys.* 190 (2017) 230–240.
- [40] J.B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M.S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal, D.D. Sarma, Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CrWO}_6$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$), *Physical review B* 68 (10/24) (2003) 144431.
- [41] J. Wang, J. Meng, Z. Wu, Theoretical insights on the electron doping and Curie temperature in La-doped Sr_2CrWO_6 , *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 3313–3318.
- [42] E. Güler, M. Güler, Elastic and mechanical properties of cubic diamond under pressure, *Chin. J. Phys.* 53 (2015) 195–205.
- [43] Q. Dai, Q.-Q. Liang, T.-Y. Tang, H.-X. Gao, S.-Q. Wu, Y.-L. Tang, The structural, stability, electronic, optical and thermodynamic properties of Ba_2AsXO_6 ($\text{X} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) double perovskite oxides: a First-Principles study, *Inorg. Chem. Commun.* 166 (2024) 112591.
- [44] C.-S. Man, M. Huang, A representation theorem for material tensors of weakly-textured polycrystals and its applications in elasticity, *J. Elasticity* 106 (2012) 1–42.
- [45] A. Zitouni, G. Remil, B. Bouadjemi, W. Benstaali, T. Lantri, M. Matougui, M. Houari, Z. Aziz, S. Bentata, Insight into structural, electronic, magnetic, and elastic properties of full-heusler alloys Co_2Y ($\text{Y} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Fe}$, and Mo): ab initio study, *JETP Letters* 112 (2020) 290–298.
- [46] S.A. Shah, M. Husain, V. Tirth, A. Azzouz-Rached, N. Rahman, A. Khan, First-principles calculations to investigate the structural, electronic, optical, mechanical, and thermodynamic properties of double perovskites $\text{Ba}_2\text{WB}'\text{O}_6$ ($\text{B}' = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$, and Zn), *Optik* 300 (2024) 171636.
- [47] R. Khatun, A. Rahman, D.C. Roy, A.A. Khatun, M. Hossain, U. Rani, P.K. Kamlesh, A. Irfan, S.C. Mouna, DFT study on the structural, mechanical, electronic, optical and thermodynamic properties of recently synthesized MAX Phase compounds A_3InC_2 ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Hf}$) under ambient and elevated pressure, *Mater. Today Commun.* 40 (2024) 109964.
- [48] A.I. Lebedev, Ab initio calculations of phonon spectra in ATiO_3 perovskite crystals ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), *Physics of the solid state* 51 (2009) 362–372, 02/01/2009.
- [49] F. Gittes, F.C. MacKintosh, Dynamic shear modulus of a semiflexible polymer network, *Phys. Rev. E* 58 (1998) R1241–R1244.
- [50] N. Chami, O. Arbouche, S. Chibani, F.Z. Driss Khodja, K. Amara, M. Ameri, Y. Al-douri, M. Adjdir, Computational prediction of structural, electronic, elastic, and thermoelectric properties of FeVX ($\text{X} = \text{As}, \text{P}$) half-heusler compounds, *J. Electron. Mater.* 49 (2020) 4916–4922, 08/01/2020.
- [51] D. Behera, A. Dixit, B. Nahak, A. Srivastava, S. Dubey, R. Sharma, A.K. Mishra, S. K. Mukherjee, Structural, electronic, elastic, vibrational and thermodynamic properties of antiperovskites Mg_3NX ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}$): a DFT study, *Phys. Lett.* 453 (2022/11/29/2022) 128478.
- [52] D.-Y. Hu, X.-H. Zhao, T.-Y. Tang, L. Li, Y.-L. Tang, Insights on structural, elastic, electronic and optical properties of double-perovskite halides $\text{Rb}_2\text{CuBiX}_6$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$), *J. Phys. Chem. Solid.* 167 (2022/08/01/2022) 110791.
- [53] D.E. Bugaris, J.P. Hodges, A. Huq, H.-C. Zur Loye, Crystal growth, structures, and optical properties of the cubic double perovskites Ba_2MgWO_6 and Ba_2ZnWO_6 , *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2293–2298.
- [54] I.D. Parrey, F. Bilican, C. Kursun, H.H. Kart, K.A. Parrey, Mechanical stability and energy gap evolution in Cs-based Ag, Bi halide double perovskites under high pressure: a theoretical DFT approach, *ACS Omega* 8 (2023) 26577–26589.
- [55] M. Jamil, Q. Ain, J. Munir, H. Murtaza, H.M. Ghaitan, A.S. Aldwayyan, A.A. A. Ahmed, S.M. Qaid, Investigations of the structural, mechanical and optoelectronic attributes of $\text{Rb}_2\text{TlB}'\text{I}_6$ ($\text{B}' = \text{As}, \text{Ga}$) double perovskites for photovoltaics, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2024) 1–11.
- [56] H. Xiao, J. Tahir-Kheli, W.A. Goddard III, Accurate band gaps for semiconductors from density functional theory, *The journal of physical chemistry letters* 2 (2011) 212–217.
- [57] J.-H. Parq, "Estimation of Effective Parameters for the Transition-Metal Complexes by Mapping Self-Interaction Correction onto GGA+ U," 2020.
- [58] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Delin, Electronic structure of the ferromagnetic double-perovskites $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$, Sr_2CrWO_6 , and $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$, *J. Phys. Conf.* 29 (2006/01/01/2006) 50.
- [59] S. Ravi, Spin transport through silicon using a double perovskite-based magnetic tunnel junction, *Superlattice. Microst.* 147 (2020) 106688.
- [60] Y. Yin, Q. Li, A review on all-perovskite multiferroic tunnel junctions, *Journal of Materiomics* 3 (2017) 245–254.
- [61] X. Liang, A. Matyushov, P. Hayes, V. Schell, C. Dong, H. Chen, Y. He, A. Will-Cole, E. Quandt, P. Martins, Roadmap on magnetoelectric materials and devices, *IEEE Trans. Magn.* 57 (2021) 1–57.
- [62] A. Hirohata, K. Takanashi, Future perspectives for spintronic devices, *J. Phys. Appl. Phys.* 47 (2014) 193001.
- [63] P. Mondal, N.A. Shahed, S. Khanom, M.K. Hossain, F. Ahmed, Effect of oxygen defects in tuning the half-metallic and optical nature of Sr_2CoXO_6 ($\text{X} = \text{Mo} \text{ \& } \text{W}$): a first-principles study, *Mater. Chem. Phys.* 277 (2022/02/01/2022) 125429.
- [64] C. Wang, Y. Xu, W. Hao, R. Wang, X. Zhang, K. Sun, X. Hao, Comparative studies of magnetic properties in osmates with the double perovskite structure, *Physical review B* 99 (2019) 035126.
- [65] Y. Hinatsu, Y. Doi, Magnetic susceptibility and specific heat of uranium double perovskite oxides Ba_2MUO_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 2079–2085.
- [66] T.K. Mandal, M. Greenblatt, Transition metal oxides: magnetoresistance and half-metallicity, *Functional Oxides* (2010) 257–293.
- [67] R. Masrour, G. Kadim, A. Jabar, E.K. Hlil, M. Ellouze, Emerging opportunities for $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ and Sr_2CrWO_6 double perovskites in potential magnetic refrigerants and spintronics in room temperature regime, *Appl. Phys. A* 128 (2022/11/03/2022) 1023.
- [68] S. Berri, First-principles study on half-metallic properties of the $\text{Sr}_2\text{GdReO}_6$ double perovskite, *J. Magn. Magn. Mater.* 385 (2015/07/01/2015) 124–128.
- [69] S.F. Matar, M. Subramanian, A. Villesuzanne, V. Eyert, M.-H. Whangbo, First principles investigation of the electronic structure of $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$: an insulating ferromagnet, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 116–119.
- [70] N. Rammeh, H. Ehrenberg, H. Fuess, A. Cheikh-Rouhou, Structure and magnetic properties of the double-perovskites $\text{Ba}_2(\text{B}, \text{Re})\text{O}_6$ ($\text{B} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ and Ni), *Phys. Status Solidi C* 3 (2006) 3225–3228.
- [71] M. Arejda, A. Abbassi, A. Kadiri, The electronic, magnetic and optical properties of Ba_2MUO_6 compounds with ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cd}$ and Zn): DFT calculation, *Opt. Quant. Electron.* 53 (2021/07/14/2021) 404.
- [72] B. Bouadjemi, M. Houari, S. Benatmane, M. Matougui, S. Haid, S. Bentata, B. Bouhafs, Ab-initio investigation of optoelectronic properties for elpasolite $\text{Cs}_2\text{NaVCl}_6$ using GGA+U approach: band gap engineering, *Computational Condensed Matter* 26 (2021/03/01/2021) e00531.
- [73] S. Zhao, P. Gong, L. Bai, X. Xu, S. Zhang, Z. Sun, Z. Lin, M. Hong, C. Chen, J. Luo, Beryllium-free $\text{Li}_4\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$ for deep-ultraviolet nonlinear optical applications, *Nat. Commun.* 5 (2014/05/29/2014) 4019.
- [74] P.G. Parejo, M. Zayat, D. Levy, Highly efficient UV-absorbing thin-film coatings for protection of organic materials against photodegradation, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2165–2169.
- [75] O. Rabina, Y.-M. Lin, M.S. Dresselhaus, Anomalous high thermoelectric figure of merit in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ nanowires by carrier pocket alignment, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 81–83.
- [76] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006/07/01/2006) 67–71.
- [77] A. Taleb, A. Chahed, M. Boukli, H. Rozale, B. Amrani, M. Rahmoune, A. Sayade, Structural, magneto-electronic and thermophysical properties of the new d0 quaternary heusler compounds KsCrZ ($\text{Z} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), *Rev. Mexic. Fisica* 66 (2020) 265–272.
- [78] M. Houari, S. Mesbah, T. Lantri, B. Bouadjemi, A. Boucherdoud, A. Khatar, A. Akham, S. Haid, B. Achour, S. Bentata, M. Matougui, Investigating the physical and optoelectronic characteristics of Co_2ZrZ compounds: findings from computational analysis and thermoelectric evaluation, *J. Mol. Model.* 30 (2024/03/22/2024) 110.
- [79] Aqtash Nabil Al, et al., "First-principles calculations to investigate structural, mechanical, electronic, optical, and thermoelectric properties of novel cubic double Perovskites $\text{X}_2\text{AgBiBr}_6$ ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) for optoelectronic devices, *Molecular Simulation* 49 (16) (2023) 1561–1572.
- [80] T. Babu, J. Koshy, $\text{Ba}_2\text{RETaO}_6$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$, and Dy), A group of chemically stable substrates for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films, *J. Solid State Chem.* 126 (1996) 202–207.