



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



N° D'ORDRE : D 76/2019

THÈSE

Présenté pour obtenir le

DIPLÔME DE DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

En

Spécialité : **Génie des Procédés**

Option : **Technologie, Structure et Propriétés des Solides**

Par

Mr. HAID Slimane

**Etude Ab – Initio des Propriétés Structurales, Electroniques
et Thermodynamiques des Matériaux Doubles Pérovskite.**

Soutenue le : 31 / 01 / 2019

Devant le jury composé de :

Mr. AZIZ Zoubir	Président	Professeur	Université de Mostaganem
Mr. ABBAR Boucif	Examineur	Professeur	Université de Sidi-Bel Abbas
Mr. BOUHAFS Bachir	Examineur	Professeur	Université de Sidi-Bel Abbas
Mr. BOUADJEMI Bouabdellah	Directeur de thèse	MCA	Université de Mostaganem
Mr. BENTATA Samir	Co-Directeur de thèse	Professeur	Université de Mascara

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2018 / 2019



Albert Szent-Györgyi « 1893-1986 »

*« La Recherche Consiste à Observer ce que
Tous Ont Observé et à Penser à ce que
Personne D'autre n'a Pensé »*

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermodynamique des doubles pérovskites de stœchiométrie $A_2BB'O_6$ à base de strontium et de chrome ; $Sr_2CrB'O_6$ avec $B' = Zr, Y, La$ et Ta , en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par trois approximations PBE-GGA, GGA+U et mBJ+GGA. Les résultats que nous avons obtenus ont montré que les composés Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 et Sr_2CrLaO_6 sont stables dans la phase ferromagnétique (FM) tandis que le composé Sr_2CrTaO_6 est stable dans la phase ferrimagnétique (FiM). Pour les propriétés électroniques nos résultats indiquent que tous ces composés étudiés possèdent un caractère demi-métallique avec une polarisation de spin $P=100\%$ au niveau de Fermi et un gap d'énergie direct pour les composés Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 et Sr_2CrTaO_6 et un gap indirect pour le composé Sr_2CrLaO_6 . Pour les propriétés magnétiques le moment magnétique total a été principalement dû au moment magnétique du métal de transition Cr. En ce qui concerne les propriétés optiques, nos prédictions obtenues concernant la fonction diélectrique, l'absorption, la réflectivité et la conductivité optique indiquent que ces oxydes doubles pérovskites ont des potentiels d'applications technologiques. Enfin, en utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique tel qu'il est implémenté dans le code GIBBS, nous avons présenté une étude prédictive sur l'influence de température et la pression sur nos composés.

Mots Clés : Propriétés structurales, thermodynamique, doubles pérovskite, demi-métallique, DFT, GGA, mBJ.

Abstract

In this work we have studied the structural, electronic, magnetic, optic and thermodynamic properties of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ ($\text{B}' = \text{Zr, Y, La, Ta}$) based on strontium and chromium, using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in the framework of the density functional theory (DFT) as implemented in the Wien2k code. The exchange- correlation potential was treated by three approximations PBE-GGA, GGA + U and mBJ-GGA. The obtained results showed that $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ are stable in the ferromagnetic phase (FM) while the $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ compound is stable in the ferrimagnetic one (FiM). Electronic properties indicate that all these compounds have a Half-metallic character with a spin polarization $P = 100\%$ at the Fermi level and a direct energy gap for $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ compounds and an indirect gap for the $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ compound. For magnetic properties the total magnetic moment was mainly due to the magnetic moment of the transition metal Cr. Regarding optical properties, our predictions about dielectric function, absorption, reflectivity and optical conductivity reveal that these double perovskite oxides have potentials for technological applications. Finally using the quasi-harmonic Debye model as implemented in the GIBBS code, we presented a prediction study about the influence of temperature and pressure on our compounds.

Keywords: Structural properties, thermodynamics, double perovskite, half-metallic, DFT, GGA, mBJ-GGA.

ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، المغناطيسية، الضوئية والخصائص الديناميكية الحرارية لثنائي البيروفسكايت ذو التركيبة الكيميائية $A_2BB'O_6$ على أساس السترونتيوم والكروم؛ حيث $Sr_2CrB'O_6$ مع $B' = La, Y, Zr$ وذلك باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً مع الكمون الكلي (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المزودة في برنامج Wien2k. كمون التبادل والترابط عولج بثلاثة تقريبات GGA، GGA+U و mBJ+GGA. أظهرت النتائج التي حصلنا عليها أن المركبات Sr_2CrZrO_6 و Sr_2CrYO_6 و Sr_2CrLaO_6 مستقرة في الطور الكهرومغناطيسي فيرومانيتيك (FM) بينما يكون المركب Sr_2CrTaO_6 مستقرًا في المرحلة المغناطيسية فيرومانيتيك (FiM). بالنسبة للخصائص الإلكترونية، تشير نتائجنا إلى أن جميع هذه المركبات المدروسة لها طابع شبه معدني مع استقطاب سبين $P = 100\%$ عند مستوى فيرمي وفجوة طاقة مباشرة للمركبات Sr_2CrZrO_6 و Sr_2CrYO_6 و Sr_2CrTaO_6 وفجوة طاقة غير مباشرة للمركب Sr_2CrLaO_6 . أما بالنسبة للخصائص المغناطيسية لهذه المركبات، فإن العزم المغناطيسي الكلي يرجع بشكل أساسي إلى العزم المغناطيسي للمعدن الانتقالي الكروم Cr. وفيما يتعلق بالخواص البصرية واستناداً على النتائج المتحصل عليها، تشير توقعاتنا المتعلقة بالوظيفة العازلة والامتصاص والانعكاسية والتوصيلية البصرية إلى أن هذه الأكاسيد ثنائية البيروفسكايت لديها إمكانات للتطبيقات التكنولوجية. أخيراً و باستخدام نموذج Debye شبه التوافقي الذي تم تطبيقه في حساب GIBBS، قدمنا دراسة توقعية لتأثير درجة الحرارة والضغط على مركباتنا.

الكلمات المفتاحية : الخصائص الهيكلية، الديناميكية الحرارية، ثنائي البيروفسكايت، نصف معدني، DFT، GGA و mBJ+GGA.

REMERCIEMENTS

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, sous la direction de Monsieur **BOUADJEMI Bouabdellah**, dans le groupe de recherche dénommé: propriétés des semi-conducteurs, dirigé par le professeur **BENTATA Samir**.*

*De part ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse monsieur **BOUADJEMI Bouabdellah**, qui m'a dirigé et encadré durant ces quatre années ainsi que pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de thèse que sur sa disponibilité permanente, son aide et sa compétence m'ont été d'un grand secours et un soutien certain dans la rédaction de cette thèse.*

*Je voudrais remercier vivement le professeur **BENTATA Samir**, mon co-directeur de thèse, qui m'a énormément appris durant mon travail. J'ai apprécié ses grandes compétences scientifiques, sa disponibilité et sa gentillesse.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury de cette thèse: Monsieur le Professeur **AZIZ Zoubir**, qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse, ainsi qu'aux Professeurs **ABBAR Boucif** et **BOUHAFS Bachir** d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.*

*Je remercie vivement mes proches qui m'ont soutenu pendant cette période ; **Dr. LANTRI Tayeb**, **M^r. MATOUGUI Mohamed** et **M^r. HOUARI Mohammed** pour leurs précieuse aide technique et scientifique autant que pour les discussions enrichissantes qui m'ont beaucoup aidé a bien maîtriser le code Wien2k. Egalement, je remercie vivement le professeur **CORUH Ali***

de l'université de Sakarya, (Turquie) *pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour son aide précieuse pendant mon stage de formation.*

*J'adresse mes profonds remerciements à Monsieur **MATOUGUI Mohamed, Dr. BENTATA Rachida et Dr. SOUIDI Amel** pour leurs aides à corriger ce manuscrit linguistiquement et scientifiquement.*

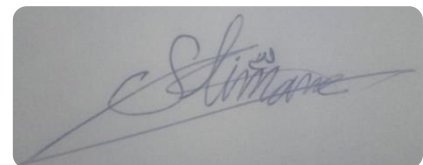
*A tout seigneur, tout honneur. Je tiens aussi à remercier les professeurs **A.CHOUAIH, Z.AZIZ, A.BOUHEKKA, M.CHAHI, W.BENSTALLI, A.ABBAD** et **N.HAOUAT** ainsi qu'aux enseignants **A.ZITOUNI, N.BOUKABCHA, Y.MAGROUS, S.YAHIAOUI** et **A.DJAAFRI** pour leurs aides, leurs conseils judicieux et leurs encouragements permanents.*

*Mes derniers remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail, chacun à sa manière. En particulier, **K.HAMOU, O.YOUB, S.CHERID, D.CHENINE, S.BENOSAME, N.BELKAFOUF, A.NEKROUF** et **Y.BENMALEM.***

Enfin je ne saurais oublier tout l'équipe de notre laboratoire LTPS pour leur soutien sans faille et pour l'esprit d'équipe qui les anime. C'est une chance d'avoir pu évoluer dans un groupe multidisciplinaire et aux compétences avérées et présentant un esprit de solidarité sans faille.

MERCI à tous...

HAIID Slimane



DÉDICACE

Avec mes sentiments les plus profonds et mon immense gratitude je dédie ce travail :

À mes parents pour l'éducation qu'ils m'ont prodiguée, en y mettant tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consenti à mon égard, pour le sens du devoir qu'ils m'ont enseigné depuis mon enfance. C'est grâce à vous que revient le mérite et l'honneur d'être ce que je suis.

À mes frères Hakim, Houari, Salah, Aimene et ma petite sœur Hanane, acceptez l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de votre confiance.

À toute ma famille grande et petite.

À tous ceux qui me sont chers et comptent pour moi, particulièrement aux KASMI Houria, AZIL Kenza et LANTRI Messaouda, également aux RANDI Ibrahim, SAOULA Belgacem, DIAB Abdelouahab, matallah Souleymane et BECHMOUM Mohamed

Ce travail est dédié également à ceux et celles qui m'ont donné le goût de la recherche, et qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours.

Merci à tous...

HAIID Slimane

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	II
Remerciements	V
Dédicace	VII
Table des matières	VIII
Liste des tableaux	XIII
Liste des figures	XIV
Nomenclature	XVIII
Introduction général	01

CHAPITRE I :

INTRODUCTION AUX METHODE DE PREMIER PRINCIPE

I. 1.	Introduction.....	08
I. 2.	l'équation de Schrödinger et l'Hamiltonian exact du cristal.....	08
I. 3.	Mise en œuvre des approximations.....	10
I. 3. 1	L'approximation de Born-Oppenheimer	11
I. 3. 2	L'approximation de Hartree-Fock.....	12
a.	<i>Approximation de Hartree:</i>	12
b.	<i>Spin-orbitales</i>	13
I. 4.	La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	14
I. 4. 1	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	14
a.	<i>Premier théorème :</i>	14
b.	<i>Deuxième théorème:</i>	15
I. 4. 2	Les équations de Kohn-Sham.....	16
I. 4. 3	Résolution des équations de Kohn-Sham.....	17
I. 5.	Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation.....	19
I. 5. 1	L'approximation de la densité locale (LDA).....	19
I. 5. 2	Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA.....	20
I. 5. 3	L'approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	20
I. 5. 4	L'approximation DFT + U.....	21

I. 5. 5	Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	22
I. 6.	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total.....	23
I. 6. 1	La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	24
I. 6. 2	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	26
I. 6. 3	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).....	27
a.	<i>Les fenêtres d'énergie multiple</i> :.....	28
b.	<i>Développement en orbitales locale (La méthode LAPW+LO)</i> :.....	29
I.7.	Description et utilisations du code WIEN2k.....	30
I.7.1.	Insérer les paramètres importants.....	30
I.7.2.	Initialisation.....	31
I.7.3.	Calcul auto-cohérent.....	32
I.7.4.	Détermination des propriétés.....	34
I.8.	Conclusion.....	34
	Références bibliographiques.....	35

CAHPITRE.II: L'ELECTRON DE SPIN

II.1.	Introduction.....	38
II.2.	Le Magnétisme.....	39
II.2.1 :	L'origine de magnétisme.....	39
II.2.2 :	Terminologie magnétique et unités.....	40
II.3.	Les différents types de magnétisme.....	42
II.3.1 :	Le diamagnétisme.....	43
II.3.2 :	Le paramagnétisme.....	43
II.3.3 :	Le ferromagnétisme.....	43
II.3.4 :	L'antiferromagnétisme.....	44
II.3.5 :	Le ferrimagnétisme.....	44

II.4.	Interactions d'échanges.....	46
II.4.1 :	Super échange.....	46
II.4.2 :	Double échange.....	47
II.5.	la spintroniques.....	48
II.5.1 :	définition et historique.....	48
II.5.2 :	Application de le spintronique.....	48
II.5.3 :	Fondement de la spintronique.....	49
II.6.	Phénomène de la spintronique.....	50
II.6.1 :	La Magnétorésistance Géante (MRG).....	50
II.6.2 :	La Magnétorésistance Colossale (MRC)	52
II.6.3 :	La Magnétorésistance tunnel (MRT).....	52
II.7.	Les matériaux pour la spintroniques.....	53
II.8.	Conclusion.....	54
	Références bibliographies.....	55

CHAPITRE.III :

PRESENTATION GENERALE DES MATERIAUX PEROVSKITES

III.1.	Introduction.....	57
III.2.	Approche structurelle.....	58
III.2.1.	Description de la structure pérovskite prototype.....	58
III.2.2.	Du pérovskite simple à double pérovskite.....	59
III.3.	Conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....	60
III.3.1.	Facteur de tolérance.....	60
III.3.2.	Ionicité des liaisons.....	62
III.3.3.	Coordination en fonction du rayon ionique.....	62
III.3.4.	Le rapport V_A / V_B	62
III.4.	Les écarts à la structure prototype.....	63
III.4.1.	L'inclinaison des octaèdres « classification de Glazer ».....	63

III.4.2.	Distorsions d'origines électroniques.....	65
a :	<i>La dégénérescence des orbitales d</i>	65
b.	<i>Effet Jahn-Teller</i>	67
III.5.	Propriétés physico-chimiques des pérovskites.....	68
III.6.	Domaines d'application des pérovskites.....	68
	Références bibliographiques.....	69

CHAPITRE.IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS PARTIE.I

Etude des propriétés physiques des matériaux double pérovskites $Sr_2CrB'O_6$ ($B' = Zr, Y, La$ et Ta)

IV.1.	Introduction et choix des matériaux à étudier.....	72
IV.2.	La Structure cristalline.....	73
IV. 3.	Détails de calcul.....	76
IV.4.	Les Propriétés Structurelles.....	78
IV. 5.	Les propriétés électroniques.....	84
IV.5.1 :	La Structure des bandes d'énergie.....	85
IV.5.2 :	La densité d'états.....	97
IV. 6.	Propriétés magnétiques.....	103
IV. 7.	Propriétés optiques.....	106
IV.7.1 :	La fonction diélectrique complexe (ϵ).....	107
IV.7.2 :	Coefficient d'absorption (α).....	110
IV.7. 3 :	La Réflectivité (R).....	112
IV.7.4 :	La conductivité optique (σ).....	113
IV.8.	Conclusion.....	115
	Références Bibliographies.....	116

CHAPITRE.IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS PARTIE.II

*L'effet de la température et pression sur les matériaux
double pérovskites $Sr_2CrB'O_6$ ($B' = Zr, Y, La$ et Ta)*

V.1.	Introduction.....	118
V.2.	Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques.....	119
V.3.	Volume de la cellule unitaire sous l'effet de pression et température (V)....	123
V.4.	Module de compressibilité (B_S).....	125
V.5.	Température de Debye (θ_D).....	127
V.6.	La capacité calorifique à volume constante (C_V).....	129
V.7.	L'entropie (S).....	131
V.8.	Coefficient de dilatation thermique (α).....	133
V.9.	Conclusion.....	135
	Références bibliographies.....	136
	Conclusion Générale et Perspectives.....	137

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I.1 : Quelques inconvénients et avantages pour chaque approximation.....	21
TABLEAU.II.1 : Regroupe les paramétrés et leurs unités dans les deux systèmes.....	41
TABLEAU II.2 : Susceptibilité à température ambiante pour chaque type de matériau magnétique.....	45
TABLEAU.III.1 : Evolution des structures cristallines en fonction de t.....	61
TABLEAU IV.1 : La configuration électronique de chaque élément.....	74
TABLEAU. IV.2 : Les valeurs de facteur de tolérance, la susceptibilité et l'énergie de formation..	76
TABLEAU IV.3 : Les valeurs des R_{MT} et les coordonnées de l'oxygène pour chaque élément utilisées pendant nos calculs.....	77
TABLEAU. IV.4 : L'énergie de l'état fondamental pour les trois configurations magnétique par l'utilisation des deux approximations GGA et GGA+U correspondant chaque composé.....	79
TABLEAU IV.5 : Paramètres structuraux obtenus après l'optimisation correspondant chaque configuration magnétiques.....	80
TABLEAU IV.6 : Différents points de symétrie pour différentes structures.....	86
TABLEAU. IV.7 : Les énergies des bandes interdites et leurs natures (gap-energy) en eV.....	88
TABLEAU IV.8 : Le comportement magnétique des atomes dans la nature ainsi que la phase magnétique plus stable concerne ces composés.....	105
TABLEAU IV.9 : Moments magnétiques partiels, totaux et interstitiels pour chaque composé, utilisant différentes approximations GGA, GGA+U et TP-mBJ-GGA.....	105
TABLEAU IV.10 : Les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ correspondant à chaque énergie interdite et les valeurs des pics principaux de $\varepsilon_1(\omega)$ et leurs énergies correspondantes pour chaque composé.....	107

LISTE DES FIGURES

FIGURE. I.1: Processus d'itération auto-cohérente utilisé résoudre les équations de Kohn Sham...	18
FIGURE. I.2 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.	25
FIGURE I.3 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.....	28
FIGURE I.4 : L'organigramme des programmes dans le code Wien2k.....	33
FIGURE II.1 : L'orbite d'un électron en rotation autour du noyau et autour de lui-même.....	39
FIGURE II.2: Tableau périodique montrant le type de comportement magnétique de chaque élément à température ambiante.....	42
FIGURE II.3: Les différents types de comportement magnétique.....	45
FIGURE. II.4: Mécanisme de double échange : transfert simultané d'un électron d'un ion Mn^{3+} vers un ion Mn^{4+} à travers l'oxygène.....	47
FIGURE II.5 : Principe de la magnétorésistance géante: en inversant l'aimantation d'une couche par le biais d'un champ magnétique externe, on affecte la circulation des électrons de spin « up » et « down » et donc la résistance du composant multicouche.....	51
FIGURE II.6 : Principe de la magnétorésistance tunnel (TMR) pour une jonction tunnel.....	53
FIGURE. III.1 : La pérovskite Titanate de Calcium ($CaTiO_3$) + cristal.....	57
FIGURE III.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite.....	58
FIGURE. III.3: Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($A_2BB'O_6$). Les cations A sont situés au centre de chaque cellule.....	59
FIGURE. III.4: Exemple de représentation de la notation de Glazer pour 3 groupes d'espace différents ($Pm\bar{3}m$, $Pnma$ et $I4/mcm$).....	64

FIGURE. III.5: Diagramme des relations groupe à sous-groupe décrivant les rotations d'octaèdres dans les pérovskites.....	65
FIGURE. III.6: Levée de la dégénérescence des orbitales d sous l'influence d'un champ cristallin de symétrie : <i>a</i>) octaédrique, <i>b</i>) tétraédrique et <i>c</i>) représente les cinq orbitales de la dégénérescence de la couche d de l'élément de transition suivant les X, Y et Z.....	66
FIGURE.III.7 : (a) Levée de dégénérescence dans un champ cristallin et par effet Jahn-Teller, (b) évolution des positions en énergie des orbitales d par l'Effet Jahn-Teller.....	67
FIGURE. IV.1 : Représentation de la structure du $Sr_2CrB'O_6$ utilisée. A) structure cristallin simple et B) structure cristallin avec les octaèdres.....	73
FIGURE. IV.2 : Les configurations magnétiques :(A) ferromagnétique FM, (B) Antiferromagnétique AFM et (C) ferrimagnétique FiM.....	81
FIGURE IV.3 : La variation des énergies totale en fonction du volume dans les phases magnétiques en utilisant l'approximation GGA et GGA+U pour le composé Sr_2CrZrO_6	82
FIGURE IV.4 : La variation des énergies totale en fonction du volume dans les phases magnétiques en utilisant l'approximation GGA et GGA+U pour le composé Sr_2CrYO_6	82
FIGURE IV.5 : La variation des énergies totale en fonction du volume dans les phases magnétiques en utilisant l'approximation GGA et GGA+U pour le composé Sr_2CrLaO_6	83
FIGURE IV.6 : La variation des énergies totale en fonction du volume dans les phases magnétiques en utilisant l'approximation GGA et GGA+U pour le composé Sr_2CrTaO_6	83
FIGURE. IV.7 : Première zone de Brillouin avec les types de k-vecteurs du groupe spatial $Fm\bar{3}m$.	85
FIGURE. IV.8 : (A) ; Structure des bandes du Sr_2CrZrO_6 pour le spin Haut (spin- up), utilisent GGA, GGA+U et TP- mBJ-GGA.....	89
FIGURE. IV.8 : (B) ; Structure des bandes du Sr_2CrZrO_6 pour le spin Bas (spin- down), utilisent GGA, GGA+U etTP- mBJ-GGA.....	90

FIGURE. IV.9 : (A) ; Structure des bandes du Sr_2CrYO_6 pour le spin Haut (spin- up), utilisent GGA, GGA+U et TP- mBJ-GGA.....	91
FIGURE. IV.9 : (B) ; Structure des bandes du Sr_2CrYO_6 pour le spin Bas (spin- down), utilisent GGA, GGA+U et TP- mBJ-GGA.....	92
FIGURE. IV.10 : (A) ; Structure des bandes du $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ pour le spin Haut (spin- up), utilisent GGA, GGA+U et TP- mBJ-GGA.....	93
FIGURE. IV.10 : (B) ; Structure des bandes du $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ pour le spin Bas (spin- down), utilisent GGA, GGA+U et TP- mBJ-GGA.....	94
FIGURE. IV.11 : (A) ; Structure des bandes du $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ pour le spin Haut (spin- up), utilisent GGA, GGA+U et TP- mBJ-GGA.....	95
FIGURE. IV.11 : (B) ; Structure des bandes du $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ pour le spin Bas (spin- Down), utilisent GGA, GGA+U et TP- mBJ-GGA.....	96
FIGURE. IV.12 : Densité d'états totale(a) et partielle (b) du $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ calculée par les approximations de GGA, GGA+U et mBJ.....	99
FIGURE. IV.13 : Densité d'états totale (a) et partielle (b) du Sr_2CrYO_6 calculée par les approximations de GGA, GGA+U et mBJ.....	100
FIGURE. IV.14 : Densité d'états totale (a) et partielle (b) du $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ calculée par les approximations de GGA, GGA+U et mBJ.....	101
FIGURE. IV.15 : Densité d'états totale et partielle du $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ calculée par les approximations de GGA, GGA+U et mBJ.....	102
FIGURE IV.16 : La partie réelle de la fonction diélectrique complexe de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ ($\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) pour les deux directions de spin.....	109
FIGURE IV.17 : La partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ ($\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) pour les deux directions de spin.....	109

FIGURE IV.18 : Le Coefficient d'absorption de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ ($\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) pour les deux directions de spin.....	111
--	------------

FIGURE IV.19 : La réflectivité de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ ($\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) pour les deux directions de spin.....	112
--	------------

FIGURE IV.20 : La partie réelle de la conductivité optique de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ ($\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) pour les deux directions de spin.....	114
--	------------

FIGURE IV.21 : La partie imaginaire de la conductivité optique de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ ($\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) pour les deux directions de spin.....	114
--	------------

FIGURE V.1 : Variation de volume de la maille unitaire en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) composés double pérovskites.....	124
---	------------

FIGURE V.2 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) composés double pérovskites.....	126
--	------------

FIGURE V.3 : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) composés double pérovskites.....	128
--	------------

FIGURE V.4 : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonctions de la température à différentes pressions de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) composés double pérovskites.....	130
---	------------

FIGURE V.5 : Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) composés double pérovskites.....	132
---	------------

FIGURE V.6 : Variation du coefficient dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) composés double pérovskites.....	134
---	------------

NOMENCLATURE

Abréviations les plus couramment utilisées :

- DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « *En anglais : Density Functional Theory* ».
- CI** : Interaction de Configurations « *En anglais : Configuration Interaction* ».
- SCF** : Auto-Cohérente « *En Anglais : Self-Consistent Field* ».
- LDA**: Approximation de la Densité Locale « *En Anglais : Local Density Approximation* ».
- LSDA**: Approximation de la Densité de Spin Locale « *En anglais: Local Spin Density Approximation* ».
- GGA**: Approximation du Gradient Généralisé « *En anglais : Generalized Gradient Approximation* ».
- mBJ** : Potentiel de Becke et Johnson modifié « *En anglais : modified Becke Johnson Potentiel* ».
- APW** : Ondes Planes Augmentées « *En anglais : Augmented Plane Wave* ».
- IBZ** : Zone de Brillouin Irréductible « *En anglais : Irreducible Brillouin Zone* ».
- E_{XC}** : Energie d'échange-corrélation « *En anglais : Exchange-Correlation energy* ».
- LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées « *En anglais : Linearized Augmented Plane wave* ».
- FP-LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total « *En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* ».
- LAPW+LO** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales « *En anglais : Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals* ».
- MRG** : La Magnéto-résistance Géante « *En anglais : Giant Magneto Resistance GMR* ».
- MRC**: La Magnéto-résistance Colossale « *En anglais : Colossal Magneto Resistance CMR* ».
- MRT** : La Magnéto-résistance Tunnel «*En anglais : Tunnel Magneto Résistance TMR*».
- CFT** : Théorie du Champ Cristallin «*En anglais : Crystal Field Theory* ».
- EOS**: Equation d'état « *En anglais: Equation of state* ».
- SB** : Structures des Bandes.
- DOS** : Densités des Etats «*En anglais : Density Of States DOS* ».
- TDOS/PDOS**: Densité d'états totale / partielle « *En anglais: Total / Partial density of states* ».



INTRODUCTION

GENERALE

Introduction Générale

1. Contexte général

Actuellement, la science des matériaux connaît un grand intérêt, en raison de l'importance de la matière dans la vie humaine. Les matériaux multifonctionnels sont des matériaux dont les propriétés physiques varient en fonction d'un stimulus externe, leur permettant ainsi de jouer un rôle actif dans divers systèmes ^[1]. En particulier, les matériaux qui ont des propriétés magnétiques spécifiques sont très importants pour construire une nouvelle génération de composants de haute technologie appelés « spintroniques » ^[2], comme ces composés sont très utilisés aussi dans un large éventail d'applications telles que la création et la distribution d'électricité, et où ils ont une grande importance dans les appareils qui utilisent ce domaine de l'électricité. Considérant que le marché du divertissement à domicile n'est pratiquement pas dépourvu de matériaux magnétiques tels que les appareils de jeu, les télévisions, les téléphones, les ordinateurs et les lecteurs de CD. Les matériaux demi-métaux se comportent comme une structure métallique en bande pour une direction de spin, alors qu'ils ont un caractère semi-conducteur ou isolant avec un net écart d'énergies pour la direction opposée du spin. Récemment, l'étude des matériaux à comportement semi-métallique dotés de propriétés magnétiques spécifiques a augmenté en raison de la garantie d'avoir certaines des caractéristiques suivantes: (i) quantification du moment magnétique, (ii) susceptibilité au spin nul et (iii) polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi ^[3-6]. La prédiction de la demi-métallicité a été étendue à de nombreux oxydes tels que Fe_3O_4 ^[7], CrO_2 rutile ^[8], spinelle FeCr_2S_4 ^[9], pérovskite PrMnO_3 ^[10] et doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ^[11-12], Sr_2FeWO_6 ^[13], $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ ^[14], $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ ^[15], $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ ^[16], $\text{Sr}_2\text{CuOsO}_6$ ^[17], Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ ^[18], Sr_2VOsO_6 ^[19], Cs_2NaYF_6 ^[20] et surtout après la découverte d'un effet de magnétorésistance à haute température de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ dans des champs magnétiques faibles par *Kobayashi et al* en 1998, l'étude de la qualité de ces matériaux va devenir très intensive. Les doubles pérovskites ont la formule générale $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$, où A = alcalino-terreux ou terre rare, B et B' sont des métaux de transition différents et X = oxygène ou halogène ^[21,22]. Un aspect considérable des oxydes de pérovskite est la grande diversité des propriétés, telles que la ferroélectricité, la piézoélectricité, les propriétés magnétiques, catalytiques et même la supraconductivité ^[23]. Ceci est principalement dû à la multiplicité des structures et des produits chimiques de composition. En plus, de ces propriétés bien connues, plusieurs oxydes de

pérovskite présentent une conductivité ionique, électronique et ionique mixte élevée qui sont requises pour des applications telles que les piles à combustible à oxyde solide et les membranes à perméabilité sélective [24,25]. Historiquement, l'étude des pérovskites et des elpasolites a traversé plusieurs phases. Parmi les familles intéressantes de pérovskite ; les doubles pérovskites, et précisément les composés à base de strontium et de chrome qui sont les plus prometteurs et présentent un comportement de semi-métaux. Il y a eu des travaux considérables impliquant à la fois des méthodes expérimentales et théoriques sur $\text{Sr}_2\text{CrMoO}_6$ [26], $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ [27,28] et Sr_2CrWO_6 [29], $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ [30,31], $\text{Sr}_2\text{CrScO}_6$, and $\text{Sr}_2\text{CrMnO}_6$ [32] ...etc.

Le développement rapide de l'informatique a contribué significativement à la prédiction de nouveaux matériaux ou alliages dont les propriétés sont importantes. Les méthodes de premiers principes dites « **ab-initio** » (qui signifie du tout début), sont parmi les méthodes de modélisation et simulation les plus accrédités pour étudier les matériaux à l'échelle atomique, ce qui permet d'obtenir une large gamme d'informations sur l'origine microscopique des propriétés des matériaux, dont la ferroélectricité et l'antiferroélectricité. Les méthodes de simulation numérique constituent un moyen d'accès à la compréhension des systèmes physiques de manière simple, facile, rapide et très efficace. De plus, ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Elles sont toutes basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT ». La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*full-potential linearized augmented plane wave* « **FP-LAPW** ») est l'une des méthodes les plus performantes et très précises pour des calculs de la structure électronique de la matière condensée dans un état fondamental, de transition ou dans un état excité. Le code WIEN2k est parmi les codes qui subit des mises à jour continues et qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs pour être au diapason de l'évolution de la recherche scientifique moderne. En résumé, dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des composants de la famille de double perovskite à base strontium et chrome qui présentent un intérêt particulier à cause de leurs excellentes propriétés, on utilisera la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code WIEN2k.

2. Objectif de la thèse

L'objectif principal du travail de recherche de cette thèse de doctorat, réalisé au sein du *Laboratoire de Technologies et Propriétés des Solides « LTPS »*, de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, dans le groupe de recherche sur les *propriétés des semi-conducteurs*, dirigé par le professeur *BENTATA Samir*, est l'étude de la modélisation et la simulation en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k ^[33], et où le potentiel d'échange-corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisée PBE-GGA, GGA plus le terme de corrélation Hubbard (GGA + U) et GGA plus le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA) et ce pour aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, magnétique et optiques des matériaux oxydes double pérovskites de structure stœchiométrique $A_2BB'O_6$ et où ces composés sont à base de strontium et chrome tel que Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 , Sr_2CrLaO_6 et Sr_2CrTaO_6 ceci d'une part et d'autre part nous simulons ces matériaux sous l'influence de paramètres externes tels que la température et la pression ; nous avons varié la température de 0 K jusqu'à 1400 K degrés et seront soumis à un large éventail de hautes pressions. De fait les propriétés thermodynamiques de ces matériaux ont été explorées en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye via le programme GIBBS ^[34].

3. Structuration de la thèse

Le présent manuscrit est divisé en deux grandes parties, la première incluant les chapitres I, II et III qui décrivent respectivement : le formalisme du calcul des propriétés basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k, la spintronique avec ses principes et quelques notions en magnétisme nécessaires à la compréhension de ce travail et enfin des généralités sur les matériaux pérovskite. La deuxième partie contenant les chapitres IV et V qui présente les résultats obtenus avec interprétations. De façon assez détaillée, ce manuscrit de thèse de doctorat s'articule autour de cinq chapitres ordonné comme suit :

Chapitre. I : Sous le titre « *Introduction aux Méthodes de Premier Principe* », nous avons entamé ce chapitre par les composants des solides, les paramètres fondamentaux de la mécanique quantique et la théorie fondamentale de la physique des solides et aussi comment comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés, ainsi que la base fondamentale de la résolution de l'équation de Schrödinger à l'aide de diverses méthodes de résolution approchée. Ainsi que ce chapitre constitue une introduction aux principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et donne ainsi un aperçu des diverses implémentations utilisées (LDA, LSDA, GGA, DFT+U et mBJ) pour traiter le potentiel de exchange-corrélation, ce chapitre inclut également la présentation des concepts théoriques relatifs aux approches connues sous le nom d'analyse topologique, comme le développement de bases linéarisées (APW, LAPW et FP-LAPW). A la fin de ce chapitre, nous avons décrit brièvement le code de calcul Wien2k, où nous avons utilisé ce dernier pour calculer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermodynamiques de nos matériaux.

Chapitre. II : Sous le titre « *L'électron de Spin* », ce chapitre commence par exprimer les termes simples de l'origine du magnétisme et la terminologie utilisée pour décrire les effets et les propriétés magnétiques, aussi les différents types de comportements magnétiques tels que le diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme sont définis. La spintronique est une discipline d'actualité et nous devons en tenir compte dans notre vie moderne, pour cette raison on a défini brièvement le phénomène et les concepts fondamentaux de la spintronique.

Chapitre. III : Sous le titre « *Présentation Générale des Matériaux Pérovskites* », nous avons présenté dans ce chapitre une approche structurale, les conditions de stabilité d'une structure pérovskite, les écarts à la structure prototype, les propriétés physico-chimiques des pérovskites, et quelques domaines d'application des matériaux pérovskites.

Chapitre. IV : Sous le titre « *Résultats et Discussions. I* », ce chapitre regroupe les principaux résultats obtenus et leurs interprétations, consistant en les propriétés physiques principales tels que les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des matériaux oxyde double pérovskites $Sr_2CrB'O_6$ avec $B' = Zr, Y, La$ et Ta .

Chapitre. V : Sous le titre « Résultats et discussions .II », dans ce chapitre, nous avons présenté une étude de prédiction sur l'influence des paramètres externes comme la température et la pression sur nos composés d'oxydes double pérovskites à base de strontium et chrome $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Avec $\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$), utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique tel qu'il est implémenté dans le code GIBBS. Ces propriétés thermiques ont été explorées dans la gamme de températures de 0 à 1400 K pour tous les composés. Quant à la pression, nous avons appliqué une pression évolutive de 0 à 30 GPa d'un pas de 5 GPa pour les matériaux Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$, tandis que pour les matériaux $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ nous avons appliqué une pression variable de 0 à 42 GPa d'un pas de 6 GPa.

Nous verrons en conclusion que ce travail ouvre des perspectives intéressantes, notamment sur l'étude des propriétés thermoélectriques en employant le code **Boltz-TraP** ainsi que la dispersion des phonons afin de voir le signe des fréquences et en déduire par la suite le domaine de stabilité d'oxydes double pérovskites à base de strontium et chrome $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$).

Références Bibliographiques

- [1] AMISI Safari, thèse de doctorat « *Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite* », université de liège, Faculté des Sciences, 12 Novembre 2013.
- [2] Bader, S.D., Parkin, S.S.P.: Spintronics. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 1, 71–88 (2010).
- [3] Itoh, H., Inoue, J.: *J. Magn. Magn. Mater.* 226, 930 (2001).
- [4] Zutic, I., Fabian, J., Das Sarma, S.: *Rev. Mod. Phys.* 76, 323 (2004).
- [5] De Boeck, J., Van Roy, W., Das Moutsnyi, J.V., Liu, Z., Lagae, L., Boeve, H., Dessenin, K., Borghs, G.: *Semicond. Sci. Technol.* 17, 342 (2002).
- [6] Liu, Y.P., Fuh, H.R., Xiao, Z.R., Wang, Y.K.: *J. Alloys Compd.* 586, 289–294 (2014).
- [7] Pickett, W.E., Moodera, J.S.: *Phys. Today* 54, 39 (2001).
- [8] Schwarz, K.: *J. Phys. F: Met. Phys.* 16, L211 (1986).
- [9] Park, M.S., Kwon, S.K., Toun, S.J., Min, B.I.: *Phys. Rev. B* 59, 10018(1999).
- [10] Bouadjemi, B., Bentata, S., Abbad, A., Benstaali, W., Bouhafs, B.: *Solid State Commun.* 168, 6–10 (2013).
- [11] Cheol, H., Hyun, J., Eom, J., et al.: Control of spin precession in a spin-injected field effect transistor. *Science* 325, 1515–1518 (2009).
- [12] Jeng, H.T., Guo, G.Y.: *Phys. Rev. B* 67, 094438 (2003)
- [13] Chan, T.S., Liu, R.S., Guo, G.Y., Hu, S.F., Lin, J.G., Chen, J.M., Chang, C.-R.: *Solid State Commun.* 133, 265–270 (2005).
- [14] Wu, H.: *Phys. Rev. B* 64, 125126 (2001).
- [15] Solovyev, I.V.: *J. Magn. Magn. Mater.* 268, 194–197 (2004)
- [16] S. HAID, B. BOUADJEMI, A. ABBAD, W. BENSTAALI, S. BENTATA, *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials* Vol. 9, No. 2, April - June 2017 p. 85 – 94.
- [17] Song, W., Wang, J., Wu, Z.: *Chem. Phys. Lett.* 482, 246–248 (2009).
- [18] Slimane Haid. Bouabdellah Bouadjemi. Samir Bentata. Tayeb Lantri. Ali Coruh. Ali Zitouni. Bachir Bouhafs. Zoubir Aziz. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4643-6>.
- [19] Wang, J., Wang, J., Wu, Z.: *Chem. Phys. Lett.* 501, 324–329 (2011).

- [20] M. Houari, B. Bouadjemi, A. Abbad, W. Benstaali, S. Haid, T. Lantri, A. Zitouni, S. Bentata, B. Bouhafs, Z. Aziz, Chinese Journal of Physics, <https://doi.org/10.1016/j.ciph.2018.05.004>.
- [21] Q. Zhang, Z.F.Xu, J.Liang, J.Pei, H.B.Sun. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 354, 231 (2014).
- [22] Guoyan Huo, Xin Ren, Lili Qian, Ning Zhang, Shuang Liu, Xu Yan. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 343, 119 (2013).
- [23] I. Animitsa, Perovskites: Structure, Properties and Uses, Nova Science Publishers. Inc, New York, 2010.
- [24] L.G. Tejuca, J.L. Fierro, Properties and Applications of Perovskite-type Oxides, CRC Press, 2000.
- [25] R. Voorhoeve, D. Johnson, J. Remeika, P. Gallagher, Science 195 (1977) 827–833.
- [26] Wu, H.: Phys. Rev. B 64, 125126 (2001).
- [27] Kato, H., Okuda, T., Okimoto, Y., Tomioka, Y.: Phys. Rev. B 69, 184412 (2004).
- [28] Tang, C.Q., Zhang, Y., Dai, J.: Solid State Commun. 133, 219 (2005).
- [29] Jeng, H.T, Guo, G.Y, Phys. Rev. B 67, 094438 (2003).
- [30] Musa, M., Saad, H.-E.: J. Phys. Chem. Solids 94, 1–11 (2006).
- [31] Morrow, R., Soliz, J.R., Hauser, A.J., Gallagher, J.C., Susner, M.A., Sumption, M.D., Aczel, A.A., Yan, J., Yang, F., Woodward, P.M.: The effect of chemical pressure on the structure and properties of A_2CrOsO_6 ($A = Sr, Ca$) ferrimagnetic double perovskite. J. Solid State Chem. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.025>.
- [32] Liu, Y.P., Chen, S.H., Tung, J.C., Wang, Y.K.: Solid State Commun. 152(11), 968–973 (2012).
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz and Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001 ISBN 3-9501031-1-2.
- [34] Blanco MA, Francisco E, Luaña V. Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.

CAHPITRE.I :
INTRODUCTION AUX
METHODE DE PREMIER
PRINCIPE

I. 1. Introduction

À l'heure actuelle; de nombreux chercheurs ont contribué dans le perfectionnement des méthodes de calcul et dans le développement des technologies de l'information, cela a beaucoup participé dans l'étude des différentes propriétés physico-chimiques (propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, optiques...etc) des matériaux formés d'alliages binaires, ternaires, quaternaires et aussi pour les familles des matériaux tels que les husslers, pérovskites, spinelles, clusters...etc., seulement à partir de leurs constituants microscopiques et les interactions entre particules qui les composent. Ces méthodes de calcul utilisent des approches provenant des lois fondamentales de la mécanique quantique, de l'électromagnétisme et de la physique statistique, afin d'établir un lien formel entre la structure à l'échelle atomique et les propriétés macroscopiques. Pour cette raison dans ce chapitre on va parler des méthodes de premiers principes (*first-principles study*) ou les techniques ab-initio.

I. 2. l'équation de Schrödinger et l'Hamiltonian exact du cristal

Les méthodes ab-initio sont des techniques qui permettent de trouver la structure électronique d'une association de particules élémentaires et de prévoir les propriétés des solides uniquement à partir de la connaissance de la structure des atomes dont ils sont constitués ^[1], c'est-à-dire on utilise seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger afin de déterminer l'état fondamental du matériau. Plus détaillé, du point de vue microscopique, un solide est vu comme une collection de particules infinies, noyaux positivement chargés « **Na** » pratiquement lourds et les électrons plus légers négativement chargés « **Ne** », une description complète de ce système quantique à **Ne** électrons en présence de **Na** noyaux nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante « ψ ». L'équation de Schrödinger ^[2] indépendante du temps ou l'équation de Schrödinger des états stationnaires qui décrit ce mouvement des électrons et des noyaux est sous la forme (I.1) :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (I.1)$$

Où ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, contient toute l'information du système. \hat{H} Est l'opérateur Hamiltonien. **E** est l'énergie propre du système dans l'état considéré.

L'hamiltonien exact du cristal non relativiste résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons) s'écrit comme suite:

$$\hat{H} = T_n + T_e + U_{e-n} + U_{e-e} + U_{n-n} \quad (I. 2)$$

Où chaque terme est défini sous la forme suivante :

- Energie cinétique des noyaux: $T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{Na} \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i}$ (I. 3)

- Energie cinétique des électrons : $T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e}$ (I. 4)

- Energie d'attraction électrons- noyaux : $U_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}$ (I. 5)

- Energie de répulsion électrons- électrons : $U_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ (I. 6)

- Energie de répulsion noyaux - noyaux : $U_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$ (I. 7)

Avec :

$e = 1.69 \cdot 10^{-19}$ C: charge de l'électron.

$m_e = 9.31 \cdot 10^{-31}$ Kg: Masse de l'électron

M_i : Masse de noyau.

r_i, r_j : définissent les positions des électrons

R_i, R_j : Définissent les positions des noyaux Z

Z_i, Z_j : Nombres atomiques des noyaux

∇ : L'opérateur gradient de la particule

Donc, L'hamiltonien exact du cristal s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (I. 8)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (I.1) avec l'Hamiltonien (I.8) donne les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants. Sauf que, ceci n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes ou les molécules H_2^+ [3]. Tandis que, pour les systèmes multi-corps le problème à traiter devient très complexe, À titre d'exemple, « *un solide comporte typiquement de l'ordre de $\sim 10^{25}$ électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de $\sim 10^{24}$ cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. Ceci nécessiterait la résolution d'une équation de Schrödinger avec une fonction d'onde à plus de $\sim 10^{23}$ variables simultanées* » [4]. Devant cette complexité de l'hamiltonien, la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible. Pour cette raison, il est nécessaire de reformuler le problème en employant des théorèmes et des approximations adaptés.

I. 3. Mise en œuvre des approximations

Afin de contourner cette difficulté de résoudre l'équation de Schrödinger devant la complexité de l'hamiltonien, les simplifications deviennent essentielles, donc nous allons suivre l'acheminement des trois principales approches qui conduisant enfin à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT : Density functional theory**) :

- 1- Le premier niveau :** l'approximation de Born-Oppenheimer, adopté de façon générale afin d'approcher de la résolution du problème multi-corps.
- 2- Le deuxième niveau :** l'approximation d'Hartree-Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui consiste à employer des approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique résultante de l'approximation de Born-Oppenheimer.
- 3- Le troisième niveau :** les approximations inhérentes à la résolution des équations, c'est-à-dire on fait appel à un deuxième type d'approximation pour résoudre les équations résultantes du deuxième niveau.

I. 3. 1 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est la première simplification historiquement (1927), elle constitue le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique et elle est qualifiée adiabatique, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau [5], avec une vue de simplifier l'équation de Schrödinger (I.1). Born et Oppenheimer propose une approche [6] qui sert à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, à cause de l'importante différence de masse entre les deux types de particules (noyaux et électrons) [7]. À titre d'exemple, le plus léger de tous les noyaux, les protons (^1H), pèse environ 1800 fois plus que l'électron, et pour un noyau typique tel que le carbone, le rapport de masse dépasse 20000 [8]. Tant que, les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement et sont considérés comme immobiles. Donc, le nuage électronique s'adapte instantanément à la géométrie moléculaire i.e., les états stationnaires électroniques ont le temps de s'établir avant que les noyaux n'aient [9]. Autant, pour une bonne approximation, on peut considérer que les électrons dans une molécule sont en mouvement dans le champ créé par les noyaux fixe.

Grâce à cette approximation les noyaux sont fixe, de ce fait, l'énergie cinétique des noyaux disparaît ($T_n = 0$) et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante ($U_{n-n} = Cste$).

Alors à partir de la relation (I.2) On définit le nouvelle Hamiltonien nommé l'Hamiltonien électronique, comme suit :

$$\hat{H}_{el} = T_e + U_{e-n} + U_{e-e} \quad (\text{I. 9})$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I. 10})$$

Donc, l'équation de Schrödinger se résumera à :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I. 11})$$

Cette double simplification de Born-Oppenheimer permet de réduire de manière significative le degré de complexité inhérente à la résolution de l'équation de Schrödinger (I.1) où le problème de résolution se réduit à celui du comportement des électrons, de sorte que ψ dépend seulement et explicitement des coordonnées spatiales des électrons (mono-électronique pour T_e , U_{e-n} , et bi-électronique pour U_{e-e}). Malheureusement, la résolution analytique de cette équation (*qui porte le nouveau nom équation électronique*) reste encore

trop complexe même par voie numérique, en raison du troisième terme qui décrivant l'ensemble des électrons en interaction mutuelle. Ce qui fait, le passage au deuxième niveau d'approximation est obligatoire pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation électronique pour les matériaux réels. Ces approximations ont localité généralement:

- **Soit sur les fonctions d'ondes** : la méthode d'Hartree-Fock, cette dernière fonctionne bien pour les molécules et les atomes, mais elle est moins précise pour l'état solide.
- **Soit sur l'Hamiltonien**: la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans lequel elle est bien adaptée pour le cas des solides.

I. 3. 2 L'approximation de Hartree-Fock

a. Approximation de Hartree:

C'est la première approximation non perturbative qui permet de résoudre approximativement l'équation électronique de Schrödinger (I.11), elle était introduite par Hartree en 1928 [10], où il a considéré que les électrons comme indépendants, c'est-à-dire chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. Donc, le problème passe d'un système de répulsion de paire électron-électron à un problème d'une particule plongée dans un champ électrostatique moyen créé par la distribution de charge de tous les autres électrons.

Subséquentement, la fonction d'onde ψ_e à N électrons se ramène à un produit de n fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i à un seul électron, où la fonction résultante est appelée la fonction d'onde de Hartree ψ_H donnée par l'expression suivante :

$$\psi_H(\vec{r}) = \prod_{i=1}^{n..} \psi_i(\vec{r}_i) \quad (I. 12)$$

Sauf que, dans ce cadre, le système électronique est imparfaitement décrit, le spin des électrons et le principe d'exclusion de Pauli sont négligés. Ce qui fait, l'appel d'une autre d'approximation est important pour mieux décrire ce terme.

b. Spin-orbitales :

La forme de la fonction d'onde multiélectronique qui décrit nettement le comportement de l'électron est déterminé à partir des considérations qui prennent en compte la physique de l'électron :

- (i) les électrons sont des particules indiscernables, la corrélation électronique ne doit pas être négligée.
- (ii) les électrons sont des fermions caractérisés par des coordonnées spatiales et des coordonnées de spin (moment angulaire intrinsèque).

À cause de deuxième point (ii), la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques ce qui a été négligé par Hartree. En 1930, Fock ^[11] a proposé la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble pour appliquer le principe d'exclusion de Pauli, où la fonction d'onde multiélectronique est d'écrit à l'aide d'un déterminant de Slater ^[12] comme suit :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_N(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I. 13})$$

Où

$\psi_i(\vec{r}_i)$: est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: est le facteur de normalisation.

De sorte que, l'approximation de Hartree- Fock tient compte plus finement des interactions, toute une catégorie de méthodes basé sur cette approche dites « **Interaction de Configurations** » (*CI, Configuration Interaction*) ^[13] traites de façon exacte le terme d'échange. Seulement, à cause de l'augmentation très rapide de nombre de configurations avec le nombre d'électrons mis en jeu, les corrélations dues aux interactions de coulomb à courte distance sont négligées, ce qui limite la portée de ces calculs à des tous petits systèmes, pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle reste difficile à appliquer. Donc, cette méthode ne permet pas de trouver l'énergie exacte du système réel. Ces limitations ont été contournées en partie par la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT : Density Theory Functional*).

I. 4. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La DFT consiste à décrire le système en fonction de sa densité électronique est non des fonctions d'onde ^[14-18], elle été issue de la physique du solide, où s'été donné pour but de déterminer les propriétés à l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique. Cette théorie a été vue en 1927 par les travaux de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi ^[19, 20]. Pendant lequel, Thomas et Fermi ont considéré le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité. Où ils ont écarté les interactions et négligé les effets d'échange-corrélation qui apparaît entre les électrons. En 1930 Dirac ^[21] a corrigé ce défaut par l'introduit de l'approximation d'échange locale pour donner le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. Mais, ce dernier, n'était pas approuvable à cause de ses résultats médiocres. Un autre modèle été proposé par Slater en 1951 ^[22] appelée Hartree-Fock-Slater, pour réformer le modèle de Thomas-Fermi-Dirac, ce dernier modèle été basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel locale où il a été particulièrement utilisée en physique du solide. Cependant, c'est en 1964 que la DFT a réellement débuté par les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn ^[23]. Elle était initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, puis élargie aux applications chimiques pour plusieurs raisons ^[16]. Plus tard, grâce à l'approche de Kohn-Sham ^[24] les théorèmes de Hohenberg et Kohn trouvent un cadre d'application.

I. 4. 1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

a. **Premier théorème :** Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance bijectif entre le potentiel extérieur V_{ext} et la densité électronique $\rho(r)$, dans lequel permettant de représenter V_{ext} comme une fonctionnelle de l'état fondamental de $\rho(r)$. Par conséquent, l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique $\rho(r)$ soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (I. 14)$$

Où :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] + U_{n-e}[\rho(r)] \quad (I. 15)$$

Le terme $U_{n-e}[\rho(r)]$ représente l'interaction noyaux-électrons et les termes indépendants du système sont regroupés dans la fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) comme suite :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] \quad (I.16)$$

Donc, la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ se compose de deux termes, le premier purement cinétique, et l'autre comprenant la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons.

De l'autre côté :

$$U_{n-e}[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (I.17)$$

En conséquence :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (I.18)$$

b. Deuxième théorème: Nous savons qu'à travers la densité de l'état fondamental on peut décrire toutes les propriétés, mais comment on peut savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ?

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (F_{HK} est universelle), mais pour un potentiel $V_{ext}(r)$ particulier, la fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum lorsque la densité ρ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental. Cette valeur minimale E_0 , est l'énergie de cet état :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho_0(r)] \quad (I.19)$$

Le terme $F_{HK}[\rho(r)]$ représenté par l'équation (I.16) regroupé l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons ($T_e\rho(r)$ et $U_{e-e}\rho(r)$) reste indéterminé, dans ce contexte, Kohn et Sham ^[24, 25] ont proposé l'équation $F[\rho(r)]$ suivante :

$$F[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (I.20)$$

Où :

T_{gaz} est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité ρ sans interactions, E_H est l'interaction coulombienne d'Hartree et E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, ce dernier terme n'est pas prise en compte dans l'approximation de Hartree, il décrit toutes les contributions quantiques à N-corps et qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique ^[26-30]. Par égalité entre les équations (I.16) et (I.20):

$$T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (I.21)$$

On trouve (I.22) :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{T_e[\rho(r)] - T_{gaz}[\rho(r)]\} + \{U_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} \quad (I.22)$$

Grâce à cette simplification, le problème à deux inconnues a été remplacé par un problème à une seule inconnue E_{xc} . Ce dernier offre un cadre théorique permettant de percevoir la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique $\rho(r)$ comme variable principale.

I. 4. 2 Les équations de Kohn-Sham

On a maintenant une méthode formelle pour trouver l'énergie de l'état fondamental du système initial. Mais, en réalité, on doit résoudre un système réel de N corps en interaction. En 1965 W. Kohn et L. Sham ^[24] ont introduit la notion d'un système auxiliaire fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} au lieu d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , c'est ce qui nous rend à écrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn-Sham :

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel immergent les électrons :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext} + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (I.23)$$

Où :

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad : \text{Le potentiel de Hartree des électrons.}$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad : \text{Le potentiel d'échange-corrélation.}$$

La seconde utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les fonctions d'onde à une seule particule (φ_i) :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (I.24)$$

Avec ε_i et $\varphi_i(r)$ sont, respectivement, l'énergie d'une orbitale Kohn-Sham et la fonction d'onde propre à une particule.

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono électroniques φ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.25})$$

Ce formalisme de Kohn et Sham est un outil pratique et performant pour la résolution d'une équation faisant intervenir des fonctions d'onde mono-électroniques, car, l'équation (I.24) peut être vu comme une équation de Schrödinger à une particule ou le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif bien défini dans l'équation (I.23) et $\varphi_i(r)$ peuvent être utilisés pour déterminer la densité d'électrons.

I. 4. 3 Résolution des équations de Kohn-Sham

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre les équations de Kohn-Sham, de manière auto-cohérente « *ou Self-Consistent Field SCF* », l'ensemble de ces équations aux valeurs propres. Où on injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on calcule $V_{eff}(r)$ avec l'équation (I.23) comme deuxième étape, cette dernière nous permet de résoudre l'équation différentielle (I.24) pour φ_i , dans la dernière procédure, les solutions φ_i sont réinjectées dans l'équation (I.25) pour calculer une nouvelle densité qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_{eff}(r)$...et ainsi de suite. La procédure itérative continuée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les procédures sont regroupées dans le diagramme ci-dessous.

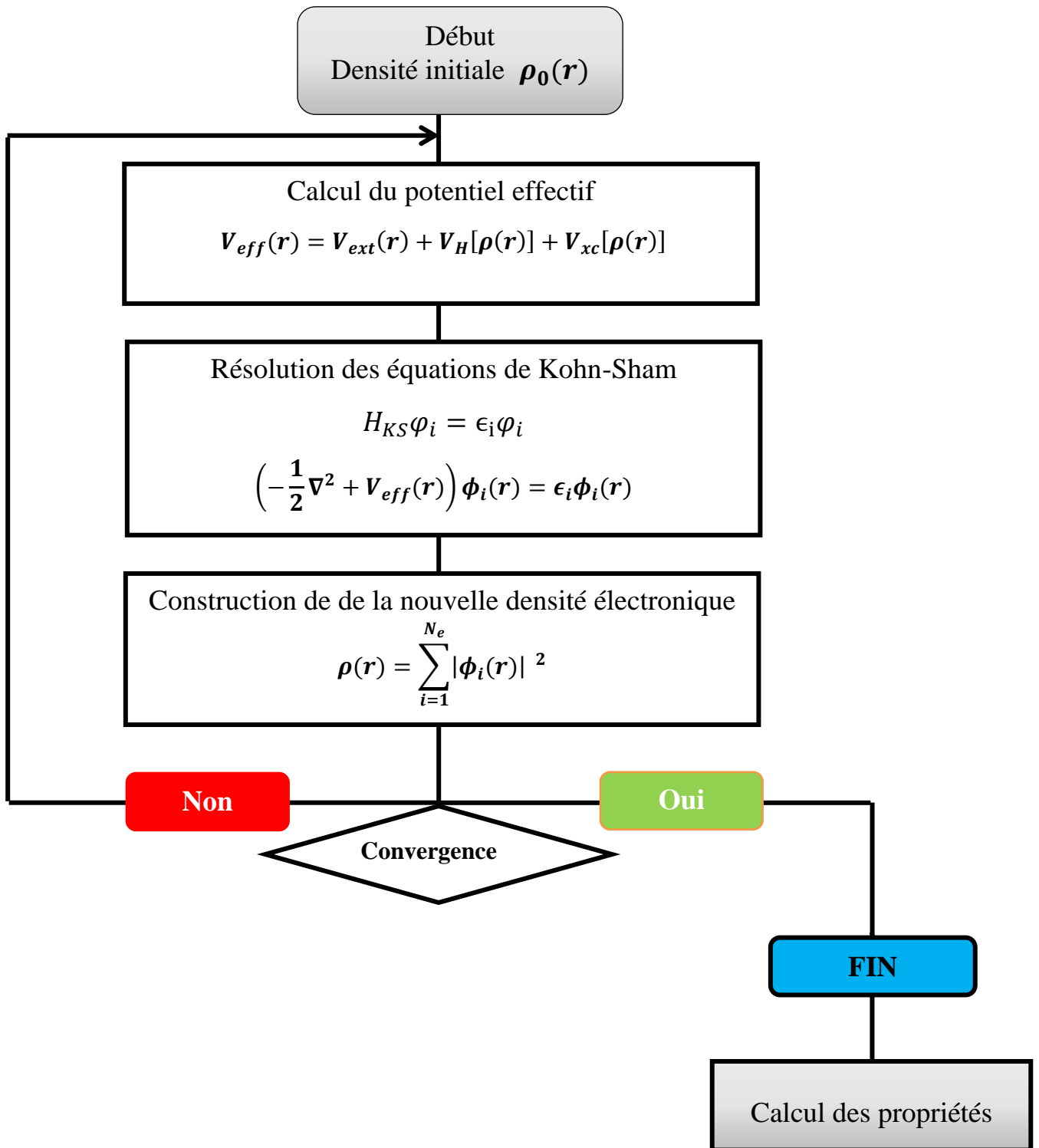


FIGURE. I.1: Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn Sham.

I. 5. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

Le schéma de Kohn-Sham décrit ci-dessus est exact sauf que, nous négligeons jusqu'à présent que nous ne connaissons pas la fonction d'échange-corrélation. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation pour pouvoir appliquer la DFT. Nous présentons ici des approximations standards, qui ont été largement utilisées tel que; l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

I. 5. 1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA: *Local Density Approximation*), a été proposée en 1965 par Kohn et Sham ^[24], elle repose sur deux points principaux:

- (i) les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point r
- (ii) le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène.

Donc, cette approximation remplace le potentiel d'échange-corrélation à chaque point de l'espace par celui d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$, et postule que la fonction d'échange corrélation est de la forme suivante ^[31]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (I. 26)$$

$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante $\rho(r)$.

Où le potentielle de l'échange et corrélation V_{xc}^{LDA} est obtenu comme suit :

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{\partial \{\rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\}}{\partial \rho(r)} \quad (I. 27)$$

En plus de ça, le terme ϵ_{xc}^{LDA} est ressemblé de deux termes ; un terme relatif à l'échange ϵ_x et un terme relatif à la corrélation ϵ_c comme suit :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(r)] \quad (I. 28)$$

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac ^[22], on écrit le terme relatif à l'échange :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (I.29)$$

Dans lequel nous pouvons exprimer ce dernier analytiquement, tandis que la partie corrélation ϵ_c ne peut être exprimée de manière exacte. Elle était tirée pour des gaz d'électrons homogènes grâce à des simulations du type Monte-Carlo réalisés par Ceperley et Alder [32].

I. 5. 2 Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin (spin haut ρ_\uparrow et bas ρ_\downarrow), alors la LDA doit être étendue à l'approximation LSDA (**Local Spin Density Approximation**). Où l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par l'expression suivante [33, 34]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] = \int [\rho(r),]\epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]d^3r \quad (I. 30)$$

I. 5. 3 L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA (**Generalized Gradient Approximation**) [35], est une amélioration de LDA et LSDA dans le point où le gaz d'électrons est sous sa forme réelle, i-e non-uniforme et non-local, ce qui tenir en compte l'inhomogénéité de la densité électronique. Donc, l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité électronique $\rho(r)$ et du gradient $\nabla\rho(r)$ comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r) |\nabla\rho(r)|]d^3r \quad (I. 31)$$

Où ϵ_{xc}^{GGA} représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène.

Dans le cas où une polarisation des spins est prise en compte, l'énergie d'échange et de corrélation est décrite comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla\rho_\uparrow(r), \nabla\rho_\downarrow(r)]d^3r \quad (I. 32)$$

Seulement que, Malgré les nombreuse succès de la L(S)DA et la GGA, on ne peut pas dire que ces méthodes sont parfaits pour approximer le potentiel d'échange-corrélation, dans le tableau I.1 nous regroupons quelques inconvénients pour chaque approximation.

Approximation de la densité locale	Approximation du gradient généralisé
<ul style="list-style-type: none"> ➤ L'énergie de cohésion des solides est régulièrement surestimée, cette erreur augmente proportionnellement avec la diminution de la taille du système. ➤ Les longueurs des liaisons à l'équilibre sont constamment sous-estimées et l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes. ➤ Sous-estime les gaps pour les semi-conducteurs et les composés isolants. ➤ Surestime les fréquences de vibration des petits systèmes. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds. ➤ Sous-estime le gap des semi-conducteurs et des isolants.

TABLEAU I.1 : Quelques inconvénients pour chaque approximation.

I. 5. 4 L'approximation DFT + U

Pour les systèmes fortement corrélés qui contiennent un métal de transition ou des terres rares avec des orbitales d ou f, partiellement remplis, il est difficile de décrire et prédire correctement les propriétés des états excités de ces derniers par les approches L(S)DA et GGA^[36]. Donc pour améliorer les résultats, une tentative a été proposée par Dudarev et al^[37] dans le cadre de la correction de la DFT dite DFT+U (LSDA+U, GGA+U), où U est la répulsion coulombienne effectif intrasite entre électrons localisés (terme d'Hubbard). Le principe fondamental de cette approximation est d'ajouter le terme supplémentaire U au potentiel LSDA ou GGA pour chaque orbitales d et f, afin d'obtenir le bon gap et les bonnes propriétés magnétiques pour les matériaux magnétiques. La DFT+U repose sur un Hamiltonien, s'appelle Hamiltonien d'Hubbard ($\hat{H}_{Hubbard}$) qui c'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (I. 33)$$

$\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. J est le paramètre qui correspond à

l'énergie d'échange. U est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement où $U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n)$, ce paramètre décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier et il dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage.

Donc, la DFT+U contient les contributions de l'énergie comptabilisées auparavant par la fonctionnelle DFT. Selon la forme :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{HUb} - E_{dc} \quad (I.34)$$

Où : E^{DFT} est la contribution de l'énergie par la DFT standard (LSDA ou GGA), E_{HUb} est la correction de l'énergie d'interaction électron-électron et E_{dc} est le terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluse à la fois dans E^{DFT} et E_{HUb} .

L'expression proposée par Dudarev et al ^[37] pour l'évaluation de l'énergie E^{DFT+U} est la suivante :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m',\sigma}^2) \quad (I.35)$$

m, σ : Le nombre d'occupation des orbitale de Kohn-Sham tel que, le nombre total d'électrons pour un moment angulaire et un spin donnés.

Finalement, La valeur de U peut-être déterminée par trois procédés différents qui sont les suivants :

- Soit à partir des calculs annexes dits « calculs LSDA contraints » ^[38]
- Soit à partir des résultats expérimentaux.
- Soit par la variation régulière de 2 eV à 8 eV.

I. 5. 5 Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Les approximations les plus souvent utilisées (LDA, LSDA, GGA et DFT+U) ne peuvent pas prédire exactement l'énergie de gap des semi-conducteurs et des isolants, où elles sous-estiment la valeur de cette énergie. Pour cela, en 2006 Becke et Johnson ^[39] ont proposé une version du potentiel d'échange (BJ). Ce dernier été modifier et publier par Tran et Blaha en 2009 ^[40], il s'agit du potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ (*modified Becke Johnson Potentiel*), qui permet de calculer les énergies de gaps des solides avec une précision meilleure. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha est de la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (I.36)$$

Avec :

$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2$ Représente la densité des électrons.

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \phi_{i,\sigma}(r)$ Représente la densité de l'énergie cinétique.

Le paramètre c est donné par la relation suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.37)$$

Avec: V_{cell} est le volume de la maille élémentaire, α et β sont deux paramètres indépendants dont les valeurs sont : $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$. Ces deux paramètres sont obtenus selon un ajustement aux résultats expérimentaux.

Et $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$ dans l'équation (I.36) représente le potentiel de Becke-Roussel (BR) [41] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange, ce dernier est donné par la formule suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (I.38)$$

Où : Le terme x_σ est déterminé d'après une équation non linéaire contient $\rho_\sigma(r)$, $\nabla \rho_\sigma(r)$, $\nabla^2 \rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$ et le terme $b_\sigma(r)$ est calculé par la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi \rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (I.39)$$

I. 6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total

En effet, différentes méthodes de calcul ont été élaborées basées sur le formalisme de la DFT. Les choix effectués pour simplifier la résolution des équations de Kohn Sham, sont basés principalement sur deux points :

1- Choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états mono-électroniques de Kohn-Sham, ces bases de fonctions d'ondes sont classées dans trois types comme suit :

- Combinaison linéaire d'orbitales atomiques « *linear combination of atomic orbitals LCAO* »
- Ondes planes « *plane waves PW* »
- Ondes planes augmentées linéarisées « *linearized augmented plane wave LAPW* »

2- Choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, c'est-à-dire, le potentiel externe, où on pourra citer trois formes du potentiel :

- Le modèle de jellium.
- La méthode des pseudopotentiels.
- La méthode tous électrons

Dans ce manuscrit, on ne s'intéresse qu'à la description d'une seule approche implémentée dans notre code de calcul « WIEN2K »: ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

I. 6. 1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater ^[42] a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, avec une vue d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale ^[13.43]. Cependant pour décrire le potentiel cristallin il faut introduire l'approximation de Muffin tin. Selon ce dernier, la cellule unité se divise en deux types de régions, illustré sur la figure I.2, telle que :

- La région à l'intérieur de sphère atomique « *muffin tin* » définie par des sphères de rayon R_α R_β , respectivement, qui ne se chevauchent pas. On considère ce dernier comme première région, dans lesquels le potentiel est à symétrie sphérique et les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.
- La seconde région qui décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes et le potentiel est considéré constante.

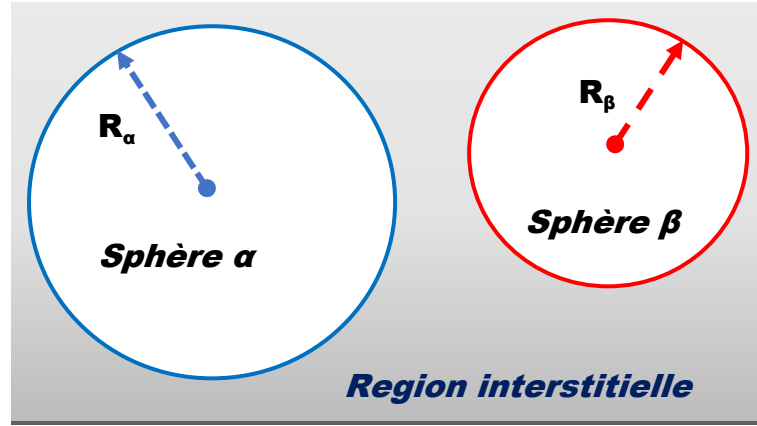


FIGURE. I.2 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques.

Les deux régions sont définies par les fonctions d'ondes $\varphi_s(r)$ et $\varphi_I(r)$ respectivement pour les régions sphériques et interstitielles comme suit :

$$\varphi_s(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad \text{où } r < R_\alpha \quad (\text{I. 40})$$

$$\varphi_I(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad \text{où } r > R_\alpha \quad (\text{I. 41})$$

Où Ω est le volume de la cellule, A_{lm} et C_G les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$ est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère. K est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), G vecteur de l'espace réciproque. La fonction $U_l(r)$ est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{I. 42})$$

Avec : $V(r)$ et E_l représente respectivement le potentiel Muffin-tin et l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales indiquées par équation (I.42) sont orthogonales à tout état propre du cœur, où cette orthogonalité disparaît sur la frontière de la sphère ^[44, 45]. Le chevauchement de ces derniers est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{I. 43})$$

Avec U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes respectivement aux énergies E_1 et E_2 .

Slater introduit une approximation, appelée l'approximation muffin-tin (MT), où il justifie le choix particulier de ces fonctions [45-48], présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant.

Les représentations définies dans les expressions (I.40) et (I.42) soient continués sur les limites des sphères MT, est nécessaire, de ce fait les coefficients A_{lm} doivent être définis en fonction du coefficient C_G des ondes planes existant dans les régions interstitielles. où ce dernier est exprimé comme suit :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (I.44)$$

Avec j_l la fonction de Bessel et l'origine est prise au centre de la sphère. R est le rayon de la sphère MT.

Dans cette méthode (APW), les ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels, où les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ces deux coefficients C_G et E_l . De l'autre côté les fonctions individuelles indiqués par G deviennent aussi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, où on peut obtenir alors des ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW est fonctionnée mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres, mais il y a des problèmes rencontrés dans cette méthode comme : la continuité aux limites des sphères et la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Pour défaire ces problèmes, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen et Koelling [42, 49].

I. 6. 2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [50, 51] a été proposée en 1975 par Anderson [52]. Dans laquelle, il conçoit une linéarisation de la méthode APW, où cette méthode était destinée pour résoudre les équations de Kohn et Sham afin de trouver la densité de l'état fondamental, dans ce dernier, l'énergie de chaque fonction d'onde radial à l'intérieur des sphères atomiques MT est linéarisée où en prenant une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$, $\dot{Y}_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

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

Où les fonctions $U_l(r)$ on la même détermination établies dans la méthode APW (équation I.43), B_{lm} sont des coefficients de même nature que les coefficients A_{lm} et ils sont correspondants à la fonction $\dot{U}_l(r)$, dans lequel la fonction $\dot{U}_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ doit satisfaire à la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (I.46)$$

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), les fonctions sont des ondes planes seulement dans la région interstitielle comme dans la méthode APW, par contre à l'intérieur des sphères, l'addition de la dérivée de la fonction radiale permet une amélioration dans la flexibilité de cette base, où elle permet l'obtention de toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie [53, 54]. Les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) ont une liberté plus vibrationnelle que dans la méthode APW [55].

I. 6. 3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW: *Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*) [52] est une nouvelle technique ajoutée à la méthode LAPW pour pouvoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, où ce potentiel s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iKr} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.47)$$

Egalement, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.48)$$

Dans cette méthode, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférentiellement développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit. Cependant, un problème fondamental de la FP-LAPW est le traitement des états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur, s'appellent les états de semi-cœur. Où Il existe deux moyens pour résoudre ce problème :

- a. L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- b. L'utilisation d'un développement en orbitales locale.

a. Les fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres auxquelles chacune correspond à une énergie E_l [56]. Dans cette procédure, nous séparons l'état de valence et celui de semi-cœur, où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ce qui fait à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, avec le même potentiel. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure I.3.

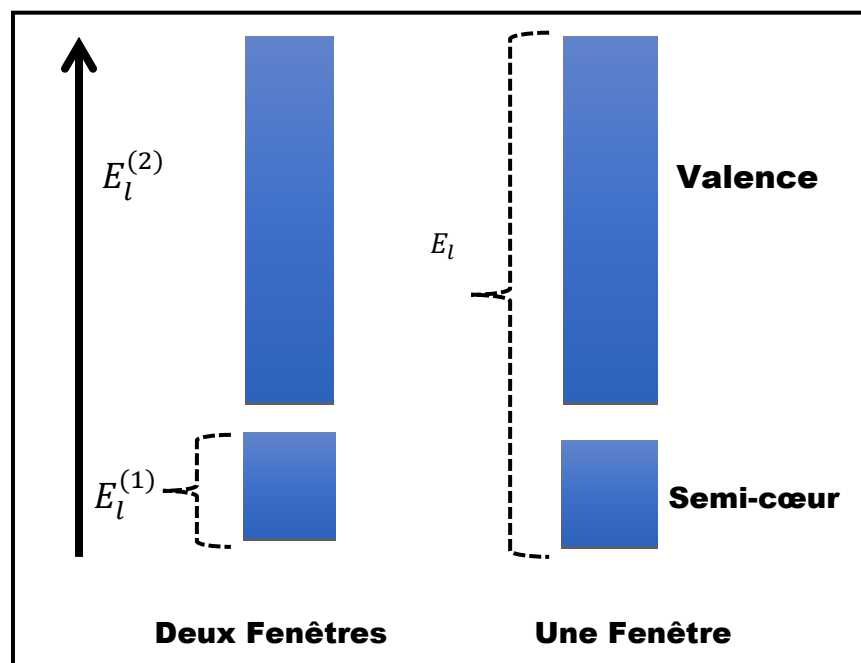


FIGURE I.3 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

b. Développement en orbitales locale (La méthode LAPW+LO) :

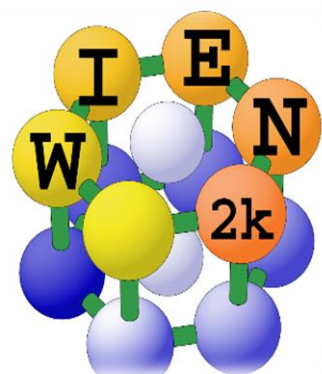
Est une méthode plus efficace, proposé par Singh en 1991 ^[57]. Il a proposé des orbitales, notées « LO », sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions, qui correspond à l'utilisation d'une troisième catégorie de fonctions de base. Où ces fonctions sont des orbitales locales « LO » :

$$\varphi = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_{LO})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.49)$$

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

I. 7. Description et utilisations du code WIEN2k

Le Wien2k est un code de calcul développé par **Blaha, Schwartz et Luitz** ^[58.59] de l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990, il a été continuellement révisé depuis et a subi plusieurs mises à jour. Les versions lancées plus tard sont nommées selon l'année de leurs parutions (WIEN93, WIEN95 et WIEN97...WIEN2016...etc.). Ce code de simulation est



un programme informatique écrit en langage fortran et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX, il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode (FP-LAPW). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents et pour chaque calcul nous précisons les procédures importantes et qui sont les suivantes :

I. 7.1. Insérer les paramètres importants : Dans cette étape, on remplit un fichier d'entrée dénommé *case.struct* (*Signification : nom de matériau. Struct*) par des paramètres atomiques suivants :

- ☞ Le type de réseau.
- ☞ Le groupe d'espace.
- ☞ Les paramètres de maille des réseaux temporaires (a, b et c en Bohr ou Å).
- ☞ Les angles (α , β et γ).
- ☞ Les positions des atomes à l'intérieur de la cellule (x, y et z).
- ☞ Les rayons de muffin-tin (Rmt), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr).

I.7.2. Initialisation: Après avoir généré ce fichier « *case.struct* », On effectue l'initialisation par la commande *init_lapw* pour enclencher plusieurs programmes et s'exécutant d'une manière successive ; ces programmes sont les suivants ^[60]:

- **NN** : C'est un programme qui donne pour chaque atome, la liste de ses premiers voisins et les distances entre les plus proches voisins. Ainsi il permet de déterminer le rayon atomique de la sphère et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin ; le fichier de sortie de ce programme est dénommé *cas.output nn*.
- **SGROUP** : Ce programme permet de déterminer le groupe d'espace de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*, et tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents, ainsi est produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié dénommé *cas.struct-sgroup*.
- **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial et les enregistre dans le fichier dénommé « *case.struct_st* », ce dernier détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques et met en évidence les nombres quantiques (*l, m*) pour les harmoniques sphériques matérialisé en fichier « *case.in2_st* ».
- **LSTART** : ce programme effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différents éléments présents et génère les densités atomiques utilisées ensuite par **DSTART**, ainsi il détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande et où on doit choisir le potentiel d'échange-corrélation (LSDA ou GGA), aussi ce programme demande la valeur de l'énergie de coupure (*cut-off*) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise en Rydberg (Ry).
- **KGEN** : génère une k-mesh dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B et où cette mesh est inscrite dans le fichier « *case.klist* ».
- **DSTART** : ce programme génère une densité de charge initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou « self-consistent ») par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**, l'information sera écrite dans le fichier «*case.clmsum*», mais pour le cas des systèmes à spin polarisé, «**DSTART**» doit être spécifié avec la commande -up (-dn) pour générer les fichiers « *case.clmup (dn)* ».

I.7.3. Calcul auto-cohérent

Quand les étapes d'initialisation sont terminées, les processus de cycle SCF « *Self Consistent Field* » est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne « *run_lapw* », et pour les systèmes à spin polarisé la commande utilisée est « *runsp_lapw* ». Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- **LAPW0** : calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} et où il utilise la densité d'électrons totale comme input.
- **ORB** : Ce programme est à exécuter seulement à DFT+U (GGA+U ou LSDA+U), il calcule le potentiel dépendant des orbitales.
- **LAPW1** : Calcule les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et trouve par diagonalisation les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : Il détermine le niveau de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées de densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- **LCORE** : Calcule les états de cœur à l'intérieur des sphères M, en ne gardant que la partie sphérique du potentiel.
- **MIXER** : calcule la nouvelle densité électronique en mélangeant les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante.

Ces principales étapes de calcul en utilisant le code de Wien2k sont illustrées sur l'organigramme de la figure I.4 ci-dessous.

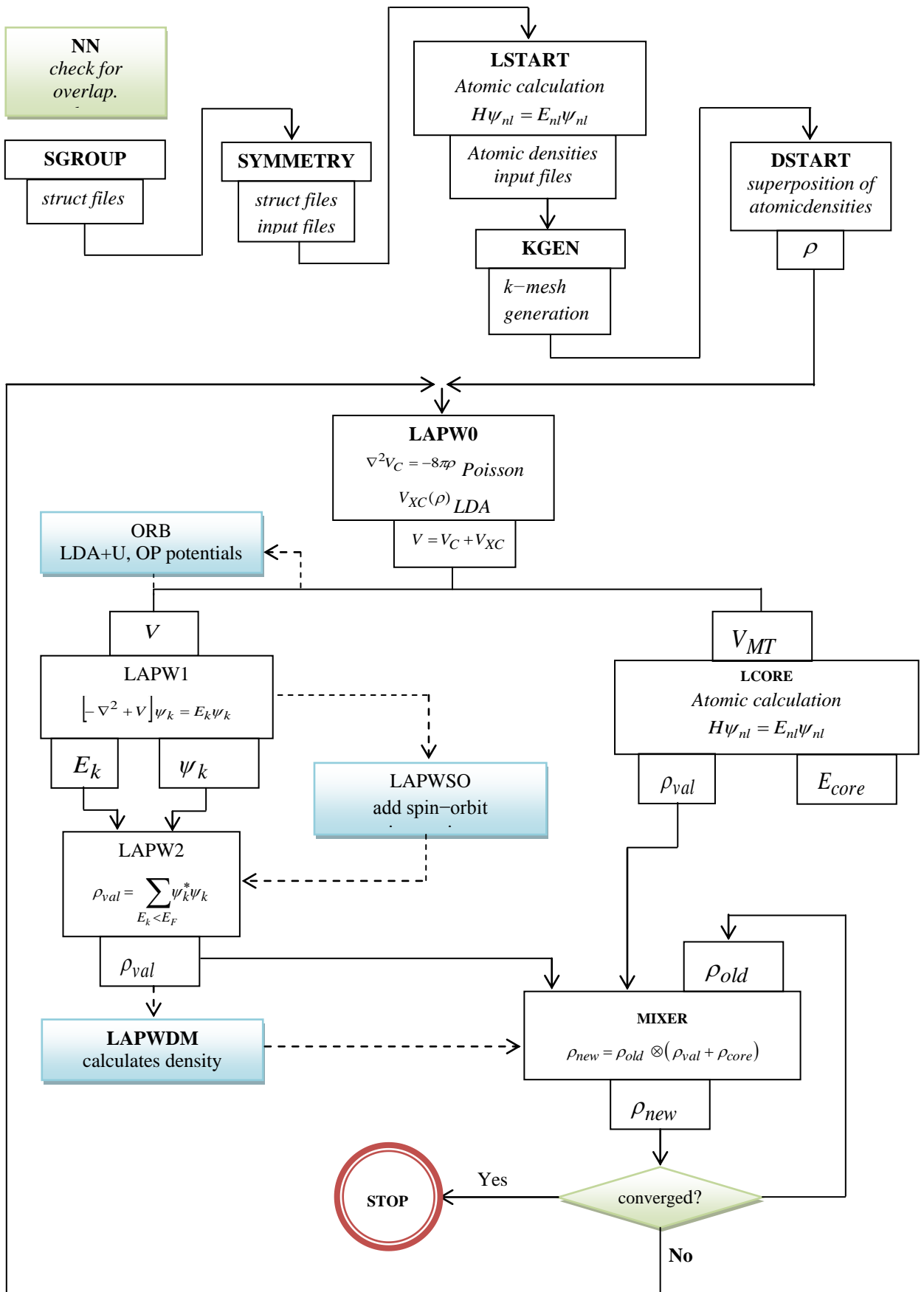


FIGURE I.4 : L'organigramme des programmes dans le code Wien2k [60].

I.7.4. Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent (*Self Consistent Field* « *SCF* ») achevé, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : la structure des bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés optiques...etc.

I.8. Conclusion

Nous avons débuté ce chapitre par les constituants des solides (les ions et les électrons), les paramètres fondamentaux de mécanique quantique, le problème théorique fondamental de la physique des solides et aussi la compréhension de l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs multiples propriétés ; la base fondamentale de cette méthodologie est la résolution de l'équation de Schrödinger à l'aide de diverses méthodes de résolution approchées.

Ce chapitre aussi constitue une introduction aux principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il donne un aperçu des diverses implémentations utilisées (LDA, LSDA, GGA, DFT+U et mBJ) pour traiter le potentiel d'échange – corrélation, de même ce chapitre inclut également la présentation des différents concepts théoriques relatifs aux approches connues sous le nom d'analyse topologique, comme le développement de bases linéarisées (APW, LAPW et FP-LAPW). A la fin de ce chapitre, nous avons fait une brève description du code de calcul Wien2k que nous avons utilisé pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques et thermodynamiques de nos matériaux.

Références bibliographiques

- [1] Gerl M. et Issi J.-P., *Traité des Matériaux* volume 8, Physique des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.
- [2] E. Schrödinger, « *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules* », *Phys. Rev.*, vol. 28, 1926, p. 1049-1070.
- [3] O. Burrau, *Klg. Danske, Videnskab. Selskab.* 7, 1 (1927).
- [4] AMISI Safari, Thèse de Doctorat, « *Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite* », Université de Liège, Belgique, Novembre 2013.
- [5] BENSTAALI WISSAM, Thèse de Doctorat « *Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition* », Université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem- Faculté des sciences et de la technologie 2014.
- [6] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [7] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*, Clarendon Press edition, Oxford (1977).
- [8] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition* (Wiley-VCH Verlag, Germany 2001).
- [9] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press UK, 2006).
- [10] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24: 89, 1928.
- [11] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930)
- [12] J. C. Slater. *J. C. Phys. Rev. B*, 36 : 57, (1930).
- [13] OUAHRANI Tarik, thèse de doctorat, « *Ccalcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-(L) APW* », université Abou Bakr bel-kaïd –Tlemcen-Algérie, Tlemcen, le 20 Janvier 2011.
- [14] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, New York (1999).
- [15] H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.* 178-180, 699 (1998).
- [16] W. Koch and M. C. Holthausen, « *A Chemist's Guide To Density Functional Theory* ». 2nd Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
- [17] H. Paulsen and A. X. Trautwein, *Top. Curr. Chem.* 235, 197 (2004).
- [18] J. N. Harvey, 112, 151 (2004).
- [19] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542 (1927).
- [20] E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei.* 6, 602 (1927).
- [21] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376-385, (1930).
- [22] J. C. Slater. *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).

- [23] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B, 136 :864-870, (1994).
- [24] W. Kohn and L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [25] L. J. Sham and W. Kohn. Phys. Rev. 145, 561 (1966).
- [26] J. Harris and R. O. Jones, J. Phys. F4, 1170 (1974).
- [27] R. A. Harris, J. Chem. Phys. 81, 2403 (1984).
- [28] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
- [29] C. O. Alonbladh and A. C. Pedroza, Phys. Rev. A 29, 2322 (1984).
- [30] A. Savin, H. Stolle and H. Preuss, Theor. Chim. Acta. 70, 407 (1986).
- [31] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
- [32] D.M. Ceperly and B. L. Alder, Phys. Rev. Lett, vol. 45, 566, (1980).
- [33] P. M. Marcus. Int. J. Quant. Chem. Symp. **1**, 567(1967).
- [34] N. Elyashar and D. D. koelling, Phys. Rev. B. **13**, 5362 (1976).
- [35] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665 (1985).
- [36] V. ANISIMOV and Y. IZYUMOV, Electronic Structure of Strongly Correlated Materials, Springer 2010, ISBN 978-3-642-04825-8.
- [37] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, phys. Rev. B(57), 1505-1509 (1998).
- [38] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. Vol. 99, 246403, (2007).
- [39] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [40] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [41] A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).
- [42] O.K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060-3083 (1975).
- [43] ZENASNI Hocine, thèse de doctorat, « *Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages heusler* », Université Abou Bakr Belkaïd – Tlemcen, 2013.
- [44] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [45] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27, 811 (1970).
- [46] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B7, 1295 (1974).
- [47] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1985).

- [48] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [49] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975)
- [50] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [51] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F5, 661 (1979).
- [52] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662-665 (1979).
- [53] SOUIDI AMEL, thèse de doctorat «*Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO₆*», Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [54] ABBAD AMAL, thèse de doctorat, «*Etude et Caractérisation des Composés Binaires, Ternaires et Quaternaires à base de Zinc et de Gallium*», Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2014.
- [55] BOUTAIBA Farouk, thèse de doctorat, «*Polytypisme dans les composés II-VI: Etude de premier principe*», Université d'Oran des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, 21/06/2015.
- [56] D. Singh, L. NORDSTRÖM Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method, Springer (2006), ISBN 0-387-29684-0. 2^{ème} Edition.
- [57] D. Singh, Phys. B 43, 6388(1991)
- [58] P. Blaha et al. WIEN97, Technical University. Vienna, (1997).
- [59] P. Blaha et al. «An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties». Techn. Universitat. Wien, Austria, (2001).
- [60] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).

CAHPITRE.II:

L'ELECTRON DE SPIN

II.1. Introduction

Les propriétés magnétiques des matériaux ont un rôle majeur dans des nombreux domaines comme les machines électriques (moteurs électriques, génératrices, transformateurs...etc.) et le stockage de l'information (bandes et pistes magnétiques, disques durs...etc.).

Du fait de leurs nombreuses applications technologiques, les matériaux magnétiques ont, à l'échelle mondiale acquit une importance économique comparable à celle des semi-conducteurs. Les recherches entreprises ces dernières années et activement poursuivies aujourd'hui dans les laboratoires des pays industrialisés ont permis de réaliser la synthèse de nouveaux matériaux magnétiques aux performances toujours plus élevées.

On distingue quatre grands groupes de matériaux magnétiques : les trois premiers groupes qui constituent les matériaux magnétiques « classiques », parce que connus depuis longtemps, si ce n'est qu'ils sont en perpétuelle évolution. Il s'agit des matériaux magnétiques « doux », « durs » ou matériaux pour aimants permanents et des matériaux destinés à l'enregistrement magnétique ; le quatrième groupe, qui mérite vraiment le qualificatif de matériaux nouveaux, comprend les super réseaux métalliques magnétiques qui ont vu le jour au milieu des années 1980.

Les matériaux magnétiques acquièrent une importance accrue dans le développement de notre société moderne, et où l'utilisation de l'électricité dépend de matériaux de conceptions magnétiques améliorées, de même que les moyens de transports moderne comme les trains et les véhicules électriques non polluants utilisent des moteurs efficaces utilisant un système magnétique avancé. D'un autre côté, l'industrie des télécommunications s'efforce toujours d'obtenir des données plus rapides pour la transmission et pour objectif la miniaturisation des dispositifs, ce qui nécessite des matériaux magnétiques améliorés, donc il est très difficile d'imaginer un monde sans matériaux magnétiques ^[1].

II.2. Le Magnétisme

II.2.1 : L'origine de magnétisme

Pour comprendre comment fonctionne un aimant, il faut d'abord comprendre le lien inextricable qui existe entre le magnétisme et l'électricité. En effet l'électricité est le mouvement des électrons libres, que ce soit dans un fil ou dans un atome, de sorte que chaque atome représente un minuscule aimant permanent. Les électrons de par leur déplacement sur leur orbite présentent un propre moment magnétique orbital perpendiculaire à leur orbite, et de même qu'existe aussi le moment magnétique de spin, ce dernier est la conséquence d'électrons tournant autour d'eux-mêmes, semblable au mouvement de rotation de la terre, autour de son propre axe (**figure II. 1**). Dans la plupart des matériaux, ces moments magnétiques, mesurés en magnétons de Bohr (μ_B), s'annulent mutuellement, chaque aimant électronique annulant le champ produit par un autre ^[1.2]. Ces deux moments magnétique sont définis par les relations suivantes:

- Le moment magnétique orbital: $\vec{\mu}_l = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}$ où $\mu_B = 9,274.10^{-24} \text{A.m}^2$ est le magnéton de Bohr et \hbar la constante de Planck réduite.
- Le moment magnétique de spin: $\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s}$ où g est le facteur de Landé qui vaut environ 2 dans le cas de l'électron.

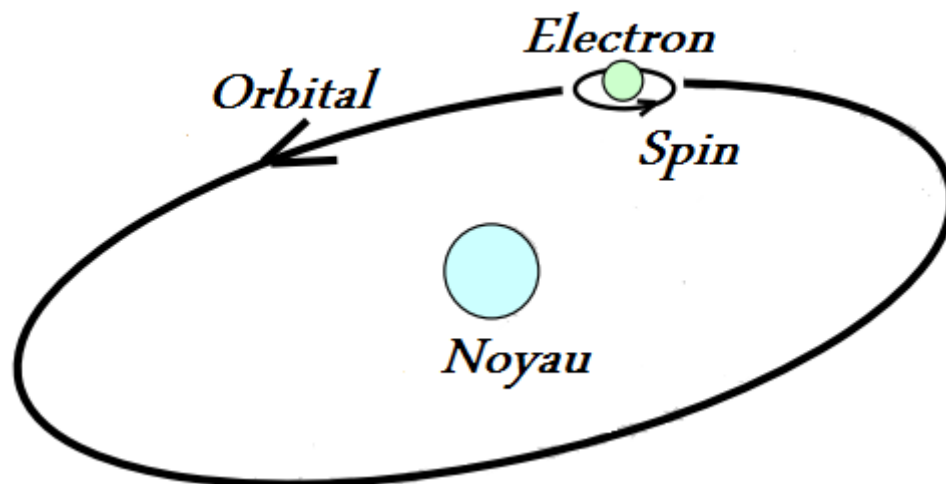


FIGURE II. 1 : L'orbite d'un électron en rotation autour du noyau et autour de lui-même.

II.2.2 : Terminologie magnétique et unités

Actuellement, il existe deux systèmes d'unités utilisés dans l'étude du magnétisme: le système MKS « Mètres- Kilogramme-Seconds», qui a été adopté comme unités dans le système international «S.I» et le system CGS « Centimètres -Grams-Seconds » également connu sous le nom de système gaussien. Cependant, le système CGS est utilisé par de nombreux experts en magnétisme à cause de l'équivalence numérique de l'induction magnétique (B) et du champ appliqué (H) [1]. Quand un champ est appliqué à un matériau, il réagit en produisant un champ magnétique et l'aimantation (M), et où ce champ appliqué s'appelle le champ appliqué (H) et représente le champ total qui serait présent si le champ était appliqué à un vide. Cette aimantation est une mesure du moment magnétique par unité de volume de matériau, mais peut également être exprimée par unité de masse et est alors appelée l'aimantation spécifique (σ). L'induction magnétique (B), est aussi un paramètre important, ce dernier représente le flux total des lignes de champ magnétique à travers une section transversale par unité du matériau. L'induction magnétique (B), le champ appliqué (H) et l'aimantation (M) sont liés par les deux relations suivantes respectivement en S.I et CGS:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (\text{II. 1})$$

$$B = H + 4\pi M \quad (\text{II. 2})$$

Où $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{HM}^{-1}$ représente la perméabilité magnétique du vide, qui est le rapport de B/H mesuré dans le vide. Le rapport M/H représente la susceptibilité magnétique (χ); qui est un paramètre désignant le type de matériau magnétique et la force liée à ce type d'effet magnétique. Comme nous pouvons calculer la susceptibilité de masse (χ_m), en divisant la susceptibilité du matériau (χ) par la densité:

$$\chi_m = \frac{M}{H} \quad (\text{II. 3})$$

L'unité dans le S.I est $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$.

Un autre rapport B/H, qui détermine le type de matériau magnétique et la force de ce type d'effet magnétique est la perméabilité d'un matériau (μ), défini comme suit:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (\text{II. 4})$$

La perméabilité est aussi liée à la susceptibilité et la perméabilité relative comme suit:

$$\mu = \chi + 1 \quad (\text{II. 5. a})$$

$$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r \quad (\text{II. 5. b})$$

Un autre paramètre important à connaître est la polarisation magnétique (J), parfois appelée intensité de l'aimantation (I), Cette valeur est effectivement l'aimantation d'un échantillon exprimé en Tesla, elle est définie comme suit:

$$J = \mu_0 \cdot M \quad (\text{II. 6})$$

Les unités de chaque paramètre dans les deux systèmes sont groupées sur le tableau.II.1

Quantité	Gaussian Unité CGS	S.I. Units KMS
Induction magnétique (B)	G	T
Champ appliqué (H)	Oe	Am ⁻¹
Magnétisation (M)	emu cm ⁻³	Am ⁻¹
Magnétisation (4πM)	G	-
Polarisation magnétique(J)	-	T
Magnétisation spécifique(σ)	emu g ⁻¹	JT ⁻¹ Kg ⁻¹
Perméabilité(μ)	adimensionnelle	Hm ⁻¹
perméabilité relative (μ _r)	-	adimensionnelle
Susceptibilité (χ)	emu cm ⁻³ Oe ⁻¹	adimensionnelle

TABLEAU.II.1: Regroupe les paramètres et leurs unités dans les deux systèmes.

II.3. Les différents types de magnétisme

Tous les matériaux sont classés en fonction de leur comportement magnétique, où nous pouvons distinguer deux grandes classes:

- Les matériaux magnétiques non ordonnés: qui correspondent au magnétisme non coopératif, une catégorie dans laquelle on trouve les diamagnétiques et les paramagnétiques, cette catégorie tient compte des propriétés magnétiques de la plupart des éléments du tableau périodique des éléments à température ambiante [1.2], voire la figure II.2.
- Les matériaux magnétiques ordonnés : correspondent au magnétisme coopératif où l'on trouve l'antiferromagnétisme, ce dernier est le seul type de magnétisme observé dans les éléments purs à température ambiante. Dans cette classe, on peut également trouver des matériaux magnétique comme ferromagnétiques, bien que cela ne soit observé en aucun élément pur, mais seulement dans des composés, tels que les oxydes mixtes, connus sous le nom de ferrites, dont le ferrimagnétisme tire son origine.

1 H 2 He

3 Li 4 Be 5 B 6 C 7 N 8 O 9 F 10 Ne

11 Na 12 Mg 13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 Ar

19 K 20 Ca 21 Sc 22 Ti 23 V 24 Cr 25 Mn 26 Fe 27 Co 28 Ni 29 Cu 30 Zn 31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se 35 Br 36 Kr

37 Rb 38 Sr 39 Y 40 Zr 41 Nb 42 Mo 43 Tc 44 Ru 45 Rh 46 Pd 47 Ag 48 Cd 49 In 50 Sn 51 Sb 52 Te 53 I 54 Xe

55 Cs 56 Ba 57 La 72 Hf 73 Ta 74 W 75 Re 76 Os 77 Ir 78 Pt 79 Au 80 Hg 81 Tl 82 Pb 83 Bi 84 Po 85 At 86 Rn

87 Fr 88 Ra 89 Ac

58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu

□ Paramagnetic □ Diamagnetic

■ Ferromagnetic ■ Antiferromagnetic

FIGURE II.2: Tableau périodique montrant le type de comportement magnétique de chaque élément à température ambiante.

La valeur de la susceptibilité (χ) magnétique tombe dans une gamme particulière pour chaque type de matériau et ceci est montré dans le tableau II.2 avec quelques exemples, où ces cinq types de magnétisme sont définis comme suit :

II.3.1 : Le diamagnétisme

Dans un matériau diamagnétique, les atomes n'ont pas de moment magnétique car la configuration électronique ne laisse apparaître que des doublets ou des orbitales vides. Sous l'influence d'un champ appliqué (H), les électrons en rotation précèdent, et ce mouvement, qui est un type de courant électrique, produit une aimantation (M) dans la direction opposée à celle du champ appliqué. La valeur de la susceptibilité est négative, pratiquement indépendante du champ et de la température.

II.3.2 : Le paramagnétisme

Les substances paramagnétiques sont composées d'atomes porteurs de moments magnétiques dus à la présence d'électrons non appariés (célibataires) dans leur configuration électronique, et où ces moments magnétiques sont orientés aléatoirement dans toutes les directions à cause de l'agitation thermique. À une température supérieure à la température de transition de phase, l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'interaction magnétique qui tend à structurer l'arrangement des moments magnétiques. La valeur de la susceptibilité est positive et faible et elle décroît lorsque la température augmente.

II.3.3 : Le ferromagnétisme

Un matériau ferromagnétique possède une aimantation spontanée c'est-à-dire que le moment magnétique n'est pas nul même en l'absence du champ magnétique extérieur. Dans ces substances ferromagnétiques les moments magnétiques sont ordonnés parallèlement dans le réseau cristallin. Leur aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre appelé température de Curie ferromagnétique ^[3], également dans ce type de matériau, on trouve trois types d'interactions: les interactions d'échanges, les interactions avec le réseau et les interactions dipolaires ^[4]. La valeur de la susceptibilité est positive et élevée, l'aimantation est positive ($M > 0$).

II.3.4 : L'antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est observé dans une substance dans laquelle l'interaction entre spins voisins est un phénomène coopératif comme dans le cas du ferromagnétisme, mais de telle façon que les moments magnétiques sont antiparallèles^[6] et l'aimantation macroscopique résultante soit nulle. Si on applique un champ magnétique, l'antiferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température nommée température de Néel (T_N). Quand la température T_N est élevée, l'agitation thermique prend le dessus et on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un matériau paramagnétique. Mais la susceptibilité dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport à celle des moments magnétiques voisins^[7].

II.3.5 : Le ferrimagnétisme

Ce type de magnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les moments magnétiques d'une substance sont antiparallèles mais entre deux spins différents, le moment magnétique total est différent de zéro ($M > 0$), la valeur de la susceptibilité est positive mais plus faible. Dans ce cas la substance est appelée ferrimagnétique: les spins voisins sont opposés mais n'ont pas la même intensité, ce qui entraîne une aimantation macroscopique résultante non nulle. Le ferrimagnétisme n'est observé que dans les composés qui ont des structures cristallines plus complexes que les éléments purs. Au sein de ces matériaux, les interactions d'échanges conduisent à l'alignement parallèle des atomes dans certains des sites cristallins et à l'alignement antiparallèle dans d'autres^[1].

Type de magnétisme	Susceptibilité	Exemple	
Diamagnétisme	Petit et négatif	Au	$-2.47 \cdot 10^{-6}$
		Cu	$-0.77 \cdot 10^{-6}$
Paramagnétisme	Petit et positif	Pt	$21.04 \cdot 10^{-6}$
		Mn	$66.1 \cdot 10^{-6}$
Ferromagnétisme	Grand et positif, fonction du champ appliqué, dépendant de la microstructure	Fe	Jusqu'à 10^2
Antiferromagnétisme	Petit et positif	Cr	
Ferrimagnétisme	Grand et positif, fonction du champ appliqué, dépendant de la microstructure	Ba Ferrite	Jusqu'à 3

TABLEAU II.2: Susceptibilité à température ambiante pour chaque type de matériau magnétique.

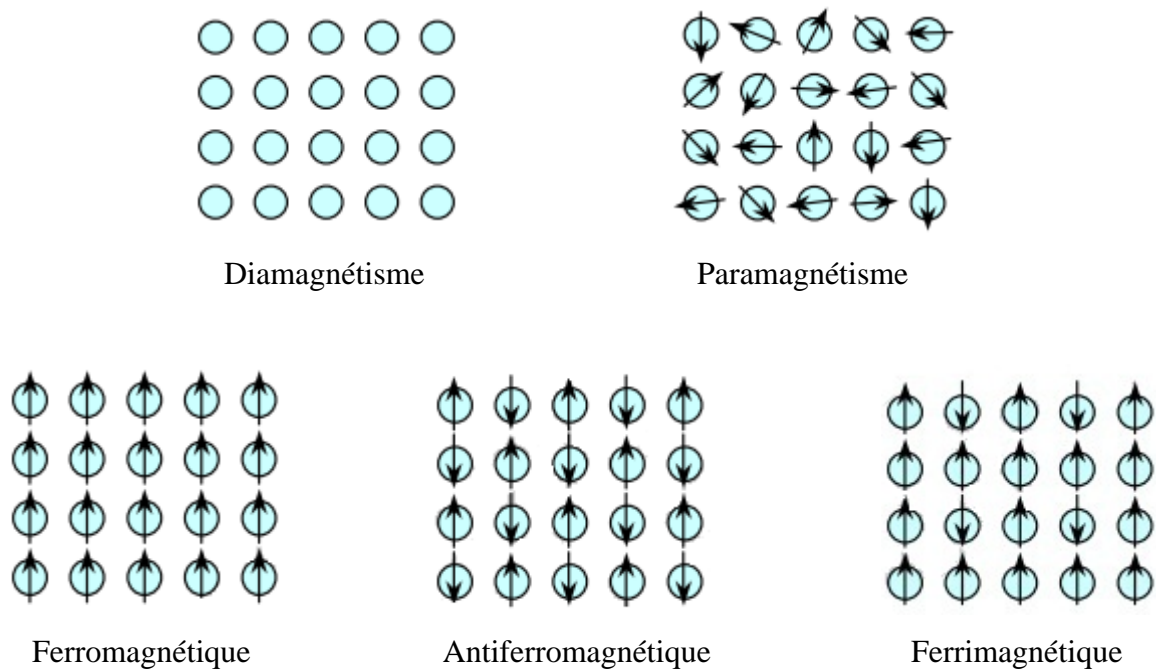


FIGURE II.3: Les différents types de comportement magnétique.

II.4. Interactions d'échanges

Dans la matière, les moments magnétiques ne sont pas libres néanmoins ils interagissent entre eux et avec leur environnement. L'apparition d'ordres magnétiques tels que le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme ou l'antiferromagnétisme, résultent d'un comportement collectif des spins, qui se manifeste sous l'effet d'une température critique. En revanche, à haute température l'agitation thermique finit par l'emporter et on observe un comportement paramagnétique. Les responsables des comportements magnétiques microscopiques dans la majorité des matériaux sont les interactions d'échanges et les interactions responsables de l'anisotropie magnéto-cristalline. Au cours de ce chapitre, nous allons décrire l'interaction d'échange et ses effets, puisqu'elle est la principale responsable de l'apparition d'un ordre magnétique dans un nombre majoritaire des substances. Bien entendu, il existe deux types d'interactions magnétiques: super-échange et double échange.

II.4.1 : Super échange

Le super-échange est un modèle d'échange magnétique proposé en 1934 par le physicien néerlandais *Henndrik Anthony Kramers*, lorsqu'il remarqua que dans des cristaux tels que ceux d'oxyde de manganèse (II) (MnO), il y a une interaction entre des atomes de Mn malgré la présence des atomes non-magnétiques d'oxygène ^[7], c'est-à-dire que dans ce mécanisme les spins localisés n'interagissent pas directement entre eux, mais par l'intermédiaire d'un atome non magnétique. En 1954 ce modèle a été amélioré par le physicien américain *Philip Warren Anderson* ^[8]. En général, Le super-échange est le couplage antiferromagnétique fort entre deux cations qui sont deuxièmes voisins à travers un anion non-magnétique. Ce phénomène d'échange magnétique est la conséquence du fait que les électrons proviennent du même atome donneur et sont couplés avec les spins des ions accepteurs. Ce modèle permet donc de prévoir, en fonction de l'orbital cationique et située de part et d'autre de l'ion oxygène, la nature des interactions magnétiques entre les cations.

Dans les années 1950, *John B. Goodenough* et *Junjiro Kanamori* proposent des règles semi-empiriques permettant d'interpréter de façon qualitative les propriétés magnétiques d'une large gamme des matériaux ^[9-11]. Ces règles nommées règles **GKA** ^[12] sont basées sur les relations de symétries ainsi que les nombres d'électrons qui occupent les orbitales atomiques en recouvrement, en supposant que les liaisons chimiques sont mieux décrites par le modèle localisé de la théorie de la liaison de valence que par le modèle délocalisé de la théorie des bandes, telles que les liaisons ionique, les liaisons métalliques et

les liaisons semi-covalente, cette dernière liaison est la plus stable et la plus courte selon *Goodenough et al.*

D'après le principe d'exclusion de Pauli et selon l'état de remplissage des orbitales, le super-échange entre deux ions magnétiques avec orbitales demi-occupées qui sont couplés à travers un ion non-magnétique intermédiaire (par exemple O^{2-}) sera fortement antiferromagnétique, tandis que le couplage entre un ion avec une orbitale remplie et un ion avec une orbitale demi-remplie sera ferromagnétique ^[13].

II.4.2 : Double échange

Ce mécanisme d'échange fut proposé en 1951 par le physicien américain *Clarence Melvin Zener* ^[15], à cause de fortes corrélations entre le caractère métallique et ferromagnétique observé dans certains manganites dopés $La_{1-x}D_xMnO_3$, où D est un cation alcalino-terreux divalent ^[15,16], Zener interprète ce ferromagnétisme sur la base d'un couplage indirect entre les cations manganèse de charges Mn^{3+} et Mn^{4+} à travers les orbitales 2p de l'oxygène. Autrement dit, malgré la grande distance entre les cations manganèse (Mn^{3+} et Mn^{4+}) dans lesquels, l'échange direct (cation-cation) est nul, il y a une mobilité simultanée des électrons entre ces cations manganèse, cette mobilité est due à la médiation des ions oxygène qu'assurent le transport des électrons (**Voir la Figure II.4**).

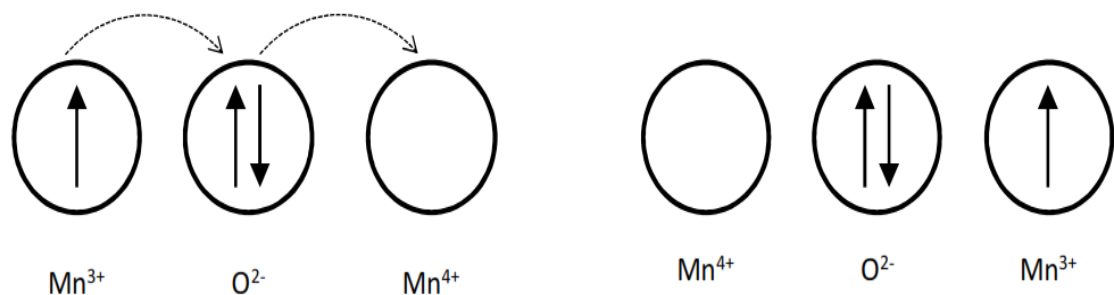


FIGURE. II.4: Mécanisme de double échange : transfert simultané d'un électron d'un ion Mn^{3+} vers un ion Mn^{4+} à travers l'oxygène.

II.5. La spintronique

II.5.1 : Définition et historique

Les électrons ont une charge et un spin, pendant longtemps, la charge et le spin ont été utilisés ensemble, et où l'électronique classique ignore le spin et déplace les électrons en agissant seulement sur leur charge (les électrons sont des charges négatives et les trous sont des charges positives). Actuellement et gré des développements scientifiques, la charge et le spin ont été utilisés séparément, donc l'électron combiné avec le magnétisme donne naissance à la spintronique, ce qui signifie la spintronique peut se décrire comme une électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons^[17]. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux^[18]. La naissance de la spintronique fut grâce à la découverte de la magnétorésistance géante (MRG) par l'équipe *d'Albert Fert* en 1988 à Orsay^[19], cette nouvelle discipline, d'abord suggérée en 1936 par *Mot*^[20] a été suivi par des démonstrations expérimentales et décrite théoriquement à la fin des années 60^[21.22].

II.5.2 : Application de la spintronique

La spintronique exploite le spin dans le but d'avoir de nouveaux phénomènes et les exploiter dans de nouveaux composants. Aujourd'hui, la spintronique se développe dans de très nombreux domaines et elle est exploitée dans des composants innovants modernes. Le principal domaine d'applications de la spintronique est dans les dispositifs de stockage et de traitement de l'information. La découverte de la Magnétorésistance Géante (GMR) a conduit aux premières utilisations pratiques de la spintronique où elle a été introduite dans les disques durs d'ordinateurs. De nouveaux types de mémoires magnétiques et de composants logiques ont été observés grâce à la découverte de la magnétorésistance de jonctions tunnels magnétiques (MRT). D'ailleurs de nombreux avantages sont attendus en termes de consommation électrique, de nouvelles fonctionnalités et une rapidité, grâce à cette nouvelle discipline.

II.5.3 : Fondement de la Spintronique

La spintronique est basée sur quatre pierres angulaires : ^[23] :

- ***L'asymétrie de spin des porteurs du courant*** : Dans les matériaux, les électrons mis en jeu dans le transport électrique sont les mêmes électrons responsables du magnétisme. Dans les matériaux magnétiques (fer, cobalt, nickel et leurs alliages), le nombre d'électrons de spin up et de spin down est différent. Grâce à cette différence, le moment magnétique qui apparaît est le moment magnétique macroscopique non nul, par contre dans le cas des matériaux non magnétiques, qu'il soit métallique, isolant ou semi-conducteur, le nombre d'électrons de spin up et de spin down est le même.
- ***L'approximation de Mott*** : Dans les métaux, le mouvement des électrons est réduit par la diffusion due soit: aux impuretés du réseau, soit aux défauts (dislocations, joints de grain, pores, précipités, macles, inclusions...) et soit aux excitations collectives (phonons, magnons): c'est la cause de la résistance électrique. En effet, la probabilité de diffusion avec retournement de spin est négligeable, ceci est dû aux collisions et autres diffusions subies par les électrons lors du passage du courant. D'autre part, le spin des électrons est conservé et cela signifie que les deux espèces électroniques (électrons de spin up et de spin down) conduisent le courant en parallèle.
- ***La diffusion dépendante du spin***: Dans un métal magnétique, le nombre des électrons du spin up et spin down est différent, ce qui fait que la probabilité de diffusion va être différente selon que le spin des électrons conducteurs du courant est parallèle (up) ou antiparallèle (down).
- ***L'effet d'accumulation de spin***: lorsque le courant est injecté d'un matériau magnétique vers un matériau non magnétique, c'est-à-dire l'injection du courant d'un matériau avec le nombre des électrons de spin up et de spin down identique, vers un matériau de nombre des électrons de spin up et de spin down différent. Conséquence de cette différence de nombre des électrons de spin up et de spin down dans le matériau magnétique et le matériau non magnétique, un désaccord qui apparaît à l'interface. Dans ce cas, le système doit passer d'un état de déséquilibre de spin vers un état d'équilibre de spin, ce qui induit l'apparition d'une zone de transition dans laquelle l'asymétrie de spin décroît progressivement. Puisque la probabilité de diffusion avec renversement du spin est faible, cela conduit à l'augmentation de la longueur de diffusion de spin (*longueur de transition*).

II.6. Phénomène de la Spintronique

En 1857, **William Thomson** a découvert que certains matériaux ont changé leur résistance en présence d'un champ magnétique, donc la résistance électrique d'un matériau peut changer de quelques pourcents en fonction du champ magnétique auquel il est soumis, c'est à dire qu'un champ magnétique peut modifier la résistance électrique qu'offre un conducteur lors du passage du courant: on parle de *magnétorésistance*. Après cette découverte, il est facile d'imaginer un dispositif permettant de déterminer la valeur d'un champ magnétique à travers la mesure d'une résistance électrique. Effectivement des dispositifs ont vu le jour tels les instruments de mesure, les détecteurs et les capteurs. L'inconvénient de cette découverte est leur incapacité de faire varier la résistance électrique de plus de 5 %. De récentes recherches sur les matériaux ont permis de découvrir *la magnétorésistance géante, la magnétorésistance colossale et la magnétorésistance à effet tunnel*.

II.6.1 : La Magnétorésistance Géante (MRG)

La magnétorésistance géante (En anglais, *Giant Magneto resistance effect* « *GMR* »), cet effet a été mis en évidence expérimentalement en 1988 dans des couches monocristallines par deux équipes indépendantes: **Albert Fert**, de l'Université de Paris-Sud-Orsay en France, et **Peter Grünberg** au centre de recherche de Jülich en Allemagne, où les deux chercheurs ont reçu le prix Nobel de physique en 2007 ^[24]. La magnétorésistance géante est un effet quantique observé dans les structures de couches ultra-minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques de matériaux ferromagnétiques (comme le Fer ou le Nickel) et de couches non magnétiques communément appelées multicouches. Cet effet se manifeste sous forme d'un changement significatif de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe, ce dernier induit un renversement d'aimantation, où les aimantations respectives des deux couches s'alignent et la résistance de la multicouche baisse brutalement, c'est-à-dire on crée un composant dont la résistance varie avec l'intensité du champ magnétique ambiant: c'est le principe de la magnétorésistance géante (**Figure II.5**).

En 1997, IBM a commercialisé le premier dispositif utilisant la magnétorésistance géante, ce dispositif est une tête de lecture, et qui est devenu rapidement la technologie standard. Actuellement les techniques de lecture les plus récentes sont des développements ultérieurs de GMR. La magnétorésistance géante aussi est un outil de choix pour détecter des champs magnétiques, des champs ultra sensibles pour l'automobile et l'aéronautique sont également en plein essor. L'application principale de la GMR est dans les dispositifs de stockage et de traitement de l'information

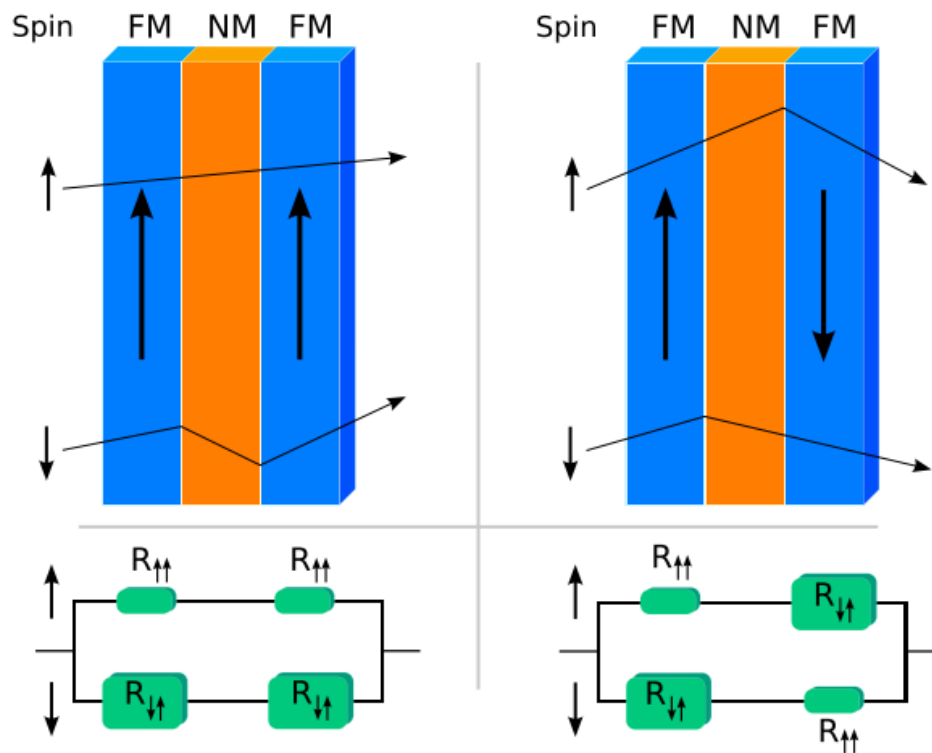


FIGURE II.5 : Principe de la magnétorésistance géante: en inversant l'aimantation d'une couche par le biais d'un champ magnétique externe, on affecte la circulation des électrons de spin « up » et « down » et donc la résistance du composant multicouche.

II.6.2 : La Magnétorésistance Colossale (MRC)

La magnétorésistance colossale, ou CMR (En anglais, *Colossal Magneto Resistance* « *CMR* »), est une magnétorésistance intrinsèque découverte par *Kusters et al* en 1989 ^[25]. Ce phénomène est obtenu par l'application de champs magnétiques colossaux et où les matériaux changent leurs résistances électrique de façon radicale. Principalement ce phénomène est naturellement trouvé dans des oxydes de manganèse, les manganites, dont la structure est de type pérovskite. L'application de la magnétorésistance colossale présente un intérêt majeur dans le développement des technologies modernes, telle que la mémoire magnétique à haute capacité et l'électronique de spin. Le principe de la magnétorésistance colossale est le même que la magnétorésistance géante, et la seule différence que le MRC ne s'obtient que sous l'application de champs magnétiques également colossaux,

II.6.3 : La Magnétorésistance Tunnel (MRT)

Système dont les couches magnétiques s'entrecoupent avec la couche métallique non magnétique; c'est l'effet MRG, si on remplace l'espace métallique non magnétique par une couche isolante on observe un nouvel effet appelé la magnétorésistance tunnel MRT (En anglais *Tunnel Magneto Résistance* « *TMR*»). La couche isolante constitue une barrière d'énergie pour les électrons de conduction, ces électrons peuvent néanmoins traverser la barrière par effet tunnel en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques: c'est le principe de MRT (**Figure II.6**), le tunnelage des électrons à travers la couche isolante peut être expliqué sur la base de la mécanique quantique parce qu'il est interdit en physique classique. Cet effet avait été observé à basse température par *Michel Jullière* en 1975 comme première fois ^[26] dans des jonctions magnétiques semi-conductrices, utilisant le fer comme couche ferromagnétique et du germanium comme isolant. En 1995, les jonctions tunnel ont connu un regain d'intérêt et ont vraiment explosé après l'observation de magnétorésistance tunnel à température ambiante dans des jonctions amorphes à base d'alumine ^[26]. Depuis, les matériaux constituant les barrières tunnel ont fait d'énormes progrès, utilisées dans les technologies actuelles telles que les capteurs magnétiques, les têtes inductives de lecture des disques durs modernes, et elles sont également à l'origine des MRAM, un nouveau type de mémoire non volatile.

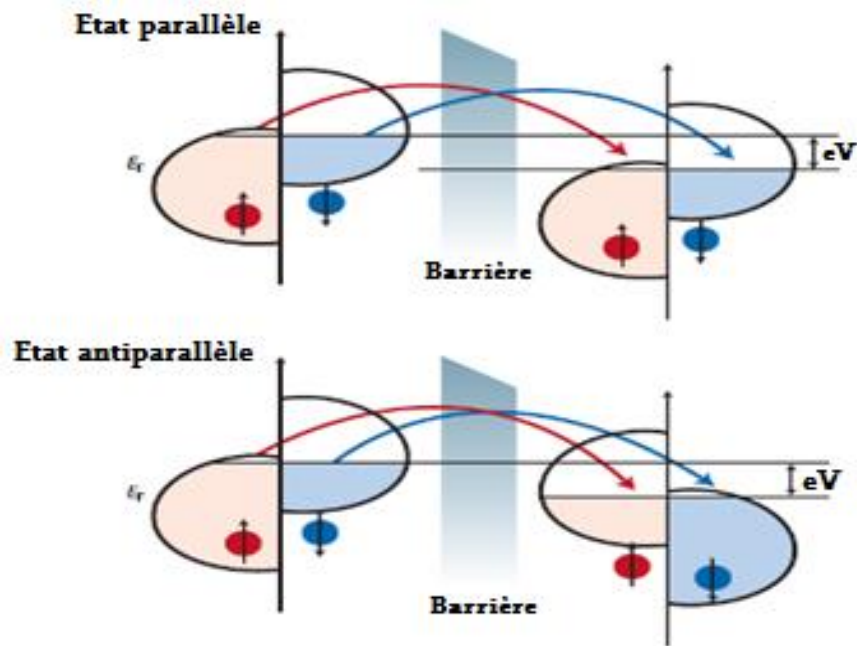


FIGURE II.6 : Principe de la magnétorésistance tunnel (TMR) pour une jonction tunnel.

II.7. Les matériaux pour la Spintronique

Actuellement, le nouveau marché industriel de l'électronique de spin demande de nouveaux matériaux magnétiques tels que les semi-conducteurs magnétiques et ferromagnétiques semi-métalliques. Pour répondre aux besoins de ce marché, des nouveaux matériaux semi-métalliques sont exploités. Le terme de l'électron de spin a été principalement utilisé pour les alliages Heusler à base de Mn ^[27]. Plus tard, la recherche de demi-métallicité ont été étendues aussi à d'autres oxydes à double échange tels que Fe₃O₄ ^[28], CrO₂ ^[28,29] et perovskite manganites ^[30]. Ce type de matériaux a attiré une tension considérable des chercheurs à cause de trois caractéristiques qui sont : (i) 100% de polarisation de spin au niveau de Fermi (E_F), (ii) quantification du moment magnétique et (iii) zéro susceptibilité au spin, ce qui en fait un matériau efficace dans les applications de la spintronique. L'objectif principal est donc de trouver des nouveaux matériaux magnétiques semi-métalliques à des températures utiles et qui répondent directement aux objectifs industriels. Notre choix est porté sur les matériaux doubles pérovskites, en raison de leurs propriétés fascinantes, faciles à préparer et à leurs faible coût.

II.8. Conclusion

Dans ce chapitre on a commencé par définir les termes simples décrivant l'origine du magnétisme et la terminologie utilisée pour décrire les effets et les propriétés magnétiques. Les différents types de comportements magnétiques tels que le diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme sont discutés. La spintronique est une discipline d'actualité et nous devons en tenir compte dans notre vie moderne, pour cette raison on a parlé brièvement du phénomène de la spintronique et de la qualité des matériaux capables de répondre aux besoins de ce phénomène moderne. Dans le chapitre suivant, nous discuterons des matériaux ayant une application très efficace dans la spintronique et qui connaissent une forte utilisation dans le marché industriel et qui ont attiré l'attention des chercheurs grâce à leurs excellentes propriétés physico-chimiques : *les matériaux de structure pérovskite*.

References bibliographiques

- [1] Materials science and engineering – vol. ii – magnetic materials - i.r. Harris and a.j. williams
- [2] Souidi Amel, thèse de doctorat « *Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type $ABCO_6$* », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, le 25 / 05 / 2017.
- [3] P. M. Woodward, Acta Cryst. B 53, 32-43 (1997).
- [4] Bouadjemi Bouabdellah, thèse de doctorat « *Modélisation des propriétés structurales et optoélectroniques des superréseaux à profil aléatoire et des pérovskites type $AMnO_3$ (A :Pr,Nd,Ce...)* », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2013.
- [5] Smart L. et Moore E., introduction à la chimie du solide cours et exercices corrigés, MASSON, 1997.
- [6] N. Ashcroft and N. Mermin, Solid State Physics. Saunders,1976.
- [7] H. A. Kramers, Physica 1, 182 (1934).
- [8] P. W. Anderson, Phys. Rev. 79, 350 (1950).
- [9] J. B. Goodenough, Phys. Rev. 100, 564 (1955).
- [10] J. B. Goodenough, J. Phys. Chem. Solids 6, 287 (1958).
- [11] Kanamori, J. Phys. Chem. Solids 10, 87 (1959).
- [12] Sophie D'Ambrosio, thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, le 26/06/2013
- [13] W O L F G A N G P A U L I, Exclusion principle and quantum mechanics, *Nobel Lecture, December 13, 1946. Conférence Nobel de W. Pauli.*
- [14] C. Zener, Phys. Rev. B 82, 403 (1951).
- [15] M. Oshikiri, F. Aryasetiawan, J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 2123.
- [16] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke, Solid State Commun. 94,(1995) 251.
- [17] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [18] Albert Fert, Les débuts de la spintronique. Travaux précurseurs et magnéto-résistance géant. Unité Mixte de Physique CNRS/Thales, 91767 Palaiseau, et Université Paris-Sud, 91405 Orsay. Prix Nobel de Physique 2007.
- [19] A. Fert, J.M. George, H. Jaffrès, R. Mattana et P. Seneor, Europhysics News, 34 (2003).
- [20] N.F. Mott, Proc. Roy. Soc, A 153 (1936) 699.
- [21] A. Fert et I. A. Campbell, Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1190, J. Physique 32 (1971) C1-46, J. Phys. F 6 (1976) 849.

- [22] B. Loegel et F. Gautier, *J. Phys. Chem. Sol.* 32 (1971) 2723.
- [23] J.P. Nozières, SPINTEC, URA CEA-DSM/ CNRS-SPM/STIC n°2512 CEA Grenoble, 17 Rue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex.
- [24] A. Fert, *Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics*, *Rev. Mod. Phys.* 80, 1517-30 (2008).
- [25] R. Kusters, J. Singleton, D. Keen, R. McGreevy and W. Hayes. *Physica B : Condensed Matter* 155, 362 (1989).
- [26] M. Julliere. *Physics Letters A*, 54 : 225-226, (1975).
- [27] D. Jan Marek Michalik, thèse de doctorat, « ***Structural, magnetic and electronic properties of Re-based double perovskites*** », Faculté des Sciences de l'Université de Saragosse, Décembre 2008.
- [28] A. Yanase and K. Siratori, *Band structure in the high temperature phase of Fe₃O₄*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 312-317 (1984).
- [29] K. Schwartz, *CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet*, *J. Phys. F, Met. Phys.* 16, L211(1986).
- [30] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, *Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂ (invited)*, *J. Appl. Phys.* 91, 8345-50 (2002).

CHAPITRE.III :

PRESENTATION GENERALE DES

MATERIAUX PEROVSKITES

III.1. Introduction

Le terme « *perovskite* » est utilisé pour désigner une catégorie de solides cristallins inorganiques avec la formule générale ABX_3 . À l'origine, les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins, où le nom de perovskite provient du minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule $CaTiO_3$, qui présente une structure cristalline analogue. Cette espèce minérale a été décrite la première fois en 1839 par le géologue allemand *Gustav Rose* à partir d'échantillons provenant des Montagnes d'Oural en Russie, son nom provient de celui de grand minéralogiste russe, le comte *Lev Aleksevich Von Perovski* (1792-1856) ^[1].

La structure pérovskite occupe une place prépondérante dans tous les systèmes ternaires connus de composition ABX_3 à cause de sa large occurrence et aussi d'une série de propriétés intéressantes et utiles associées à ce type structurel. Dans cette structure, A est le plus fréquemment un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, B est un métal de transition 3d, 4d ou 5d et X un anion, généralement O^{2-} , F^- , S^{2-} ou un halogène. Les pérovskites sont largement étudiées actuellement, en raison de leur intérêt dans leur comportement structurel cristallin, ils présentent également une variété de propriétés électroniques, électromécaniques et conductrices intéressantes, qui sont à la base de nombreuses applications existantes et potentielles.

Pour cette raison et afin aussi de donner une introduction générale sur les pérovskites, on va présenter dans ce chapitre une *approche structurelle, les conditions de stabilité d'une structure pérovskite, les écarts à la structure prototype, les propriétés physico-chimiques des pérovskites* et quelques *domaines d'application des composants pérovskites*.

FIGURE. III.1 : La pérovskite Titanate de Calcium
($CaTiO_3$) +cristal



III.2. Approche structurale

III.2.1. Description de la structure pérovskite prototype

La maille typique d'une pérovskite a une symétrie cubique, où sa maille contient une seule molécule ABX_3 où :

- les atomes A occupent les sommets du cube et sont entourés par 12 anions dans une coordination cubo octaédrique.
- les atomes B sont au centre du cube et sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique.
- Les atomes X occupent le centre des faces du cube et sont entourés par 2 cations B et 4 cations A [2].

La figure III.2 représente la maille élémentaire de la structure pérovskite. Cette maille élémentaire d'une pérovskite idéale est cubique, avec un paramètre de réseau $a = 3,9 \text{ \AA}$ ($a = 7.37 \text{ Bohr}$), de groupe d'espace $pm\bar{3}m$, N° 225. Les coordonnées de A, B et X sont : A (0,0,0), B (0,5, 0,5, 0,5) et $X_1(0,5, 0, 0)$, $X_2(0, 0,5, 0)$ et $X_3(0, 0, 0,5)$.

De plus, la maille élémentaire de ce type de structure contient 5 atomes distribués sur un atome de cation A aussi un atome de cation B et trois atomes de cation X, il s'agit donc d'un assemblage compact où la compacité proportion d'espace occupée par les atomes, de la maille de cette structure (cubique à faces centrées) est de 74 %.

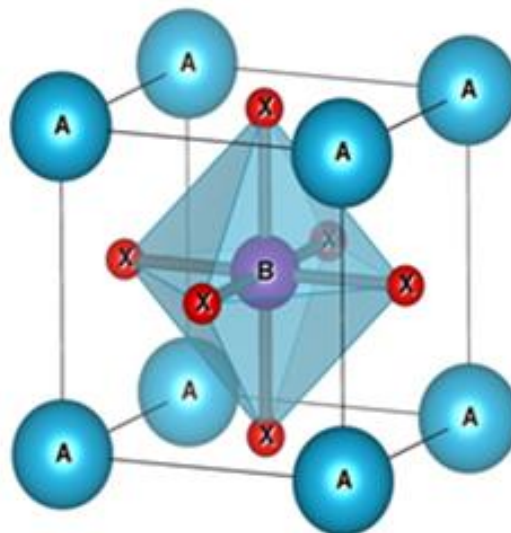


FIGURE III.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite

III.2.2. Du pérovskite simple à double pérovskite

Le doublement de la structure pérovskite est également généré par une structure trouvée dans quelques matériaux et alliages de compositions sous forme $A_2BB'X_6$, appelés doubles pérovskites. Cette structure consiste à la combinaison de deux matériaux ayant des structures pérovskites ABX_3 et $AB'X_3$. La structure double pérovskite ordonnée est représentée à la figure III.3. Chaque atome B et B' est entouré d'un octaèdre d'anions X. Simultanément, chaque atome B est entouré de six atomes B' et vice-versa. Pour l'arrangement de ses atomes dans le cube, on trouve les cations A au centre du cube, les cations B aux sommets et les anions B' sont aux milieux des arêtes du cube. Les doubles pérovskites se divisent aussi en deux sous-familles : la première comprenant les composés ordonnés sur le site B de formule $A_2BB'O_6$. Cette famille est très connue et étudiée intensivement par les théoriciens et les expérimentateurs, comme Sr_2LiOsO_6 , Pr_2NiRuO_6 et Er_2NiRuO_6 ...ect. La deuxième avec des composés ordonnés sur le site A de formule $AA'B_2O_6$. Des matériaux avec des A et des B différents peuvent également être combinés pour former une structure de type $AA'BB'O_6$ où les atomes A et A' s'ordonnent dans une structure cubique ainsi que les atomes B et B'. Par exemple, prenons le cas du $SrLaNiOsO_6$ et $BaLaNiOsO_6$, ses deux matériaux sont synthétisés et caractérisés par *Hai L. Feng et al* en 2016 ^[3].

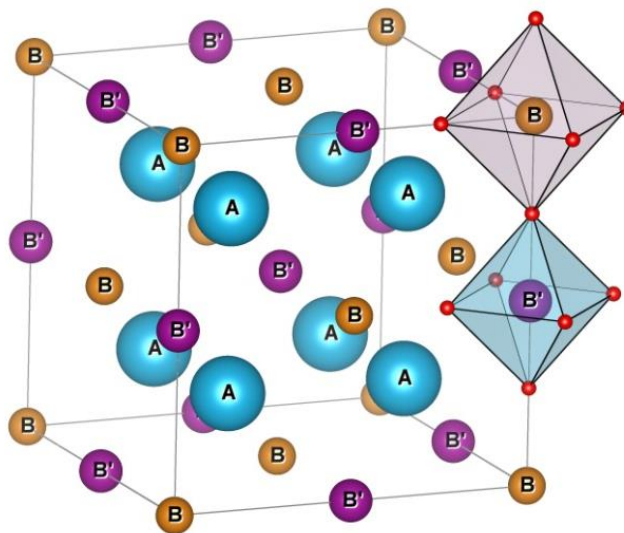


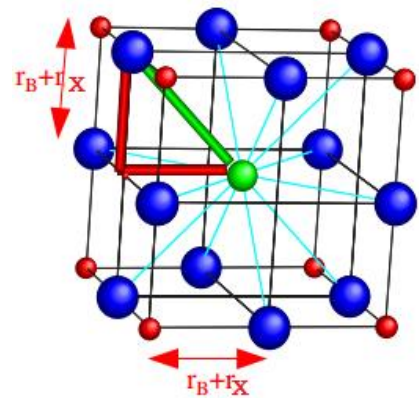
FIGURE. III.3: Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($A_2BB'O_6$). Les cations A sont situés au centre de chaque cellule.

III.3. Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

Selon le type de cations A et B impliqués, la symétrie cubique de la structure pérovskites ABX_3 prototype étudiée peut être abaissée. En effet, la stabilité de la structure idéale de perovskite dépend des grandeurs comme les rayons ioniques respectifs des cations et des anions, l'ionicité des liaisons ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions.

III.3.1. Facteur de tolérance

La flexibilité de la structure pérovskite se prête à une grande variété d'applications, et la relation entre les longueurs des sous-réseaux A–X et B–X joue un rôle très important dans la détermination des propriétés de ces matériaux. La variété de choix des atomes sur les sites A et B nous permet de réaliser de nombreuses combinaisons mais il faut signaler que ce ne sont pas toutes ces combinaisons qui sont favorables à la structure pérovskite.



Dans la structure pérovskite idéale, où les atomes se touchent, la distance B–X est égale à $a/2$ alors que la distance A–X est $\sqrt{2}(a/2)$ (a est le paramètre de la cellule unitaire cubique) et la relation suivante entre les rayons ioniques est la suivante:

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

Néanmoins, dans les composés perovskite, cette égalité n'est pas exactement obéie, car il a été constaté que la structure de la pérovskite cubique, où ses variantes légèrement déformées, étaient encore conservées dans les composés ABX_3 même lorsque cette relation n'est pas exactement respectée. Comme une mesure de l'écart de l'idéalité Goldschmidt ^[4], introduit (*un facteur de tolérance « t »*), défini comme une mesure de la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes, ce facteur permet aussi d'avoir une idée sur la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons des ions A, B et X ^[5], où ce facteur est défini comme suit :

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

Avec r_A , r_B et r_X sont respectivement les rayons ioniques des cations A (en coordinance 12), B (en coordinance 6) et O^{2-} , F^- , S^{2-} ou un halogène. Cela s'applique à température ambiante aux rayons ioniques empiriques ^[6]. Dans le calcul de la valeur de « t », on utilise les rayons

ioniques, qu'étaient bien déterminés empiriquement et illustrés dans les tables de *Shanon* et *Prewitt* [7].

La relation (III.2) a un caractère général, étant applicable aux pérovskites simples ou doubles, pour ce dernier cas la relation III.2 devient comme suit :

$$t = \frac{2(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_{B'} + 2r_X)} \quad (\text{III.3})$$

Selon la valeur de t , on observe des modifications structurales plus ou moins importantes par rapport à la structure prototype cubique. La structure cubique est observée pour des valeurs de « t » très proche de 1. Plus la valeur de ce facteur de Goldschmidt s'éloigne de 1, plus la maille est déformée. Mais, tant que la valeur du facteur de tolérance « t » est compris entre $0.75 < t < 1.06$ [8], le matériau sera stable dans la structure pérovskite. Selon la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, illustré dans le tableau ci-dessus:

$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$			$t > 1.06$
	Perovskite			
ilménite	$0.75 < t < 0.96$ Distorsion orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ cubique	hexagonal

TABLEAU.III.1 : Evolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance t .

III.3.2. Ionicité des liaisons

L'ionicité de la liaison anion-cation définit aussi la stabilité de la structure perovskite ABX_3 thermiquement, où le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de *Pauling* ^[9] comme suit :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad (\text{III. 4})$$

Avec χ_{A-X} et χ_{B-X} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et X associés. Plus la valeur de $\bar{\chi}$ est grand, plus le composé est plus stable thermiquement. Pour les double pérovskites, la relation III.4 s'écrit comme suit :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B/B'-X}}{2} \quad (\text{III. 5})$$

III.3.3. Coordination en fonction du rayon ionique

Puisque la structure pérovskite ABX_3 est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments sur les sites A et B, où A^{m+} est un cation de la famille des métaux alcalino-terreux ou des métaux de transition, et B^{n+} un cation de la famille des métaux de transition ou des terres rares. Pour former une structure pérovskite plus stable, le couple (A^{m+} , B^{n+}) doit satisfaire un certain nombre de conditions ; le cation (A^{m+}) est placé dans la cavité cube octaédrique avec un rayon ionique qui doit être supérieur à 0.9 Å ^[10] pour une coordinence de 12. Le cation (B^{n+}) de taille plus petite que (A^{m+}) est placé au sommet d'un cube à un rayon ionique supérieur à 0.51 Å pour pouvoir garder la coordinence 6.

III.3.4. Le rapport V_A / V_B

Le rapport V_A / V_B est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite, plus il est petit, plus la distorsion de structure est grande. La valeur de ce rapport est exactement égale à 5 ^[11], à titre d'exemple, on signale le cas de $SrTiO_3$ dont la structure est très voisine de la structure idéale avec $\alpha = 3.905$ Å, $t = 1.009$ et $V_A / V_B = 4.9998$ ^[12].

III.4. Les écarts à la structure prototype

Si un paramètre externe comme la température et la pression est variée, il est possible d'observer des transitions structurales de différente structure dans la grande majorité des pérovskites. A température ambiante, la majorité des oxydes pérovskites ne sont pas cubiques, on définit des structures distordues obtenues par suppression d'un ou de plusieurs éléments de symétrie du groupe d'espace $pm\bar{3}m$ ^[13,14], Cette suppression est due :

- À la rotation ou à l'inclinaison des octaèdres en raison de la taille du cation A, soit trop grande, soit trop petite pour l'emplacement ^[11, 15-21].
- À l'augmentation de la covalence des liaisons A-O et/ou B-O.
- Au déplacement des cations B du centre des octaèdres ^[22].
- À la distorsion des octaèdres (BO_6), due aux effets Jahn-Teller ^[22-25].

III.4.1. L'inclinaison des octaèdres « classification de Glazer »

En 1972 *Glazer* a proposé 23 systèmes possibles de rotation des octaèdres autour des trois axes de la pérovskite prototype cubique. Ces systèmes sont identifiés par une notation symbolique descriptive dans laquelle les trois directions principales de la maille prototype cubique sont les axes de rotation, où la rotation autour de chaque axe est décrite par deux symboles. Le premier symbole est une lettre a, b et c caractérisant l'amplitude (ou angle) de rotation autour de cet axe par rapport à l'amplitude de rotation autour des autres axes. Le deuxième symbole est un signe (+) ou (-) indiquant si la rotation des octaèdres dans les couches voisines est dans le même sens ou dans le sens opposé. En plus, l'exposant « 0 » signifie qu'il n'y a pas de rotation autour de l'axe considéré. La figure III.4 représente les trois systèmes les plus utilisés.

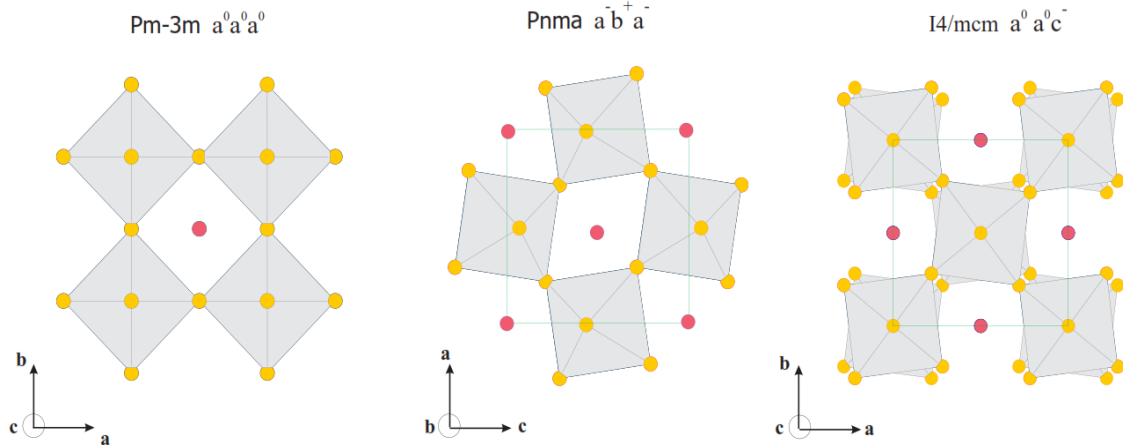


FIGURE. III.4: Exemple de représentation de la notation de Glazer pour 3 groupes d'espace différents ($Pm\bar{3}m$, $Pnma$ et $I4/mcm$).

Où :

$a^0 a^0 a^0$: décrit la pérovskite idéale cubique avec un groupe d'espace $Pm\bar{3}m$.

$a^- b^+ a^-$: représente l'amplitude de rotation autour de a et c est la même, mais différente selon b . la rotation des octaèdres voisins selon a et c est dans une direction opposée, et identique selon b . Ce système de « tilt » est typique du groupe d'espace $Pnma$.

$a^0 a^0 c^-$: représente l'amplitude de rotation est nulle le long de l'axe a et b , mais il existe une rotation le long du grand axe avec une direction opposée entre chaque couche. Cette représentation correspond au groupe d'espace $I4/mcm$.

Dans les dernières années et en se servant des analyses par la théorie de groupe, **Howard et Stokes** ^[26] ont montré qu'il n'y a que 15 modèles de rotations qui peuvent apparaître dans les cristaux pérovskites et ont établi les relations du groupe au sous-groupe existant entre eux qui sont reportées dans la figure III.5.

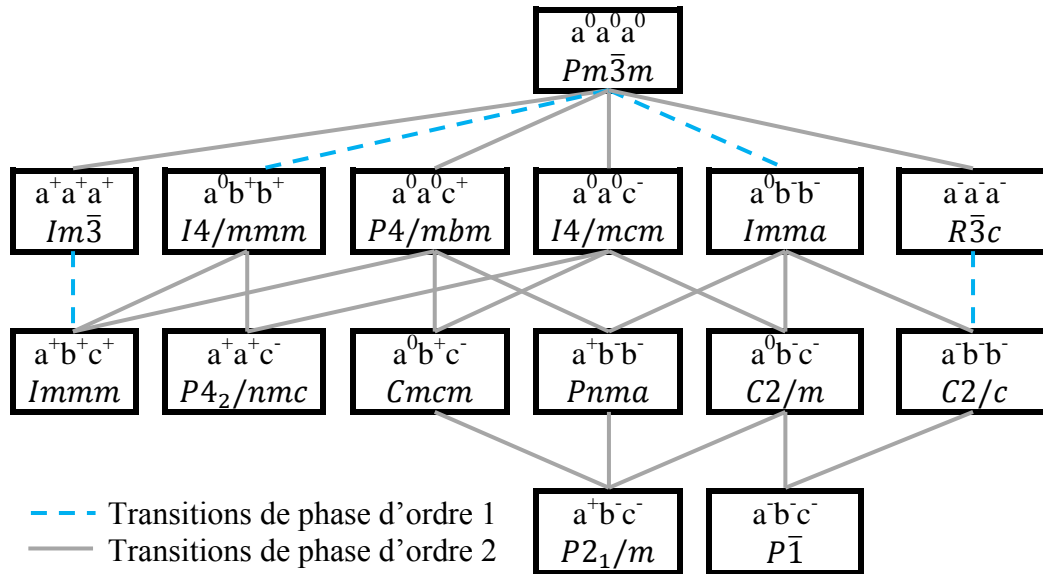


FIGURE. III.5: Diagramme des relations groupe au sous-groupe décrivant les rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de phases de groupe au sous-groupe qui sont nécessairement de 1^{er} ordre [26]. Les trois systèmes $a^0b^+b^+$, $a^-b^-b^-$ et $a^+b^+c^+$ ne sont pas observés dans les pérovskites à l'état massif [27].

III.4.2. Distorsions d'origines électroniques

La structure pérovskite subit des déformations structurales liées aux effets de taille des cations, également les pérovskites supportent des distorsions liées à des instabilités électroniques, ces dernières peuvent être dû à l'élongation ou la décompression des octaèdres BO_6 .

III.4.2.a : La dégénérescence des orbitales d

La distribution électronique dans les sous-couches d ou f de l'atome (ou ion) a été décrit par un modèle proposé par les physiciens *Hans Bethe* et *John Hasbrouck van Vleck* dans les années trente ; c'est la théorie du champ cristallin (« *CFT* » *Crystal Field Theory en anglais*), où cette théorie est hybride et emprunte à la théorie classique de l'électrostatique ainsi qu'à la théorie quantique. Le principe de ce modèle est basé sur une interaction purement électrostatique pour décrire la distribution électronique dans les orbitales d ou f de l'atome (ou ion) central dans des entourages de diverses symétries. L'objet de cette théorie est de décrire la configuration électronique, ou structure électronique, d'un complexe

en la limitant aux seuls électrons présents dans les orbitales d. Les sous-couches de l'orbitales d sont notées d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 , en référence aux axes x y z, ou d_{-2} , d_{-1} , d_0 , d_1 et d_2 en référence au nombre quantique magnétique m_ℓ ($m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$). Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} forment le niveau t_{2g} (C'est-à-dire 3 fois dégénéré) et les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 forment le niveau e_g (C'est-à-dire 2 fois dégénéré). Cette levée de dégénérescence des orbitales d dépend de la géométrie de l'ion dans le complexe (**Figure III.6 : a, b et c**). En particulier, dans les composées pérovskites les cations B se situent au centre des octaèdres d'oxygènes, dans ce cas, ces cations sont sous l'influence d'un champ cristallin de symétrie octaédrique, tandis que les composées double pérovskites, les cations B et B' se trouvent au centre des octaèdres d'oxygènes (**Voir la figure III.3**).

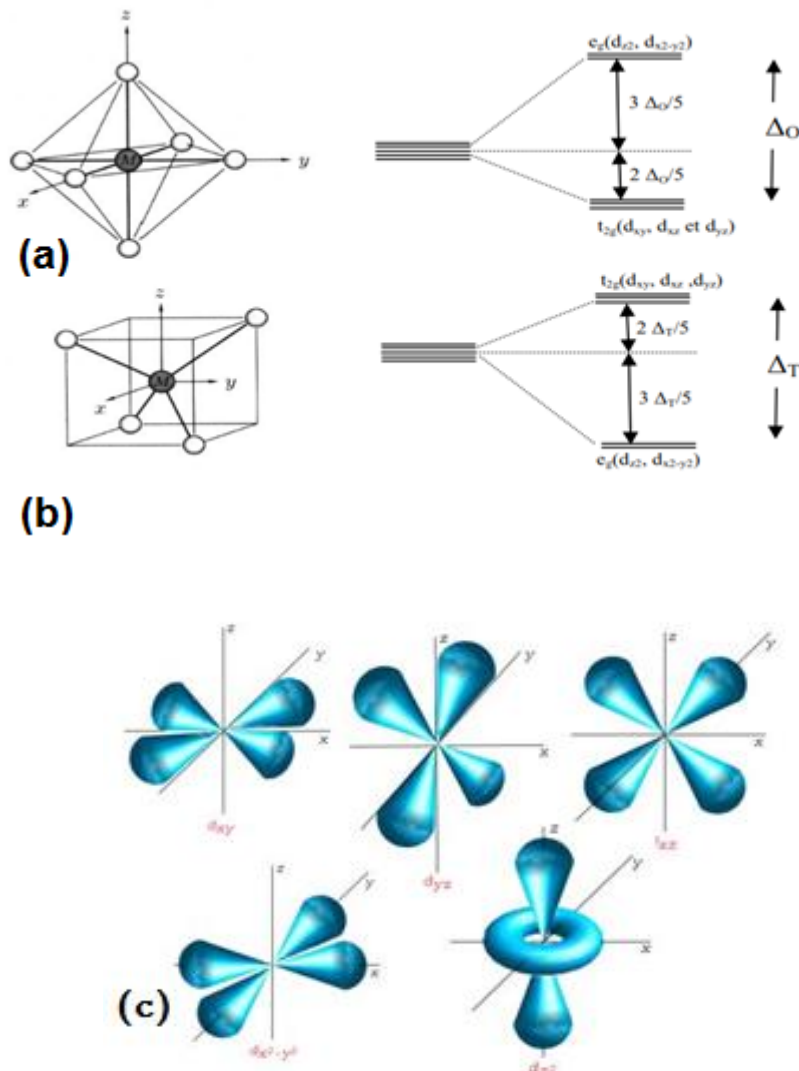


FIGURE. III.6: Levée de la dégénérescence des orbitales d sous l'influence d'un champ cristallin de symétrie : **a)** octaédrique, **b)** tétraédrique et **c)** représente les cinq orbitales de la dégénérescence de la couche d de l'élément de transition suivant les X, Y et Z.

La distance entre la triple (t_{2g}) et double (e_g) dégénérescence représente la différence d'énergie entre ces deux sous-couches est notée par Δ_{CF} . En outre, cette distance représente le « *splitting* » du champ cristallin.

III.4.2.b. Effet Jahn-Teller

L'effet Jahn-Teller décrit la distorsion de la géométrie des molécules non-linéaires dans certaines situations, cet effet est connu aussi sous le nom de « Distorsion Jahn-Teller ». Elle a été proposée dans un théorème par **Hermann Arthur Jahn et Edward Teller**, et publiée en 1937 [28,29]. Le principe de cet effet est que pour toute molécule non linéaire, les systèmes électroniques dégénérés sont instables et transitent vers des états de plus basse symétrie et de moindre énergie, ce qui fait les niveaux d'énergie subissent une deuxième levée de dégénérescence (**Figure III.7 (a)**). Cet effet n'existe que pour certaines configurations électroniques suivant le nombre d'électrons présents et leurs états de spin. En particulier, dans les complexes octaédriques, cet effet est principalement observable lorsqu'un nombre impair d'électrons occupe le niveau e_g , Ceci se traduit par une distorsion des octaèdres BO_6 , cette dernière est généralement de deux types :

- Le premier type de distorsion est une élongation de l'octaèdre, suite à l'occupation de l'orbitale d_{z^2} .
- le deuxième est la compression de l'octaèdre quand l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est occupée.

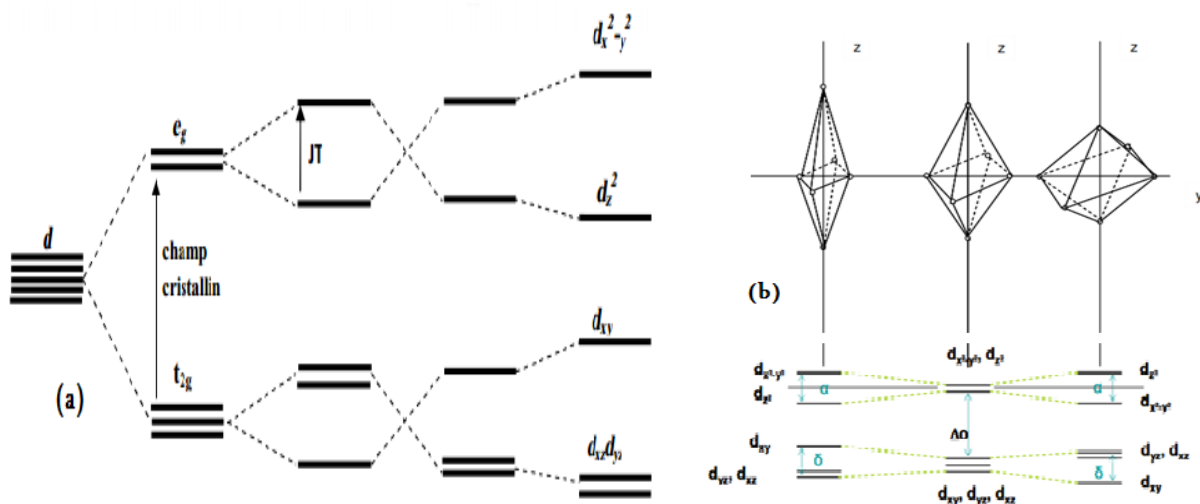


FIGURE.III.7 : (a) Levée de dégénérescence dans un champ cristallin et par effet Jahn-Teller, (b) évolution des positions en énergie des orbitales d par l'Effet Jahn-Teller.

III.5. Propriétés physico-chimiques des pérovskites

En raison de différentes possibilités de combinaisons chimiques, les matériaux pérovskites présentent une variété de propriétés physico-chimiques ; allant de l'isolant à grand gap jusqu'au supraconducteur en passant par le ferroélectrique. Ils présentent aussi une large gamme d'instabilité structurelle et d'autres propriétés physiques intéressantes comme la conduction ionique, la transition isolant \rightarrow métal et métal \rightarrow isolant, le changement de structure sous pression et température, les propriétés vibratoires, diélectrique et optique,...etc [30].

III.6. Domaines d'application des pérovskites

Les pérovskites trouvent une large application dans l'industrie pour satisfaire les besoins pratiques dans notre vie. Au Japon, un train à sustentation magnétique et des câbles électriques de réseaux de distribution urbains utilisent déjà les propriétés supraconductrices des pérovskites. En effet, ces matériaux sont étudiés d'une manière intensive, en raison de leur forte permittivité diélectrique, de leur coefficient piézoélectrique élevé, de leur ferroélectricité, de leur semi-conductivité, de leur activité catalytique, de leur thermoélectricité et le plus important, de leur faible coût. A l'heure actuelle, les matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et très importants en raison de leur forte puissance d'oxydation, de leur non toxicité et à long terme de stabilité contre la photo corrosion [31,32]. Grâce à leurs propriétés extraordinaires, ces matériaux deviennent très prometteurs et jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications technologiques comme pile à combustible solide, électrolyte solide, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, électro-optique, guides d'ondes, fréquences laser et cellules de mémoire de haute capacité [33,34], capteurs d'oxygène à haute température et condensateurs de haute tension (high-voltage capacitor) [35,36]. En particulier, à partir de leurs propriétés, on peut regrouper les domaines d'application des matériaux pérovskites de la manière suivante :

- **Les oxydes magnétiques** : Ces matériaux sont principalement à base de manganèse qui récemment ont montrés une magnéto-résistance colossale. Diverses applications de cette propriété étonnante sont envisagées, en rapport principalement avec les technologies de stockage magnétique.

- **Les composés ferroélectriques:** sont utilisés pour le stockage de données comme des mémoires non volatiles, mémoires à accès aléatoire (DRAM) et aussi comme des doubleurs de fréquences (utilisant les propriétés optiques non linéaires de ces matériaux), condensateurs, filtres ultrasonores, transducteurs ultrasonores et diodes optiques,
- **Les composés antiferroélectriques** présentent, quant à eux, un intérêt pour le stockage d'énergie ^[38], transducteurs et dans les condensateurs de stockage d'énergie
- **Les composés pyroélectricité:** sont utilisés essentiellement pour les détecteurs thermiques.
- **Les oxydes piézoélectriques :** sont utilisées dans l'industrie comme capteur de pression, dispositif à ondes acoustiques de surface, horloges, injecteur à commande piézoélectrique en automobile, nano-manipulateur. De nombreux matériaux pérovskites sont piézoélectriques, par exemple, KNbO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$.
- **Les composants isolant à grand gap :** ce type de matériaux est utilisé dans la réalisation des condensateurs pour le stockage d'énergie.
- **Les oxydes supraconducteurs:** Cette qualité de matériaux a un grand espoir dans divers domaine de l'industrie, mais malheureusement ce n'est que récemment que les critères requis pour le démarrage d'une utilisation industrielle ont pu être remplis.

Ces structure pérovskite sont donc des candidats prometteurs dans le développement de nouveaux matériaux pour répondre au besoin de nouveau marché de l'électronique moderne; toutefois avec certaines limitations tel que des courants de fuite élevés, une forte dépendance de la température et de la tension appliquée pour la capacité électronique, une température d'élaboration élevée, généralement supérieure à 400 °C, quelle que soit la technique de dépôt.

Références bibliographiques

- [1] Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo, *Materials Research*, 13 (3) (2010) 385.
- [2] R. H. Mitchell, Almaz Press Inc., Ontario, Canada (2002).
- [3] Hai L. Feng, Walter Schnelle, Liu Hao Tjeng, Martin Jansen, *Solid State Communications* 243 (2016) 49–54.
- [4] V. M. Goldschmidt, *Skifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo. I, Mathemat. Naturwiss. Klasse No 8*, (1926).
- [5] R. M. Martin, *Electronic structure, Basic theory and practical methods*, Cambridge University Press (1993).
- [6] MAXIM Borowski editor, ***PEROVSKITES: STRUCTURE, PROPERTIES AND USES***, Copyright © 2010 by Nova Science Publishers, Inc.
- [7] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. A: Found. Crystallogr.* 32, 751 (1976).
- [8] Landolt-Bornstein, Springer Verlag (1970).
- [9] L. Pauling, New-York: Cornell University Press. p. 267, (1967).
- [10] J. B. Goodenough and J. Longo, *Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a*, Springer Verlag, Berlin (1970).
- [11] N. W. Thomas, *Acta Cryst. B* 54, 337-344 (1989).
- [12] J. Hutton and R.J. Nelmes, *Acta Cryst. A* 37, 916-920 (1981).
- [13] P. M. Woodward, *Acta Cryst. B* 53, 32-43 (1997).
- [14] F. S. Galasso, Gordon & Breach Science Pubs., New York, USA, (1990).
- [15] A. M. Glazer. *Acta Crystallographica*, B 28: p. 3384-3392 (1972).
- [16] A. Glazer, *Acta Cryst. A* 31, 756-762 (1975).
- [17] H. D. Megaw, W.B. Saunders Co., Philadelphia, PA, USA (1973).
- [18] K. S. Aleksandrov, *Ferroelectrics* 14, 801 -805 (1976).
- [19] N. W. Thomas, *Acta Cryst. B* 52, 16-31 (1996).
- [20] N. W. Thomas, *Acta Cryst. B* 52, 939-953 (1996).
- [21] K. Leinenweber and J. Parise, *J. Solid State Chem.* 114, 1235-1245 (1995).

- [22] P. C. Burns, F. C. Hawthorne, A. M. Hofmeister and S. Moret, *Phys. Chem. Minerals* 23, 141-150 (1996).
- [23] V. Kaiser, M. Otto, F. Binder and F. Babel, *Zetschifte für Anorganische und Allgemeine Chemie* 585, 93-104 (1990).
- [24] P. Norby, I. G. Krogh Andersen and E. Krogh Andersen, *J. Solid State Chem.* 119, 191-196 (1995).
- [25] H. D. Megaw, *Nature* 155, 484-485 (1945).
- [26] C.J. Howard and H.T. Stokes. *Acta Crystallographica*. B54: p. 782-789 (1998).
- [27] N. A. Benedek and C.J. Fennie, *J. Phys. Chem. C* 117, 13339 (2013).
- [28] H.A. Jahn and E. Teller. Stability of polatomic molecules in degenerate electronic states. I-Orbtal Degenerancy. *Proc. Roy. Soc. London*. A161 :220. 1937.
- [29] H.A. Jahn and E. Teller. Stability of polatomic molecules in degenerate electronic states. I-Spin Degenerancy. *Proc. Roy. Soc. London*. A164 :117. 1938.
- [30] HADDADI Khelifa, thèse de doctorat « *Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type $XNCa_3$* », Université Ferhat Abbas de Sétif, 24/04/2013.
- [31] N. Serpone, E. Pellizzetti, *Photocatalysis: Fundamental and Applications*, Wiley Publisher, 1989, p. 1.
- [32] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [33] V.E. Henrick, P.A. Cox, *the Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, New York, 1994.
- [34] O. Auciello, J.F. Scott, R. Ramesh, *Phys. Today* 51 (7) (1998) 22.
- [35] S. Lin, Z. Xiu, J. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, G. Feng, *J. Alloy. Compd.* 457 (2008)L12.
- [36] E. Mete, R. Shaltaf, S. Ellialtuglu, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 035119.
- [37] V.M. Longo, L.S. Cavalcante, A.T. de Figueiredo, L.P. Santos, E. Longo, J.A. Varela, J.R. Sambrano, C.A. Paskocimas, F.S. De Vicente, A.C. Hernandez, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 091906.
- [38] AMISI Safari, thèse de doctorat « *Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite* », Université de liège, Faculté des Sciences, Mardi, 12 Novembre 2013.

CHAPITRE.IV : RESULTATS ET

DISCUSSIONS PARTIE.I

**Etude des propriétés physiques des
matériaux double pérovskites $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$
($\text{B}' = \text{Zr}, \text{Y}, \text{La}$ et Ta)**

Etude des propriétés physiques des matériaux double pérovskites $Sr_2CrB'O_6$ ($B' = Zr, Y, La$ et Ta)

IV.1. Introduction et choix des matériaux à étudier

Après la publication de *Longo et Ward* en 1961 ^[1] sur le comportement ferromagnétique dans les doubles pérovskites à base de Rhénium « Re », l'étude des oxydes double pérovskite est devenue très active en effet des investigations intensives publiées par des théoriciens et des expérimentateurs ont vu le jour. La recherche scientifique sur les matériaux oxyde double pérovskite a suscité un vif intérêt après la détection des phénomènes de magnétorésistance colossale à température ambiante (CMR) et le phénomène de semi-métallicité (HM) dans l'oxyde double pérovskite Sr_2FeMoO_6 par *Kobayashi et al* ^[2]. Plus tard et par une étude théorique, la demi-métallicité a été aussi démontrée à partir des calculs de premiers principes dans Sr_2FeMoO_6 ^[3]. Dans ces dernières années, les composés double pérovskite à base des halogènes eux aussi ont connu un grand intérêt par les chercheurs, comme le composé Cs_2NaYF_6 ^[4].

À l'heure actuelle, les composés de la famille des doubles pérovskites sont largement étudiés expérimentalement et théoriquement, en particulier, les double pérovskites de stœchiométrie $A_2BB'O_6$ et à base de strontium (Sr) et de chrome (Cr) en raison de leurs excellentes propriétés structurales et physiques, tels que Sr_2CrMoO_6 ^[5], Sr_2CrReO_6 ^[6], Sr_2CrWO_6 ^[7], Sr_2CrOsO_6 ^[8], Sr_2CrScO_6 et Sr_2CrMnO_6 ^[9]. Par conséquent, dans notre travail, l'objectif principal est d'élargir un champ de recherche scientifique de matériaux magnétiques de comportement semi-métalliques sur la base des résultats précédents. Dans cette première partie de résultats et discussion nous allons donc étudier les propriétés physiques des composés double pérovskites cubiques de type $Sr_2CrB'O_6$ (Où $B' = Zr, Y, La$ et Ta). Notre intérêt pour ces matériaux a émergé en raison de leurs applications attendues dans divers domaines d'application telle que l'application de haute technologie, en particulier dans l'électronique de spin.

IV.2. La Structure cristalline

Après la focalisation de notre intérêt sur les oxydes doubles pérovskites cubiques de formule général $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ avec $\text{B}' = \text{Zr}, \text{Y}, \text{La}$ et Ta , dans le but de trouver des matériaux magnétique de comportement demi-métaux pour l'application de haute technologie, en particulier dans l'électronique de spin. Nous avons étudié ces matériaux en utilisant la méthode de premier principe « *Ab-Initio* », c'est une méthode moderne et précise de simulation et de calcul des propriétés de l'état fondamental des matériaux cristallins.

La cellule unitaire de nos composés, qui contient dix atomes, se cristallise dans le groupe d'espace de structure cubique $Fm\bar{3}m$ ($N^0 = 225$) sans aucune déformation $a^0a^0a^0$, décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Les positions des atomes Sr, Cr, B' ($\text{B}' = \text{Zr}, \text{Y}, \text{La}$ et Ta) et O sont : $(0.25, 0.25, 0.25)$, $(0, 0, 0)$, $(0.5, 0, 0)$ et $(\pm u, 0, 0)$ respectivement, les paramètres de position d'oxygène u ont été calculés pour chaque double pérovskite (**Voir le tableau IV.3**). En utilisant le programme de visualisation 3D VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*) ^[10], nous avons illustré sur la figure IV.1 la structure cubique de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ et la structure cristallin avec les octaèdres joint dans ce travail.

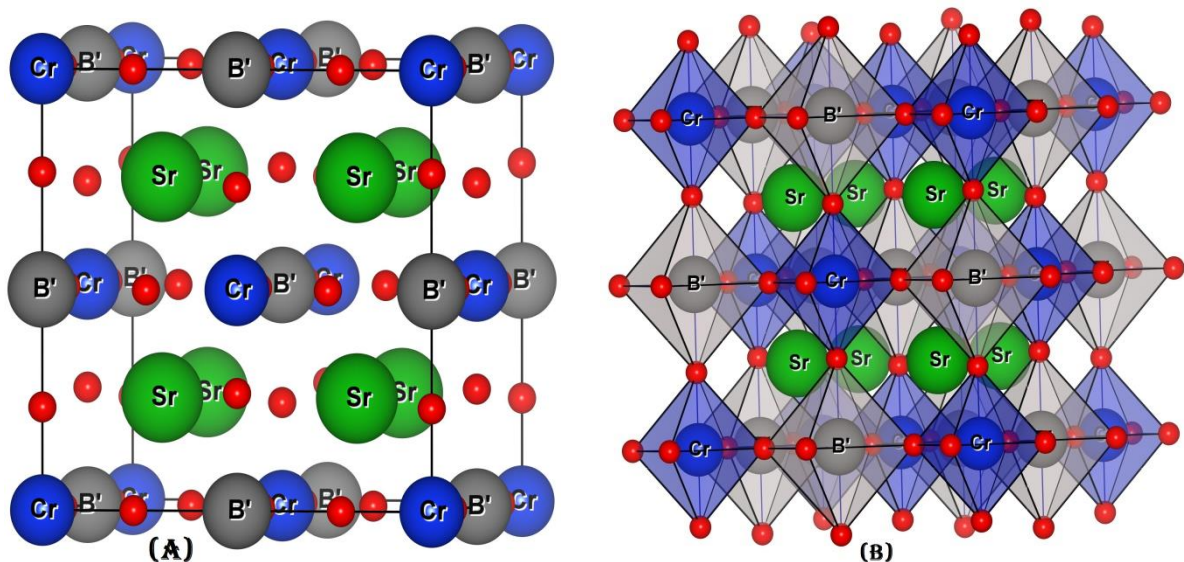


FIGURE. IV.1 : Représentation de la structure du $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ utilisée. A) structure cristallin simple et B) structure cristallin avec les octaèdres.

La configuration électronique des atomes individuels utilisés est illustrée dans le tableau ci-dessous.

Atom	Configuration électronique	Etat de valence	Configuration ionique	Spin	
Sr	[Kr] 5s ²	+2	Sr ²⁺ (5s ⁰)	0	
Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	/	/	/	
Zr	[Kr] 4d ² 5s ²	CrZr	Cr ⁺⁴	3d ² : t _{2g} ² e _g ⁰	1
			Zr ⁺⁴	4d ⁰ : t _{2g} ⁰ e _g ⁰	0
Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	CrY	Cr ⁺⁵	3d ¹ : t _{2g} ¹ e _g ⁰	1/2
			Y ⁺³	4d ⁰ : t _{2g} ⁰ e _g ⁰	0
La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	CrLa	Cr ⁺⁵	3d ¹ : t _{2g} ¹ e _g ⁰	1/2
			La ⁺³	5d ⁰ : t _{2g} ⁰ e _g ⁰	0
Ta	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	CrTa	Cr ⁺³	3d ³ : t _{2g} ³ e _g ⁰	3/2
			Ta ⁺⁵	3d ³ : t _{2g} ³ e _g ⁰	3/2
O	[He] 2s ² 2p ⁴	-2	O ²⁻ (2s ² 2p ⁸)	0	

TABLEAU IV.1 : La configuration électronique de chaque élément.

La stabilité de ces composé dans la structure cubique est contrôlée par le facteur de tolérance « *Goldschmith's tolerance factor* », donné par l'expression suivante :

$$t = \frac{2(r_{Sr} + r_O)}{\sqrt{2}(r_{Cr} + r_{B'} + 2r_O)} \quad (IV.1)$$

Avec le rayon ionique de chaque élément est : $r_{Sr^{+2}} = 1.44\text{\AA}$, $r_{Cr^{+3}} = 0.615\text{\AA}$, $r_{Cr^{+4}} = 0.55\text{\AA}$, $r_{Cr^{+5}} = 0.49\text{\AA}$, $r_{Zr^{+4}} = 0.72\text{\AA}$, $r_{Y^{+3}} = 0.9\text{\AA}$, $r_{La^{+3}} = 0.86\text{\AA}$, $r_{Ta^{+5}} = 0.64\text{\AA}$ et $r_{O^{2-}} = 1.26\text{\AA}$. Ces valeurs sont prises de la table de Shannon ^[11] et aussi à partir des données expérimentales ^[12-14].

Après les calculs manuels, nous avons regroupé dans le tableau IV.2 la valeur de chaque facteur « t » correspondant à chaque composé. Selon les valeurs obtenues de ce facteur, la structure cristalline de nos composés est cubique sans aucune déformation, car t est comprise entre $0.99 \leq t \leq 1.06$.

De plus, la structure est d'autant plus stable thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion est prononcé lorsque le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit par la formule suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{Sr-O} + \chi_{Cr/B'-O}}{2} \quad (IV.2)$$

Où les χ_{Sr-O} et $\chi_{Cr/X-O}$ sont respectivement les différences d'électronégativité entre les cations Sr, Cr, Zr, Y, La, Ta et l'oxygène associé. Plus la valeur de $\bar{\chi}$ est élevée, plus le composé est plus stable (**Voir le tableau IV.2**).

Afin de vérifier la capacité de synthétiser expérimentalement ces composés et que ces derniers n'aient pas la possibilité de se décomposer spontanément en d'autres phases binaires ou élémentaires, nous avons calculé l'énergie de formation ΔH (ou enthalpie) par atome à température nul en appliquant la relation suivante:

$$\Delta H = E_f^{Sr_2CrB'O_6} = E_{tot}^{Sr_2CrB'O_6} - (2E_{Sr} + E_{Cr} + E_{B'} + 6E_O) \quad (IV.3)$$

Où $E_f^{Sr_2CrB'O_6}$ représentée l'énergie d'équilibre du composé $Sr_2CrB'O_6$. E_{Sr} , E_{Cr} , E_{Zr} , E_Y , E_{La} , E_{Ta} et E_O sont respectivement l'énergie totale des atomes de Strontium, Chrome, Zirconium, Lanthane, Tantale et d'oxygène dans la structure cristalline élémentaire stable. La valeur négative très proche de zéro obtenue pour chaque composé indique que ces composés sont stables et nous pouvons les synthétiser expérimentalement (**Voir le tableau IV.2**).

Composé	Facteur de tolérance (t)	Susceptibilité ($\bar{\chi}$)	Energie de formation (E_F)
Sr_2CrZrO_6	1.00	2.217	-0.552
Sr_2CrYO_6	0.99	2.245	-0.478
Sr_2CrLaO_6	0.99	2.275	-0.513
Sr_2CrTaO_6	1.01	2.176	-0.528

TABLEAU. IV.2 : Les valeurs de facteur de tolérance, la susceptibilité et l'énergie de formation.

IV. 3. Détails de calcul

Dans ce travail, on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) ^[15] dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) telle que mise en œuvre dans le code Wien2K ^[16], pour exécuter le calcul des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques. Les propriétés thermodynamique ont été effectuées également, mais à l'aide du modèle de Debye quasi-harmonique mis en œuvre dans le code GIBBS ^[17,18]. Le terme de potentiel d'échange et de corrélation était traité par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE ^[19] et par l'approximation GGA+U, ce dernier nous permet de décrire correctement la corrélation électronique dans les métaux de transition fortement corrélés. Pour mieux décrire les propriétés électronique, nous avons également utilisé l'approche de Tran et Blaha (mBJ) ^[20], cette approximation peut calculer les gaps énergétiques avec une précision similaire de l'expérimental ^[21]. Le principe de la méthode FP-LAPW est de diviser l'espace en sphères Muffin-tin (MT) et une région interstitielle située entre les sphères. Afin d'éviter le chevauchement de ces sphères, leur rayon (R_{MT}) pour chaque composé est illustré dans le tableau IV.3, où ces valeurs sont réduites de 5% dans l'étape d'optimisation de chaque matériau.

Le moment angulaire maximum pour l'expansion de la fonction d'onde dans la sphère de muffin-tin était limité à $l_{max} = 10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans cette région interstitielle, les fonctions d'onde plane sont limitées à $R_{mt}K_{max} = 7$ où R_{mt} indique

le plus petit rayon de la sphère atomique et K_{\max} est la valeur maximale du plus grand vecteur K dans l'expansion de l'onde plane pour obtenir la convergence des valeurs propres. La densité de charge étendue de Fourier a été tronquée à $G_{\max} = 12$. Le nombre de k-points dans la première zone de Brillouin (BZ) est réalisé pour 84 k-points de $12 \times 12 \times 12$ mailles ce qui équivaut à 2000 k-points dans BZ. Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale du cristal converge vers 10^{-4} Ry.

Dans l'approximation GGA+U pour les états fortement corrélés « Cr-3d », nous avons utilisé les valeurs de $U = 4\text{eV}$ et $J = 0.97\text{ eV}$ pour tous nos composés, où U et J sont respectivement la répulsion de Coulomb (U) et l'échange de règles de Hund (J). Ces valeurs ont été prises à partir des références [22-25].

Composé	R_{MT}	Les coordonnées de l'oxygène (u)
$\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$	2.5 / 1.85 / 1.96 / 1.67	0.25 / 0 / 0
Sr_2CrYO_6	2.5 / 1.86 / 2.03 / 1.69	0.25 / 0 / 0
$\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$	2.5 / 1.86 / 2.17 / 1.69	0.25 / 0 / 0
$\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$	2.5 / 1.84 / 1.97 / 1.76	0.2442 / 0 / 0

TABLEAU IV.3 : Les valeurs des R_{MT} et les coordonnées de l'oxygène pour chaque élément utilisé pendant nos calculs.

IV.4. Les Propriétés Structurelles

Afin de pouvoir décrire exactement les propriétés physiques de nos composés par l'utilisation de la méthode FP-LAPW, il est indispensable de déterminer l'état fondamental de l'énergie, c'est à dire l'énergie minimale du système. Nous avons effectué des calculs auto-cohérents pour résoudre les équations de Kohn et Sham, dans le but de calculer l'énergie totale par rapport au volume de la cellule unitaire du cristal. Les résultats obtenus concernant l'énergie de l'état fondamental pour différentes phases magnétiques sont regroupés dans le tableau IV.4. Les paramètres structurels obtenus tels que : le paramètre de réseaux α , la compressibilité B et sa dérivée B_p correspondant à chaque phase magnétique, sont répertoriés dans le tableau IV.5, comparés avec d'autres résultats théoriques et aussi expérimentaux. Les données obtenues par l'optimisation sont schématisées dans les figures IV.3, IV.4, IV.5 et IV.6, après leurs amendements par l'utilisation de l'équation de Murnaghan ^[26], cette dernière est donnée par la relation suivante :

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

Où : E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie et le volume à l'état fondamental. B est le module de compressibilité (bulk modulus) et B_p sa dérivée par rapport à la pression. Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par la courbure à V_0 .

La mesure du module de compression B , nous informe sur la rigidité du cristal et sa résistivité à la déformation, en effet plus la valeur de ce module est grand, plus ce cristal est rigide. Selon nos résultats, nos matériaux sont très rigides et ils n'auront aucune déformation dans les conditions normales. Cependant, la déformation du cristal peut être créée, mais après l'application d'une grande énergie sur le volume du cristal. L'expression de B est donnée comme suit :

$$B = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV. 5})$$

Composé	Phase magnétique	Energie Totale (Ry)	
		GGA	GGA+U
Sr ₂ CrZrO ₆	PM	-45847.661360	/
	FM	-45847.687212	-45847.358226
	FiM	-45847.664183	-45847.355477
Sr ₂ CrYO ₆	PM	-22496.752168	/
	FM	-22496.765768	-22496.556378
	FiM	-22496.765748	-22496.556295
	AFM	-22496.762600	-22496.47229
Sr ₂ CrLaO ₆	PM	-32720.506416	/
	FM	-32720.522174	-32720.312117
	FiM	-32720.522101	-32720.311753
	AFM	-32720.419549	-32720.240336
Sr ₂ CrTaO ₆	PM	-46977.614530	/
	FM	-46977.694091	-46977.531308
	FiM	-46977.694110	-46977.31323

TABLEAU. IV.4 : L'énergie de l'état fondamental pour les trois configurations magnétique par l'utilisation des deux approximations GGA et GGA+U correspondants à chaque composé.

La phase de stabilité magnétique : La phase magnétique la plus stable de nos composés correspond à la phase qui a l'énergie la plus minimale, les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV.4. Nous avons optimisé l'énergie en fonction du volume des structures étudié pour différent configuration magnétique qui sont : la phase paramagnétique (PM) (Ou pas de spin polarisé NSP), ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et la phase ferrimagnétique (FiM). Chaque phase magnétique a été organisée par les alignements de spin des états 3d Cr⁺³ et 4d Zr⁺⁴ correspondant à Sr₂CrZrO₆, 3d Cr⁺⁵ et 3d Y⁺³ correspondant à Sr₂CrYO₆, 3d Cr⁺⁵ et 3d La⁺³ correspondant Sr₂CrLaO₆, 3d Cr⁺³ et 3d Ta⁺ correspondant à Sr₂CrTaO₆, avec négligence du spin de strontium et l'oxygène à cause de leurs trop faibles moments magnétiques devant le moment magnétique de chrome, zirconium, yttrium, lanthane et tantale. Pour la configuration ferromagnétique (FM), les spin de l'atome Cr et B' (Zr, Y, La et Ta) sont parallèles orientés dans la même direction (Cr↑, B'↑) avec

différent amplitude, (**Voir la figure IV.2.a**), par contre dans la phase antiferromagnétique (AFM), ils sont parallèles mais de direction opposée ($\text{Cr}\uparrow, \text{B}'\downarrow$) et le moment magnétique du matériau résultant = 0 (**Voir la figure IV.2.b**). Concernant la phase ferrimagnétique (FiM), les spin des deux atomes sont antiparallèles ($\text{Cr}\uparrow, \text{B}'\downarrow$) avec différent amplitude, par conséquent le moment magnétique du matériau résultant $\neq 0$ (**Voir la figure IV.2.c**). Pour la phase paramagnétique (PM), les moments magnétiques de spin des atomes sont négligés de telle sorte que le moment magnétique du matériau résultant est nul.

Composé	Approximation	a (Å)	B (GPa)	B_p
$\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$	GGA	8.076	156.774	4.625
	GGA+U	8.067	156.529	4.987
	Autres	8.063 ^[27]	/	/
Sr_2CrYO_6	GGA	8.137	143.337	4.298
	GGA+U	8.150	136.135	4.871
	Autres	/	/	/
$\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$	GGA	8.388	127.437	4.158
	GGA+U	8.397	130.735	3.708
	Autres	/	/	/
$\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$	GGA	7.934	180.575	4.393
	GGA+U	7.955	178.013	4.392
	Autres	7.884 ^[28]	/	/
		7.891 ^[29]	/	/
7.888 ^[30]		/	/	

TABLEAU IV.5 : Paramètres structurelles obtenus après l'optimisation correspondant à chaque configuration magnétiques.

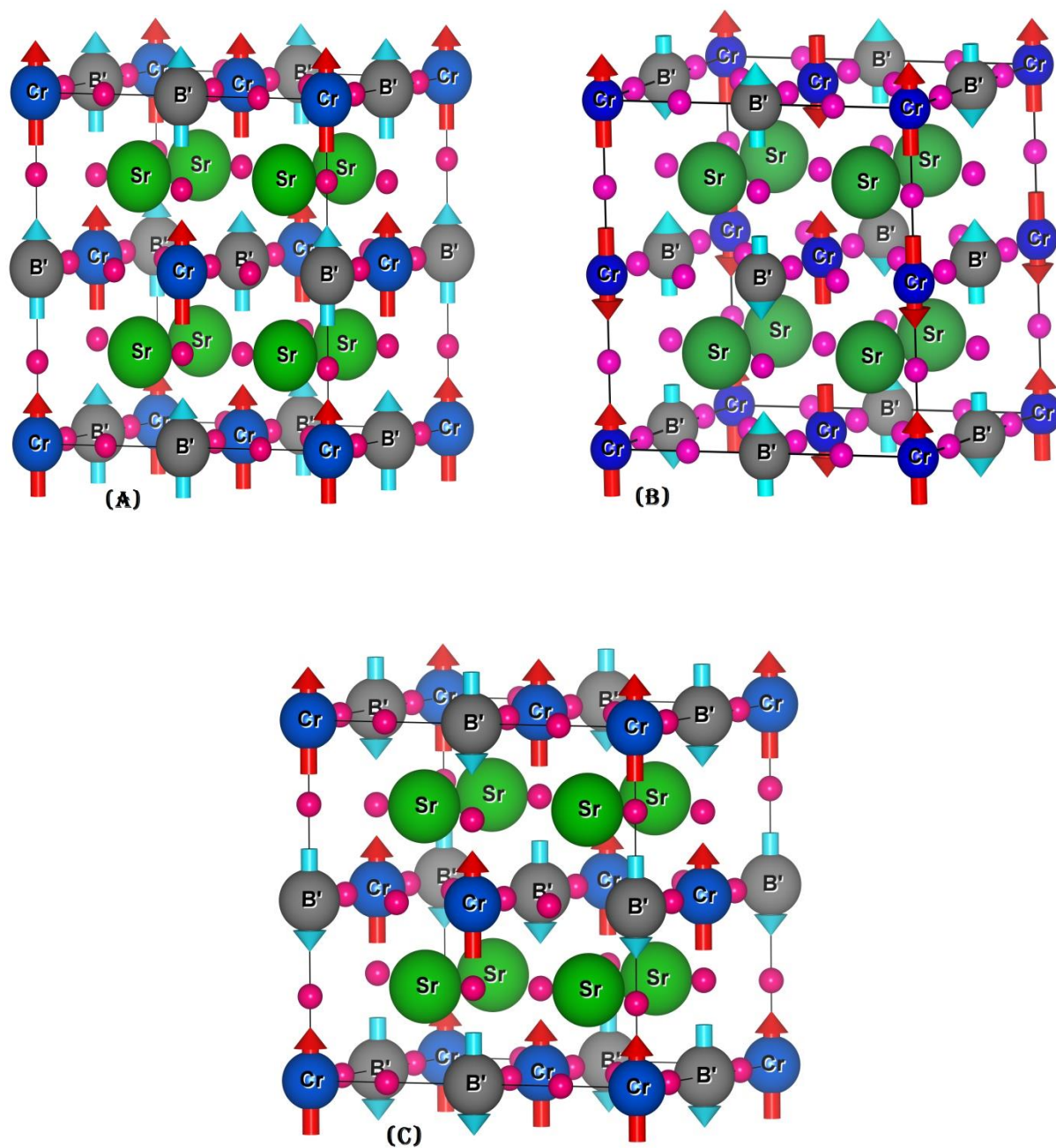


FIGURE. IV.2 : Les configurations magnétiques : (A) ferromagnétique FM, (B) Antiferromagnétique AFM et (C) ferrimagnétique FiM.

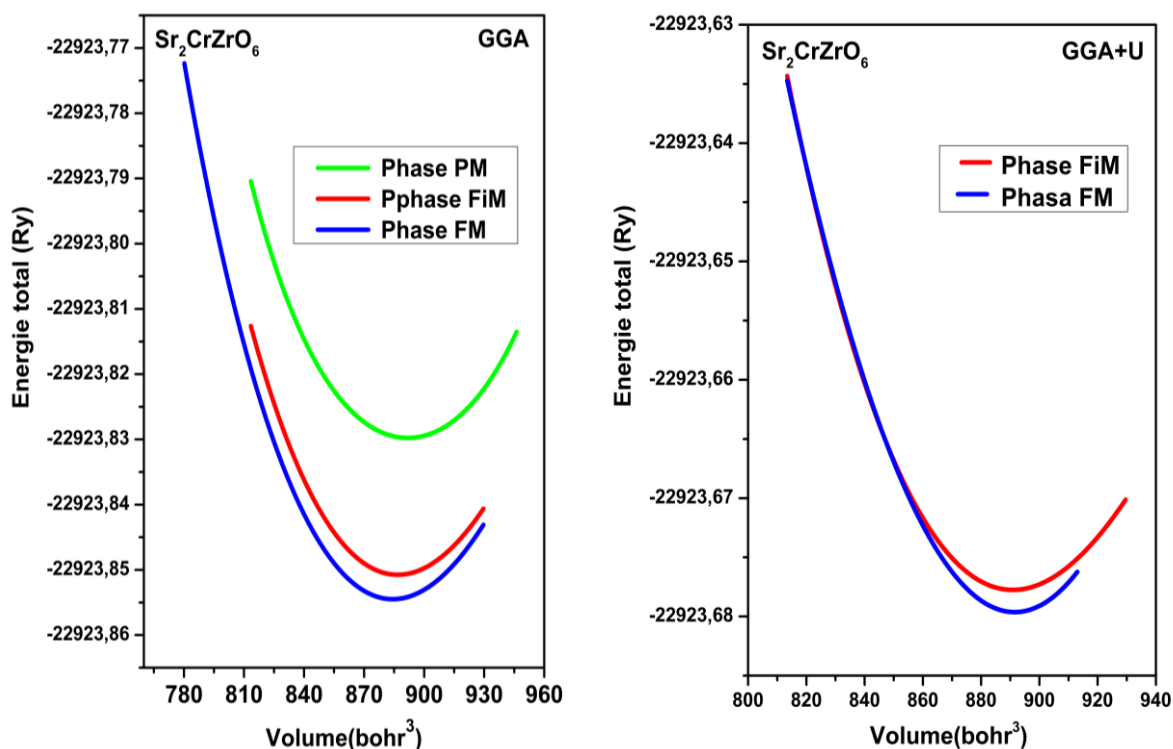


FIGURE IV.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases magnétiques en utilisant les approximations GGA et GGA+U pour le composé Sr₂CrZrO₆.

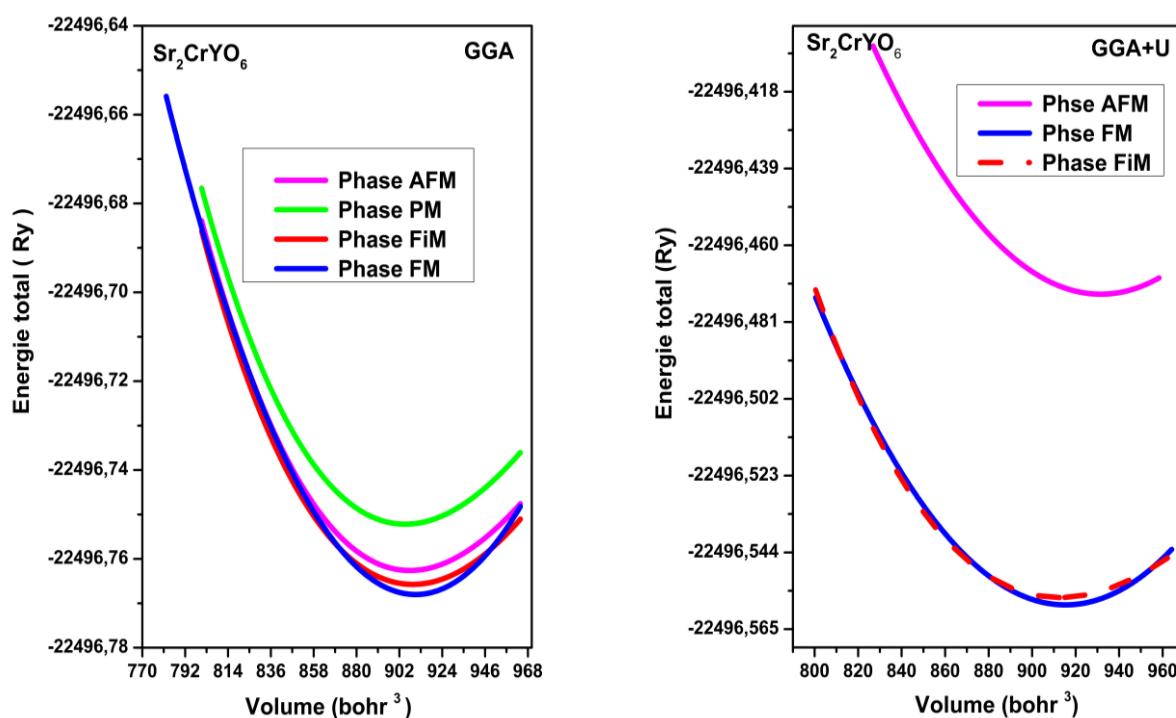


FIGURE IV.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases magnétiques en utilisant les approximations GGA et GGA+U pour le composé Sr₂CrYO₆.

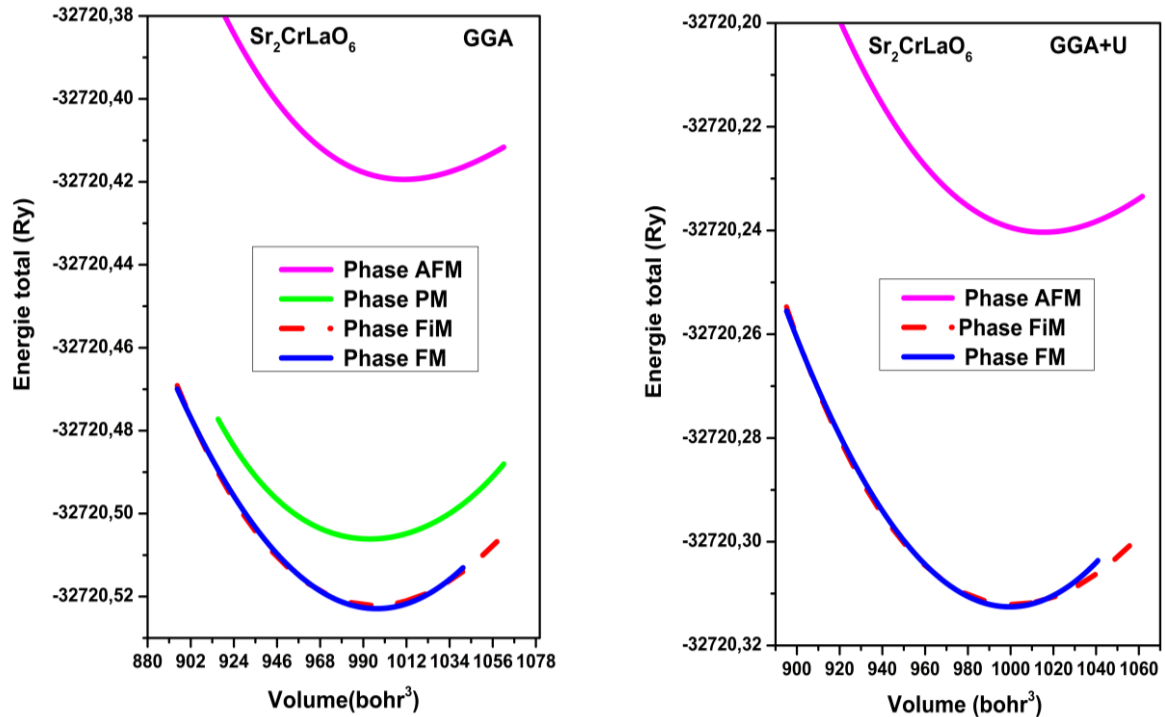


FIGURE IV.5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases magnétiques en utilisant les approximations GGA et GGA+U pour le composé Sr₂CrLaO₆.

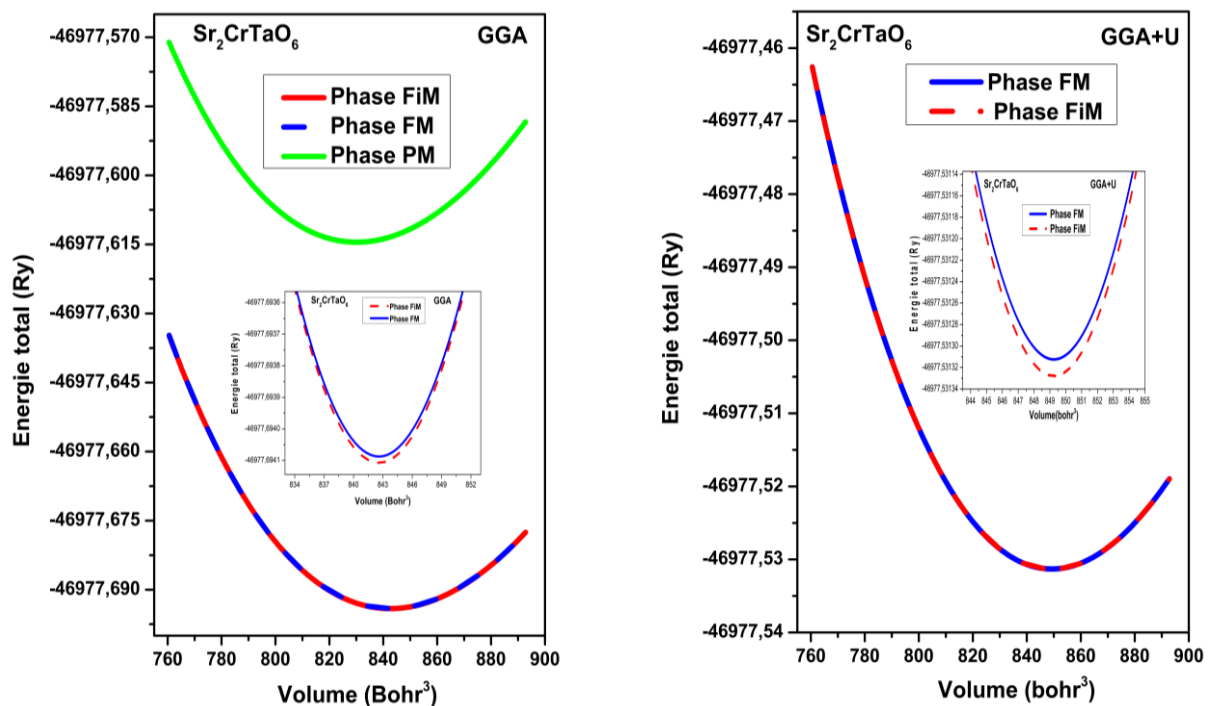


FIGURE IV.6 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les phases magnétiques en utilisant l'approximation GGA et GGA+U pour le composé Sr₂CrTaO₆.

Selon les courbes schématisées dans les figures IV.3, IV.4, IV.5 et IV.6 et les résultats regroupés dans le tableau IV.4, on remarque que l'énergie de l'état fondamental est minimale à la phase ferromagnétique pour les matériaux $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ donc ces derniers sont ferromagnétiques mais pour le composé $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ l'énergie atteint son minimum à la phase ferrimagnétique, il est par conséquent ferrimagnétique. Nous avons aussi calculé la différence d'énergie entre ces phases magnétiques par la relation suivante : $\Delta E = E_{FM} - E_X$, avec X représente la phase ferrimagnétique, paramagnétique et antiferromagnétique. Une faible différence d'énergie entre ces phases magnétique permet d'avoir la transition d'une phase à l'autre sous certaines conditions externes telles que la température, la pression ou le dopage.

Globalement, les résultats obtenues sont proche des valeurs expérimentales [28-30] et théoriques précédemment publiées [27]. Le paramètre de maille concernant la phase ferromagnétique correspondant aux matériaux $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et la phase ferrimagnétique pour le composé $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, va être utilisé pour créer le fichier SCF (*Self Consistent Field*) pour déterminer les autres propriétés dans la suite de ce travail.

IV. 5. Les propriétés Electroniques

Pour déterminer les propriétés électroniques d'un matériau, nous avons principalement besoin des données sur les structures des bandes (SB) et les densités des états (DOS). L'étude de ces propriétés nous permet de comprendre la nature des liaisons chimiques entre les différents éléments constituant le matériau, la nature et la valeur de l'énergie de gap, la contribution orbitale de chaque atome dans la bande de conduction et la bande de valence et les états qui sont responsable de la conduction dans le matériau. Dans cette étude, les composés étudiés sont magnétiques, par conséquent les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-haut et spin-bas indépendamment.

IV.5.1 : la Structure des Bandes d'Énergie

La représentation des bandes d'énergie donne les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} dans l'espace réciproque. Les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont représentées. Cette zone est définie comme étant le volume minimal du réseau réciproque. Elle est définie par la même méthode que la maille de Wigner- Seitz dans le réseau de Bravais (**Figure IV.7**), caractérisée par des lignes de haute symétrie : Δ , Λ , Σ et des points de haute symétrie : Γ , L , U , X , appelés points critiques. Ces points sont liés à des directions, elles-mêmes décrites par des symboles. Nous avons illustré dans le tableau IV.6 différents symboles et leurs descriptions pour différentes structures.

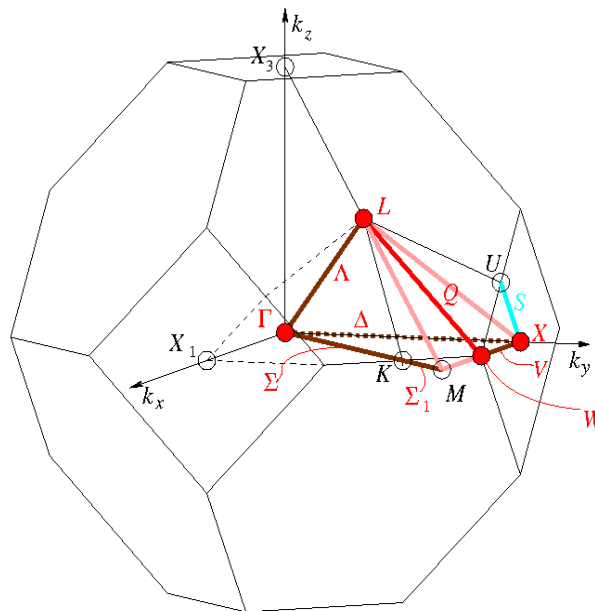


FIGURE. IV.7 : Première zone de Brillouin avec les types de \mathbf{k} -vecteurs du groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (Diagramme pour la classe des cristaux arithmétiques $Fm\bar{3}m$) [31].

Symbol et description	Structure
Γ : Centre de la zone de Brillouin	
M : Milieu d'une arête R : Sommet X : Centre d'une face	Cubique simple
K : Milieu d'une arête joignant deux faces hexagonales L : Centre d'une face hexagonale U : Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face carrée W : Sommet X : Centre d'une face carrée	Cubique à faces centrées
A : Centre d'une face hexagonale H : Sommet K : Milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires L : Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire M : Centre d'une face rectangulaire	Hexagonal

TABLEAU IV.6 : Différents points de symétrie pour différentes structures. ^[32]

Les structures de bande d'énergie électronique de nos oxydes double pérovskites ferromagnétique de $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et ferrimagnétique de $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ ont été calculés le long des lignes de symétrie élevées dans la zone de Brillouin. Les résultats obtenus sont calculés à travers différents potentiels en utilisant l'approximation de GGA. Notez que la méthode de GGA est inadéquate pour décrire correctement les propriétés électroniques de ces matériaux. D'après nos résultats et littératures, la GGA sous-estime fortement la valeur de l'énergie de l'intervalle de bande. Pour améliorer les résultats obtenus par cette approximation, nous avons utilisé la correction appelée GGA + U, U étant un paramètre de répulsion électrostatique. Le problème habituel de la sous-estimation de l'écart en DFT a encouragé les chercheurs à trouver une solution appropriée; TB-mBJ qui est une version modifiée du potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson. On a également

utilisé cette version TB-mBJ-GGA dans le but de trouver la bande interdite en meilleur accord avec la bande interdite expérimentale [33]. Les résultats obtenus sont schématisés dans les figures IV.8, IV.9, IV.10 et IV.11 respectivement pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ pour les deux directions de spins (Spin Haut et Spin bas).

Selon ces figures, on peut voir clairement que, pour tous nos composés et en utilisant les approximations de GGA, GGA + U et TB-mBJ-GGA, quelques bandes de valence (BV) traversent le niveau de fermi pour les spins majoritaires (spin –up). Ce qui signifie que pour les spins majoritaire, nos composés présentent un comportement métallique, créé dans une gamme d'énergie entre -1 et 1 eV pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et entre -2 et 1 eV pour $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$. Pour les spins minoritaires (Spin-dn), tous ces composés possèdent un gap d'énergie (E_g) pour les trois approximations utilisées. Les composés de $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ possède un gap direct de semi-conducteur, où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au même point de haute symétrie Γ . Par contre, le $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ possède un gap indirect de semi-conducteur suivant la direction W - Γ , où le maximum de bande de valence est situé au point W et le minimum de bande de conduction est au point Γ . Par conséquent, tous nos matériaux étudiés présentent un caractère demi-métallique.

Dans le tableau IV.7, nous regroupons les différentes valeurs de gap de tous nos composés, pour les trois approximations GGA, GGA+U et mBJ, celles publiées par *Meilin Lv et al* en 2016 [30] pour le composé $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ et autres obtenus par l'utilisation du code VASP [34]. Nos résultats sont en accord avec ceux du VASP.

	Nature	Direction	Valeur (en eV)			
			GGA	GGA+U	TP-mBJ-GGA	Autres
$\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$	Direct	$\Gamma - \Gamma$	2.02	2.88	3.35	2.38 ^[34]
Sr_2CrYO_6	Direct	$\Gamma - \Gamma$	1.25	2.05	2.46	1.22 ^[34]
$\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$	Indirect	W - Γ	1.4	2.24	2.42	3.046 ^[34]
$\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$	Direct	$\Gamma - \Gamma$	2.49	2.79	3.81	2.57 ^[30]

TABLEAU. IV.7 : Les énergies des bandes interdites et leurs natures (gap-energy) en eV.

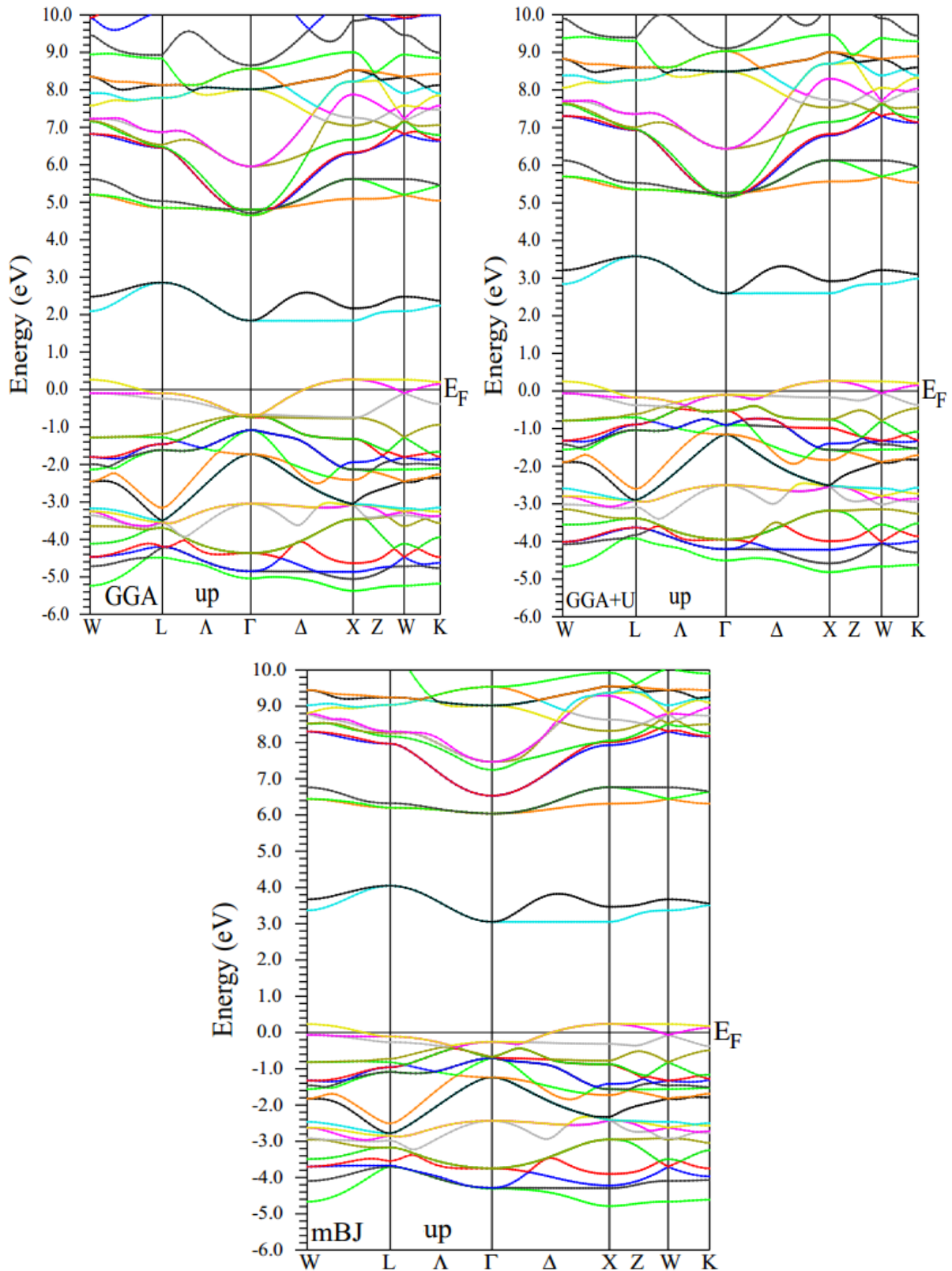


FIGURE. IV.8 : (A) : La Structure de bandes du $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ pour les spins Hauts (spin- up) en utilisant la GGA, GGA+U et la TB-mBJ-GGA.

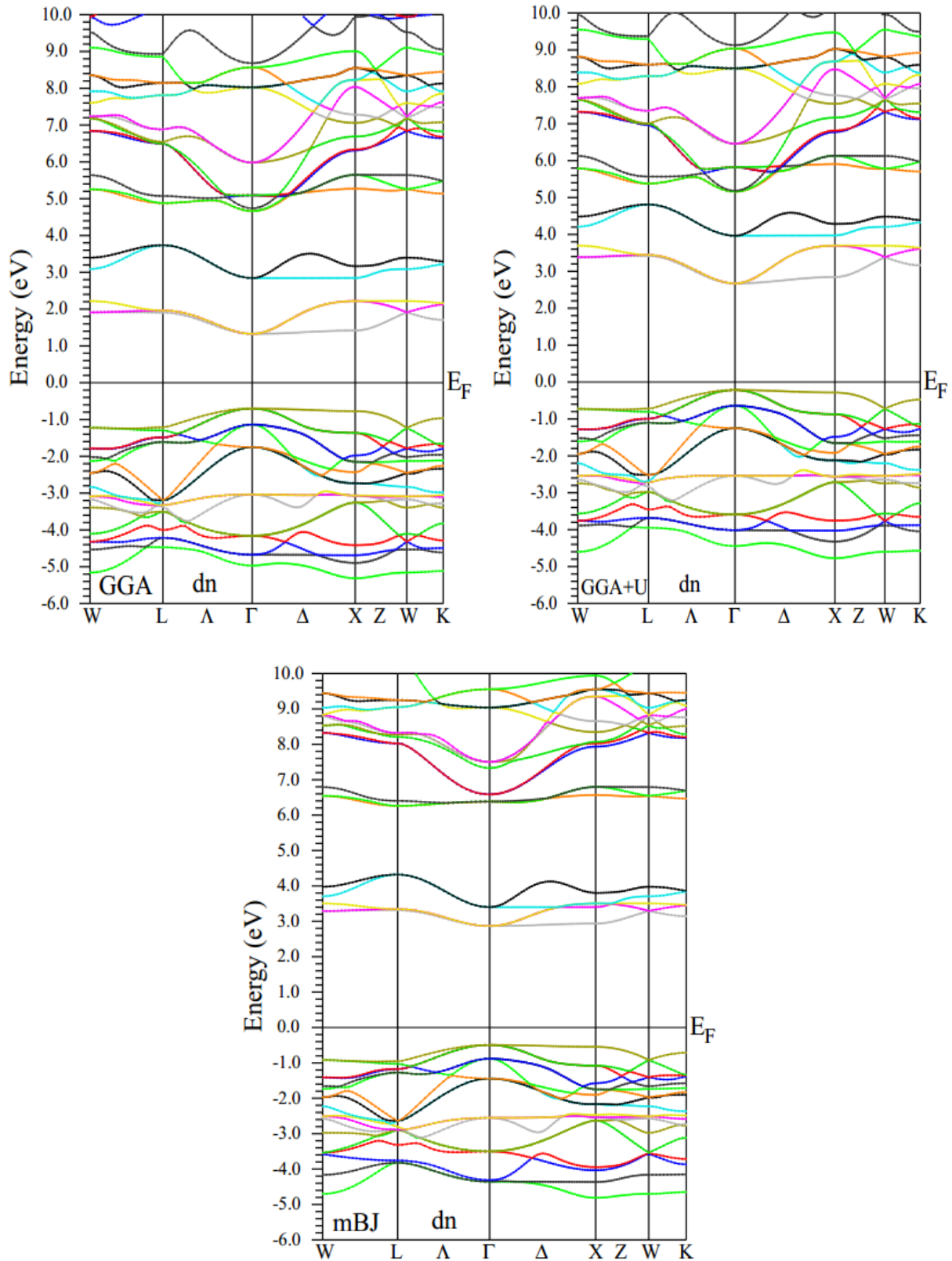


FIGURE. IV.8 : (B) ; La Structure de bandes du Sr₂CrZrO₆ pour les spins Bas (spin- down) en utilisant la GGA, GGA+U et la TB-mBJ-GGA.

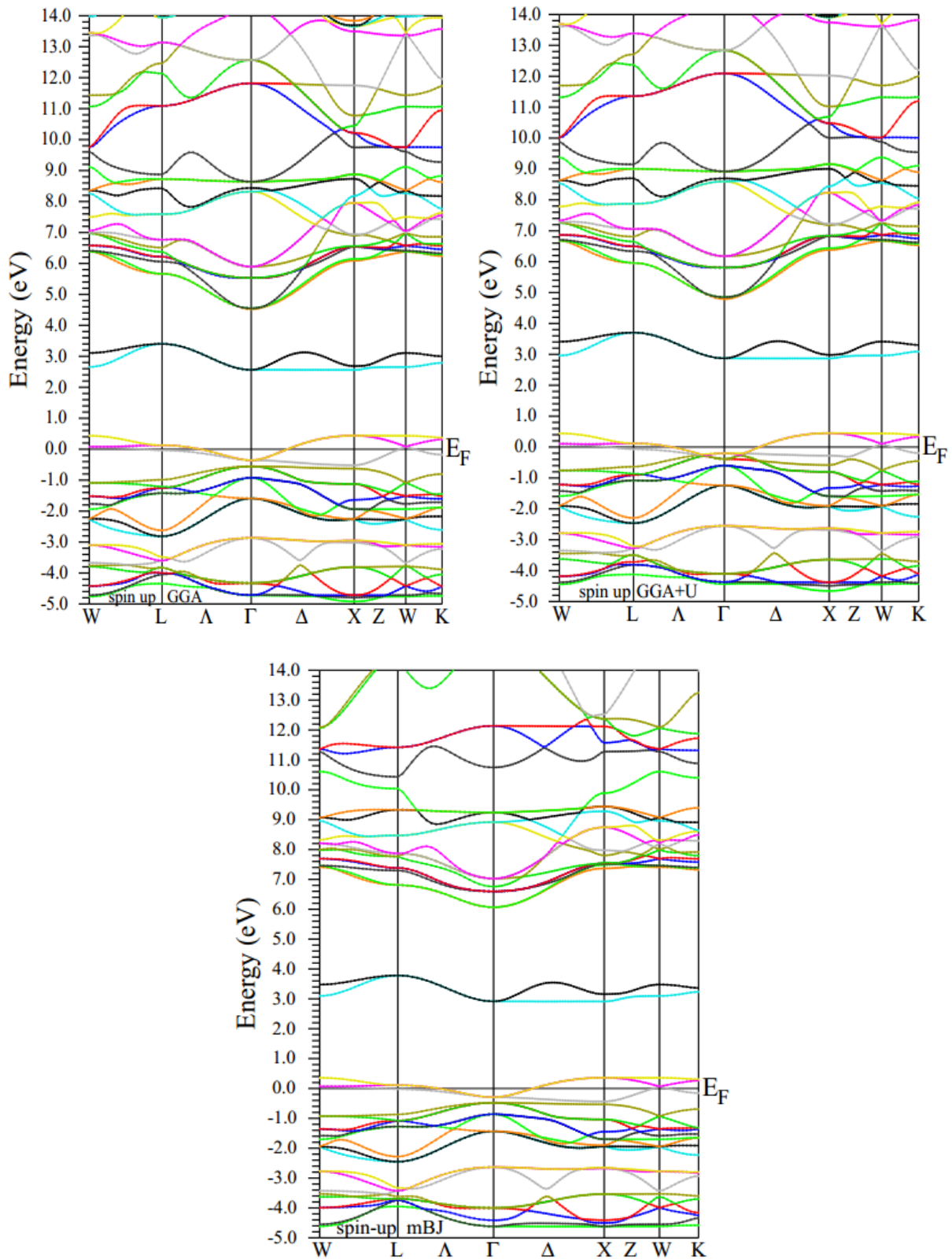


FIGURE. IV.9 : (A) ; La Structure de bandes du Sr_2CrYO_6 pour les spins Hauts (spin- up) en utilisant la GGA, GGA+U et la TB-mBJ-GGA.

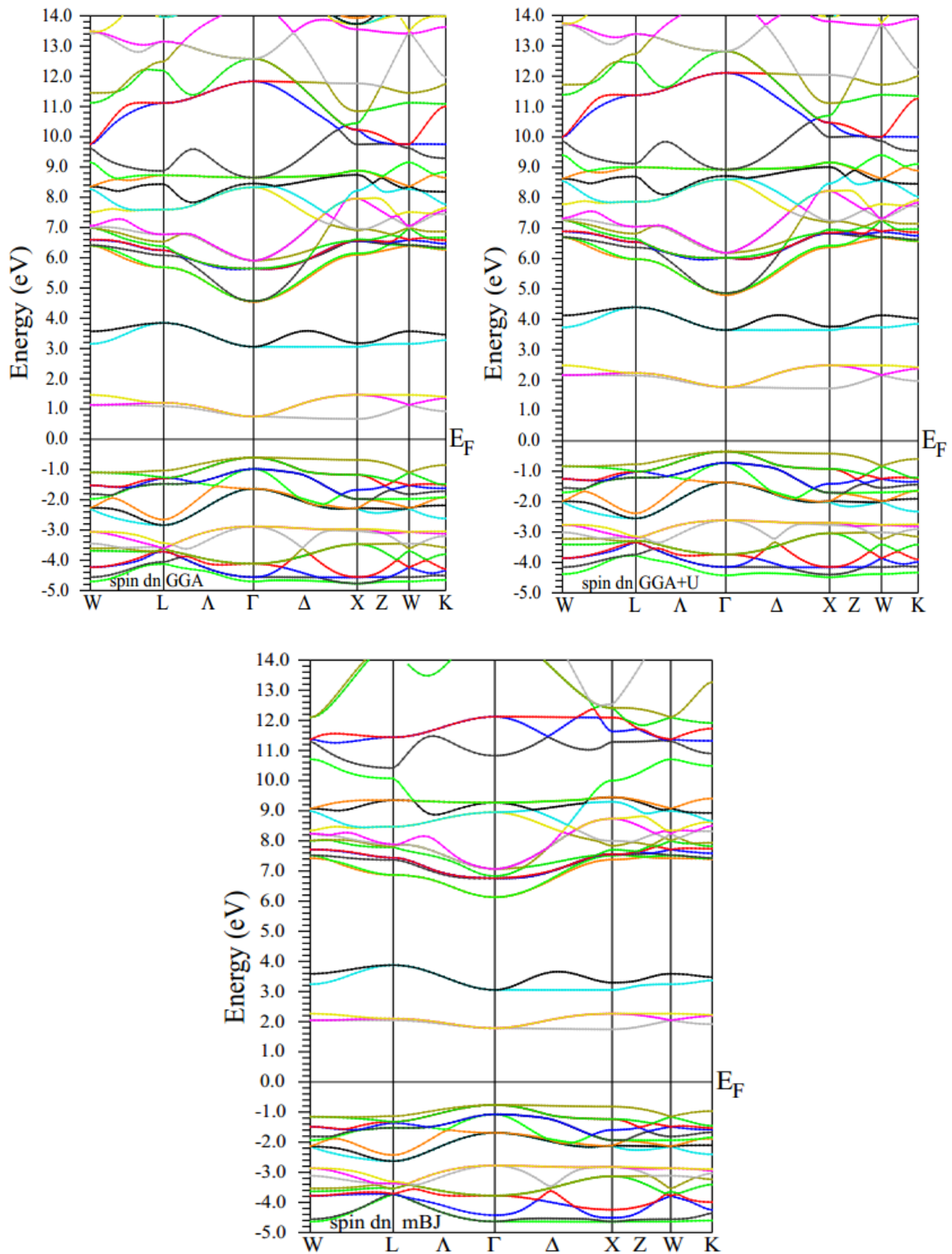


FIGURE. IV.9 : (B) ; La Structure de bandes du Sr₂CrYO₆ pour les spins Bas (spin- down) en utilisant la GGA, GGA+U et la TB-mBJ-GGA.

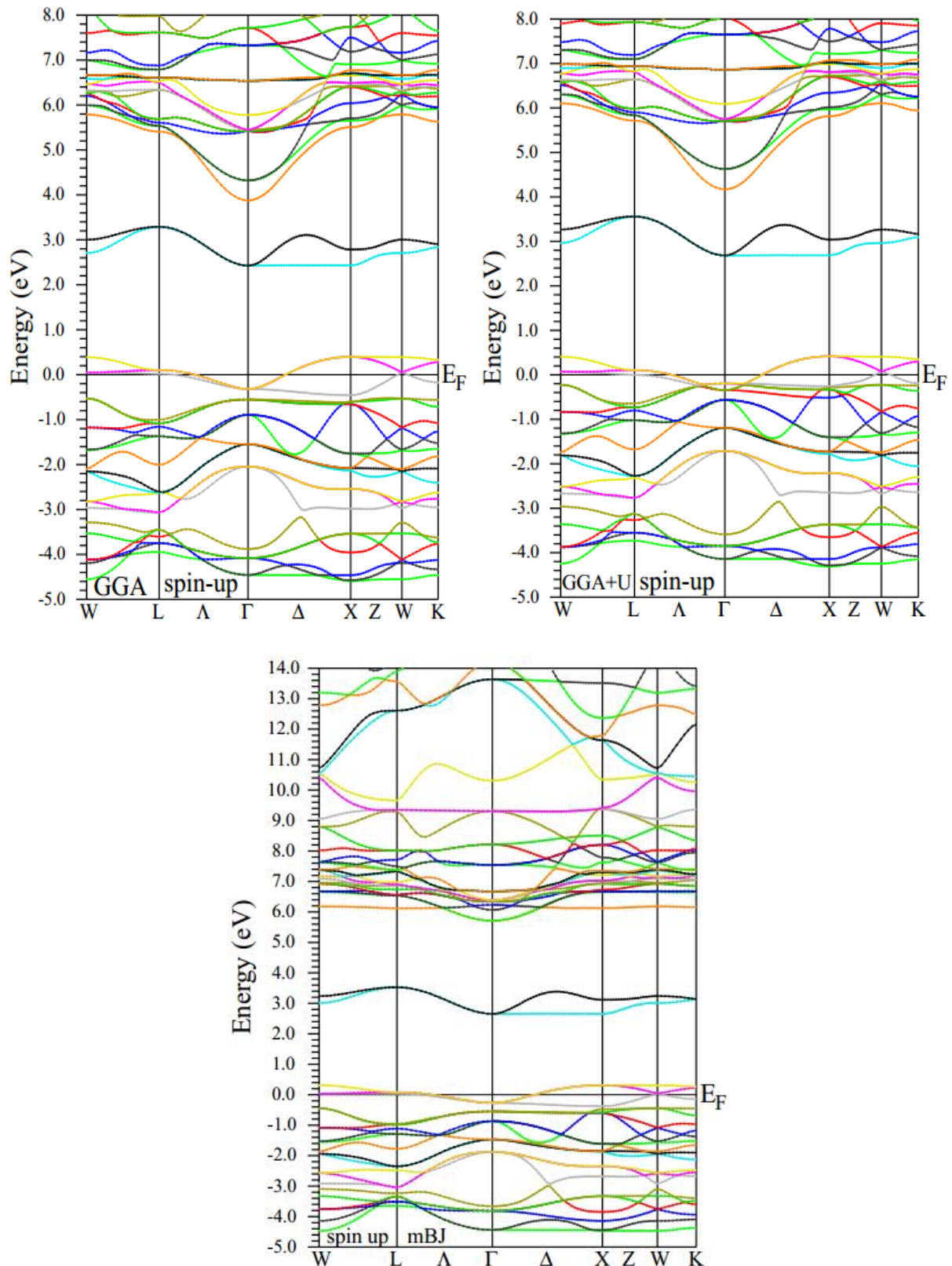


FIGURE. IV.10 : (A) ; La Structure de bandes du Sr₂CrLaO₆ pour les spins Hauts (spin- up) en utilisant la GGA, GGA+U et la TB-mBJ-GGA.

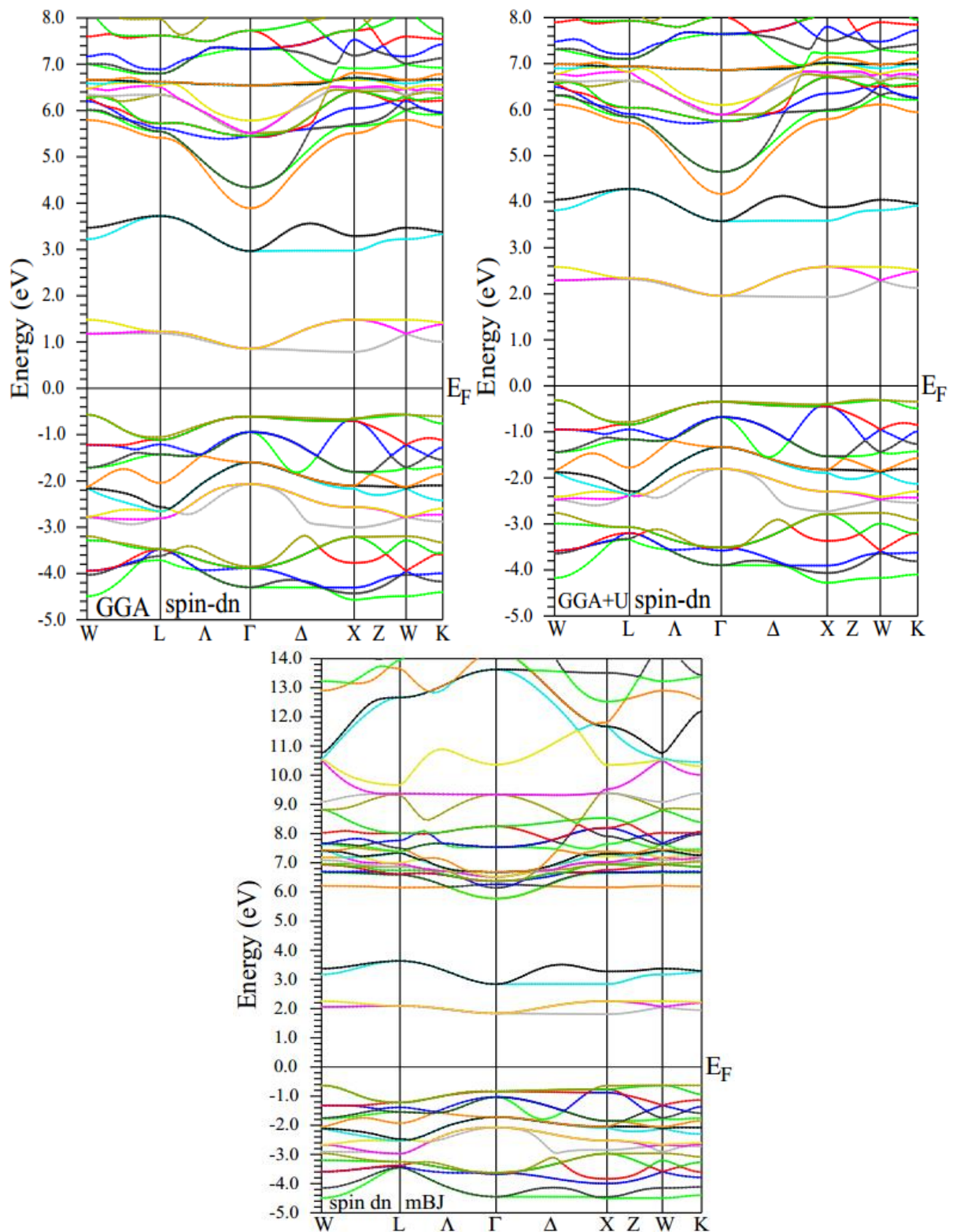


FIGURE. IV.10 :(B) ; La Structure de bandes du Sr₂CrLaO₆ pour les spins Bas (spin- down) en utilisant la GGA, GGA+U et la TB-mBJ-GGA.

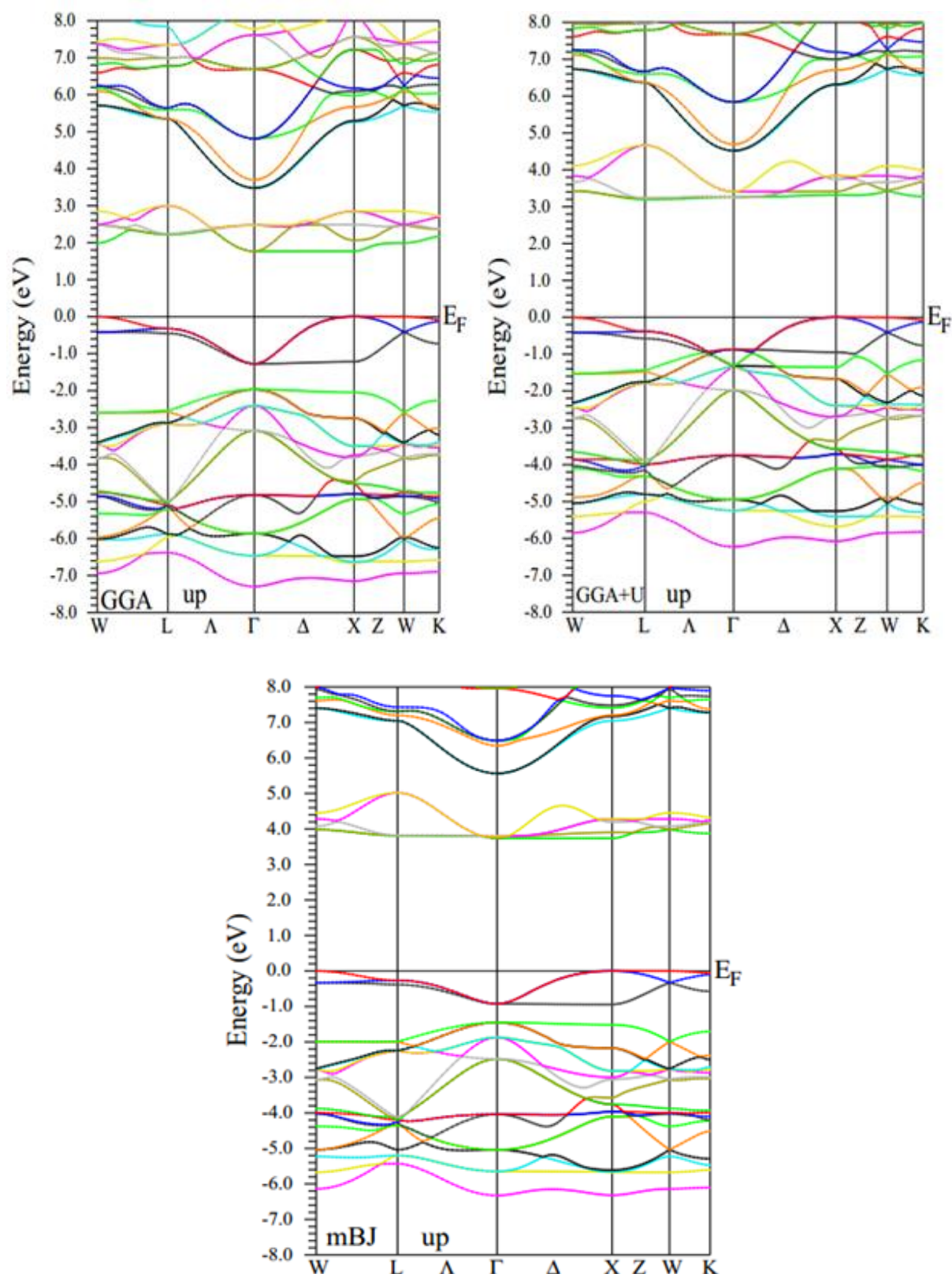


FIGURE. IV.11 : (A) ; La Structure de bandes du $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ pour les spins Hauts (spin- up) en utilisant la GGA, GGA+U et la TB-mBJ-GGA.

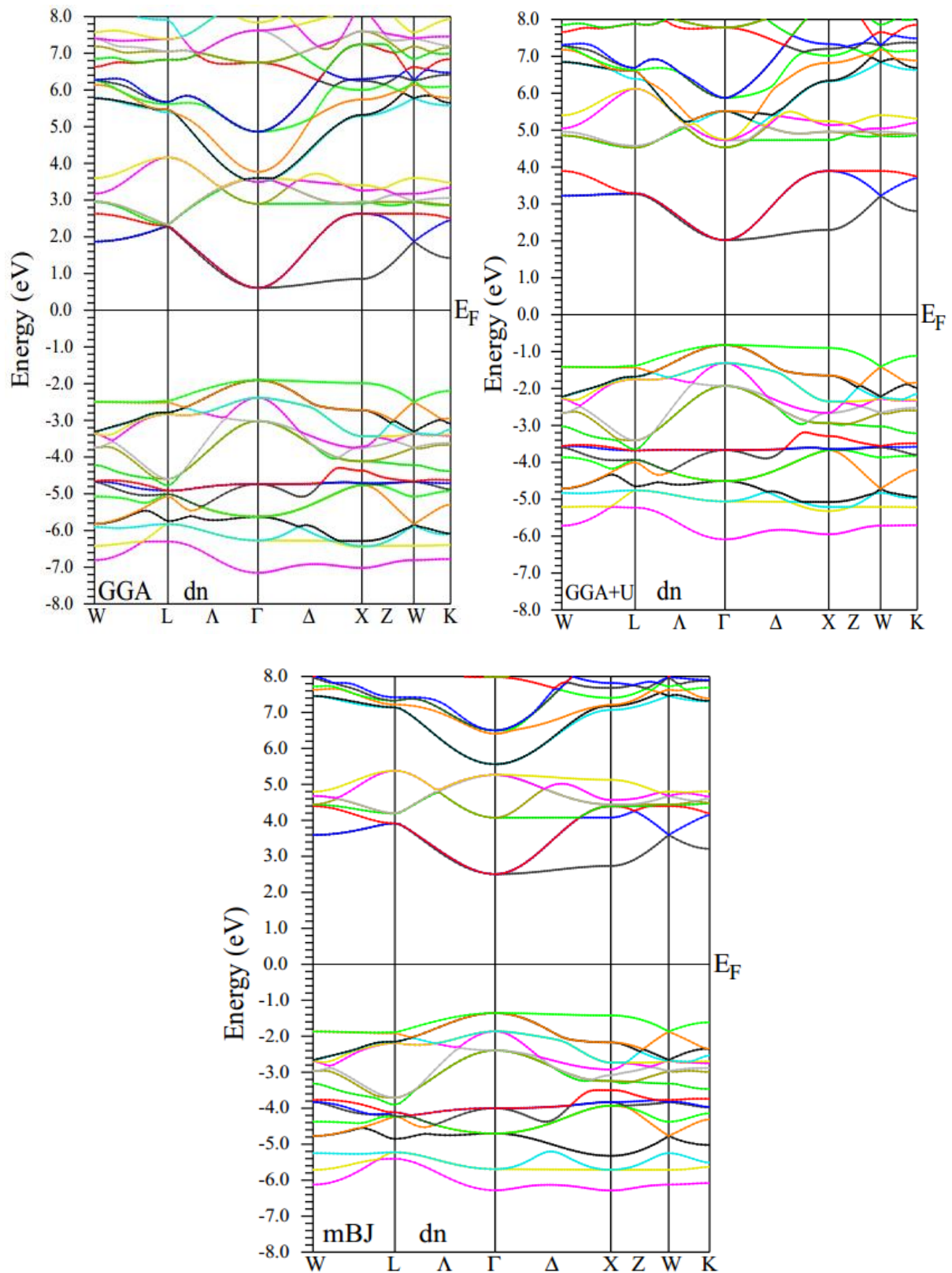


FIGURE. IV.11 : (B) ; La Structure de bandes du Sr₂CrTaO₆ pour les spins Bas (spin- Down) en utilisant la GGA, GGA+U et laTB-mBJ-GGA.

IV.5.2 : La Densité d'Etats

La densité électronique des états (*Density Of States* « *DOS* ») est l'une des propriétés électroniques les plus intéressante dans la physique de l'état solide. On peut la considérer comme un moyen de déchiffrement de la structure de bande. En effet, elle nous permet de connaître la nature et les états responsables des liaisons, le type d'hybridation, de déterminer le caractère prédominant pour chaque région et aussi de calculer la valeur de l'énergie de la bande interdite à partir des données de la DOS.

Nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) dans la phase magnétique stable de chaque composé en utilisant la GGA, GGA+U et la TB-mBJ-GGA. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures VI.12, VI.13, VI.14, et VI.15. L'énergie du niveau de Fermi (E_F) est indiquée par une ligne verticale discontinue située à 0.0 eV ($E_F = 0.0$ eV). Les caractéristiques principales se produisent entre l'intervalle d'énergie du niveau de Fermi $E_F - 5.0$ eV et $E_F + 15.0$ eV pour toutes nos composées. Nous observons clairement que toutes ces composées présentent un caractère métallique dans les spins majoritaires, cette métallicité est due aux états de Cr (3d-t2g \uparrow) et O (2p \uparrow) qui franchissent le niveau de Fermi (E_F). Alors que pour les spins minoritaires, ces matériaux présentent un comportement de semi-conducteur avec différentes valeurs de la bande interdite relatif à la méthode utilisée GGA, GGA+U et mBJ-GGA (Voir le Tableau VI.7). Ce qui rend les composés Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 , Sr_2CrLaO_6 et Sr_2CrTaO_6 semi-métalliques, produit principalement par la forte corrélation entre la triple dégénérescence de l'orbitale d de l'atome de chrome « Cr (3d-t2g \uparrow) » et les états d'orbitales de la couche p de l'oxygène « O - 2p ». La bande de valence de chaque composée est principalement dominée par les états de l'orbitales 2p de l'oxygène avec petite contribution de triple et double dégénérescence de l'orbital d de l'atome de Chrome (Cr) et l'atome de Zirconium (Zr), Yttrium (Y), Lanthane (La) et Tantale (Ta) respectivement pour Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 , Sr_2CrLaO_6 et Sr_2CrTaO_6 . La bande de conduction est principalement formée par les états de l'orbital d de l'atome de strontium (Sr) et les états de l'orbital d de Zirconium (Zr-4d), Yttrium (Y-4d), Lanthane (La-5d) et Tantale (Ta-5d) pour Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 , Sr_2CrLaO_6 et Sr_2CrTaO_6 respectivement. De plus, on voit clairement que les états de Cr (3d) sont responsables du passage de l'électron de la bande de valence vers la bande de conduction (transition électronique), également ils sont responsables de la conductivité dans tous ces matériaux, sont représentants donc la première zone de conduction. La deuxième zone de conduction est formée par les états de Sr-p, Cr (3d-

$t_{2g\downarrow}$), Cr ($3d\text{-}eg\uparrow$) et Cr ($3d\text{-}eg\downarrow$). La troisième zone qui est indiquée par B' ($D\text{-}eg\uparrow$ et \downarrow) où l'électron devient libre dans le cristal. A partir aussi de la DOS, on peut conclure que les liaisons dans les doubles pérovskites Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 , Sr_2CrLaO_6 et Sr_2CrTaO_6 se caractérisent par une mixture covalente-ionique, avec la prédominance de la liaison covalente. Avec plus de détails, les résultats illustrés dans les figures VI.12, VI.13, VI.14 et VI.15 indiquent clairement le caractère ionique de la liaison entre Sr-O, O- B' (B' est Zr, Y, La et Ta) et Sr-B' (B' est Zr, Y, La et Ta). Tandis que la liaison entre Cr-O, Cr- B' (Zr, Y, La et Ta) est covalent.

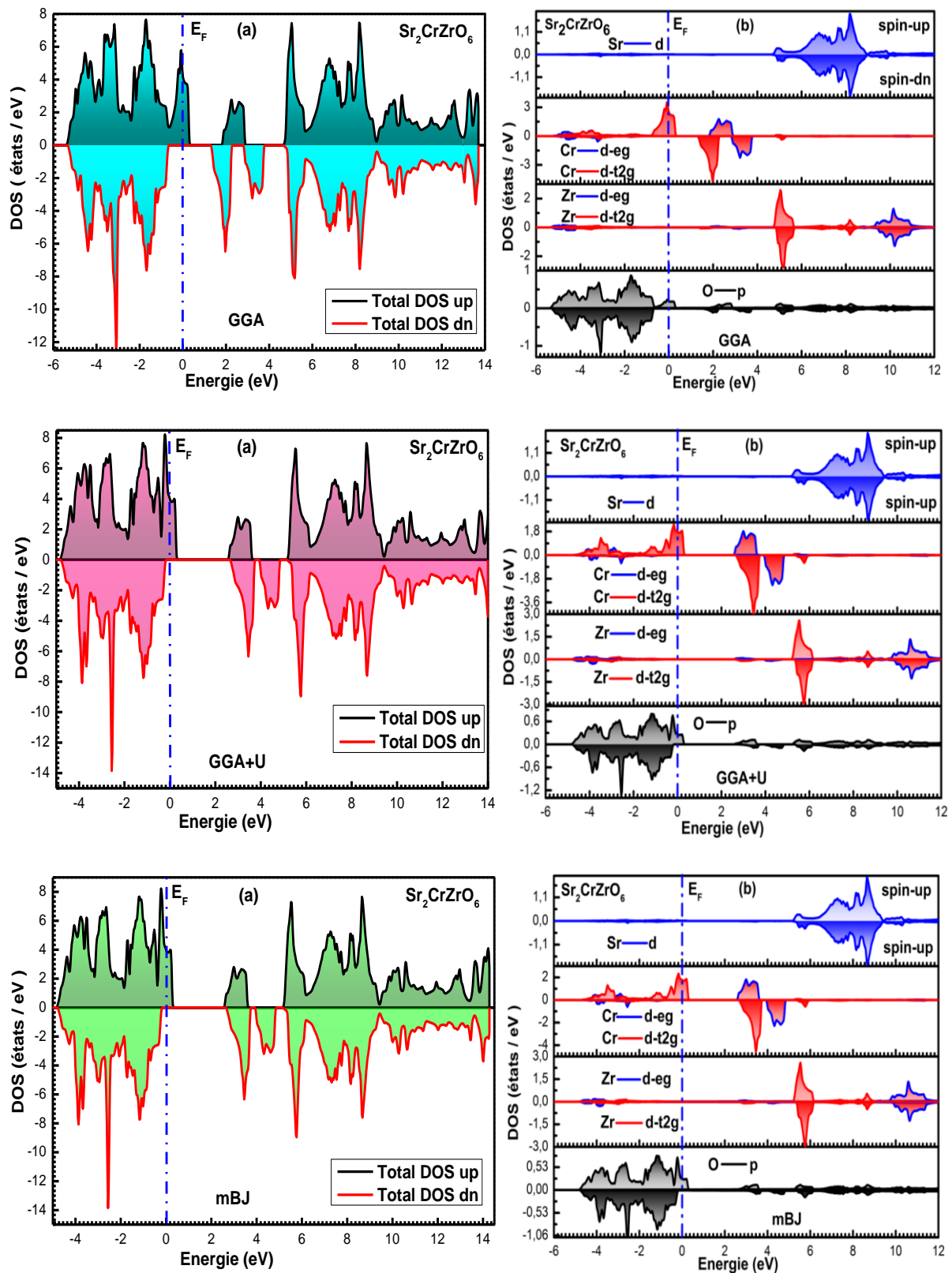


FIGURE. IV.12 : Densité d'états totale(a) et partielle (b) du $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ calculée par les approximations de GGA, GGA+U et TB- mBJ-GGA.

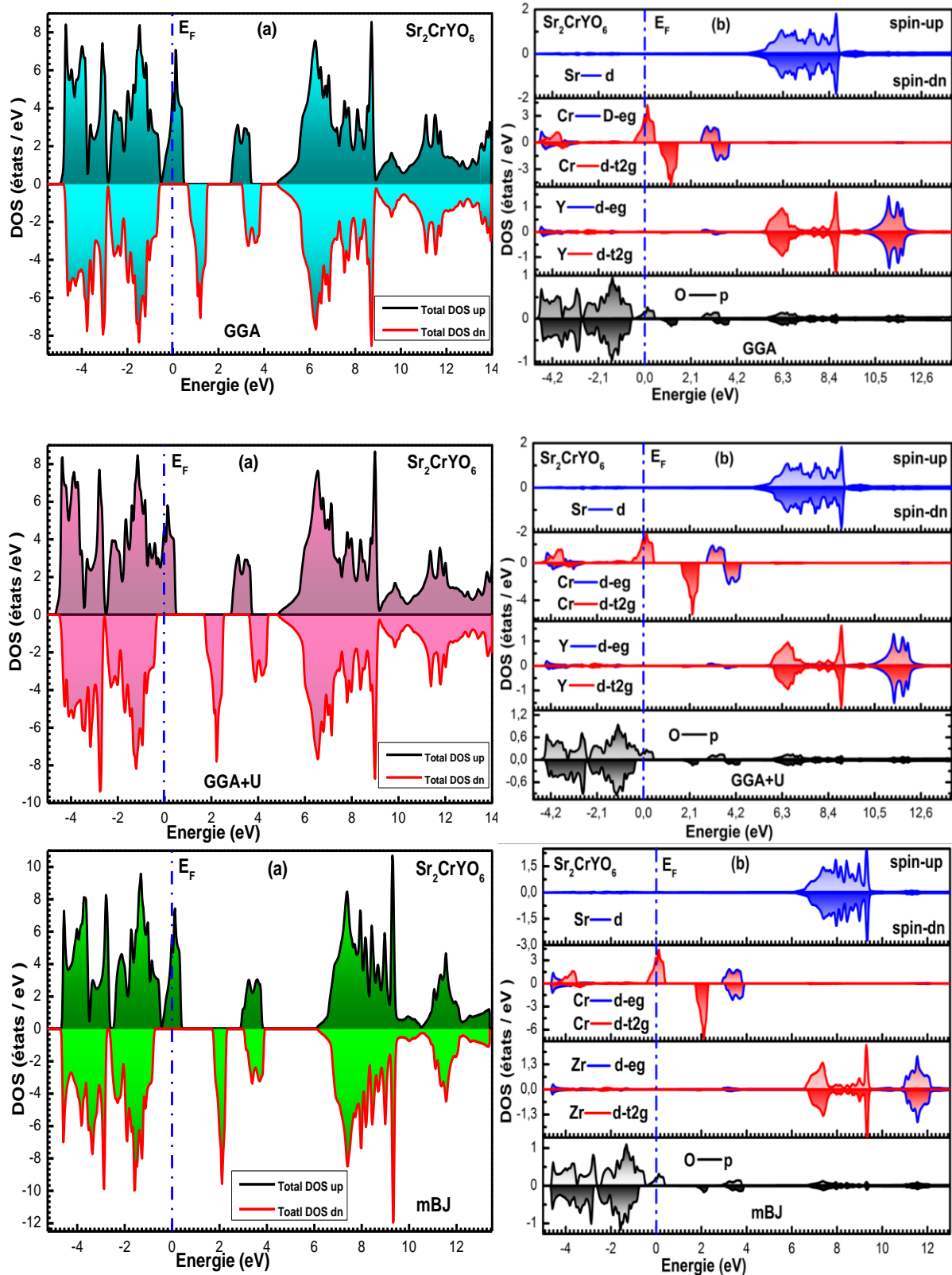


FIGURE. IV.13 : Densité d'états totale (a) et partielle (b) du Sr_2CrYO_6 calculée par les approximations de GGA, GGA+U et TB- mBJ-GGA.

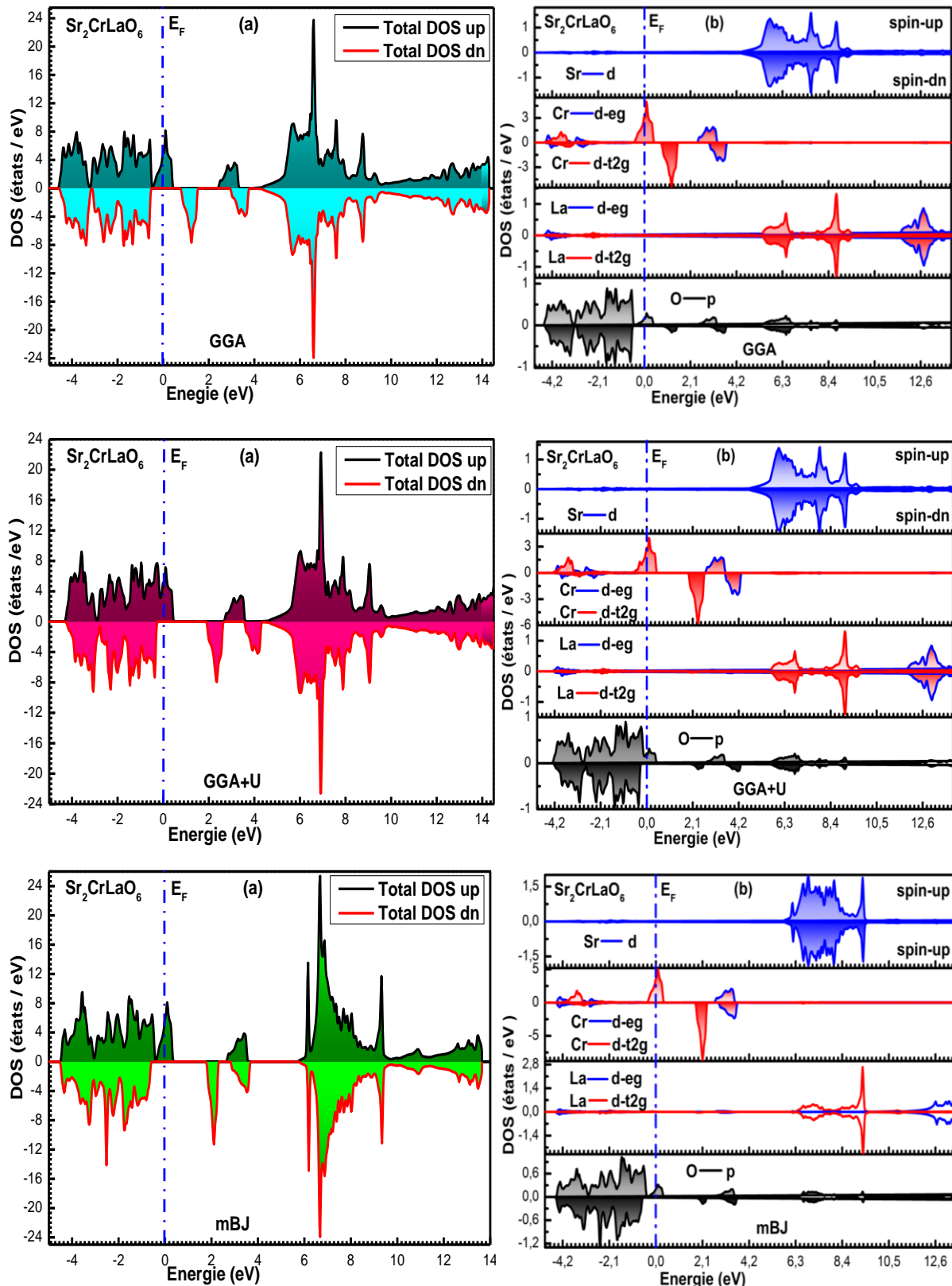


FIGURE. IV.14 : Densité d'états totale (a) et partielle (b) du $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ calculée par les approximations de GGA, GGA+U et TB-mBJ-GGA.

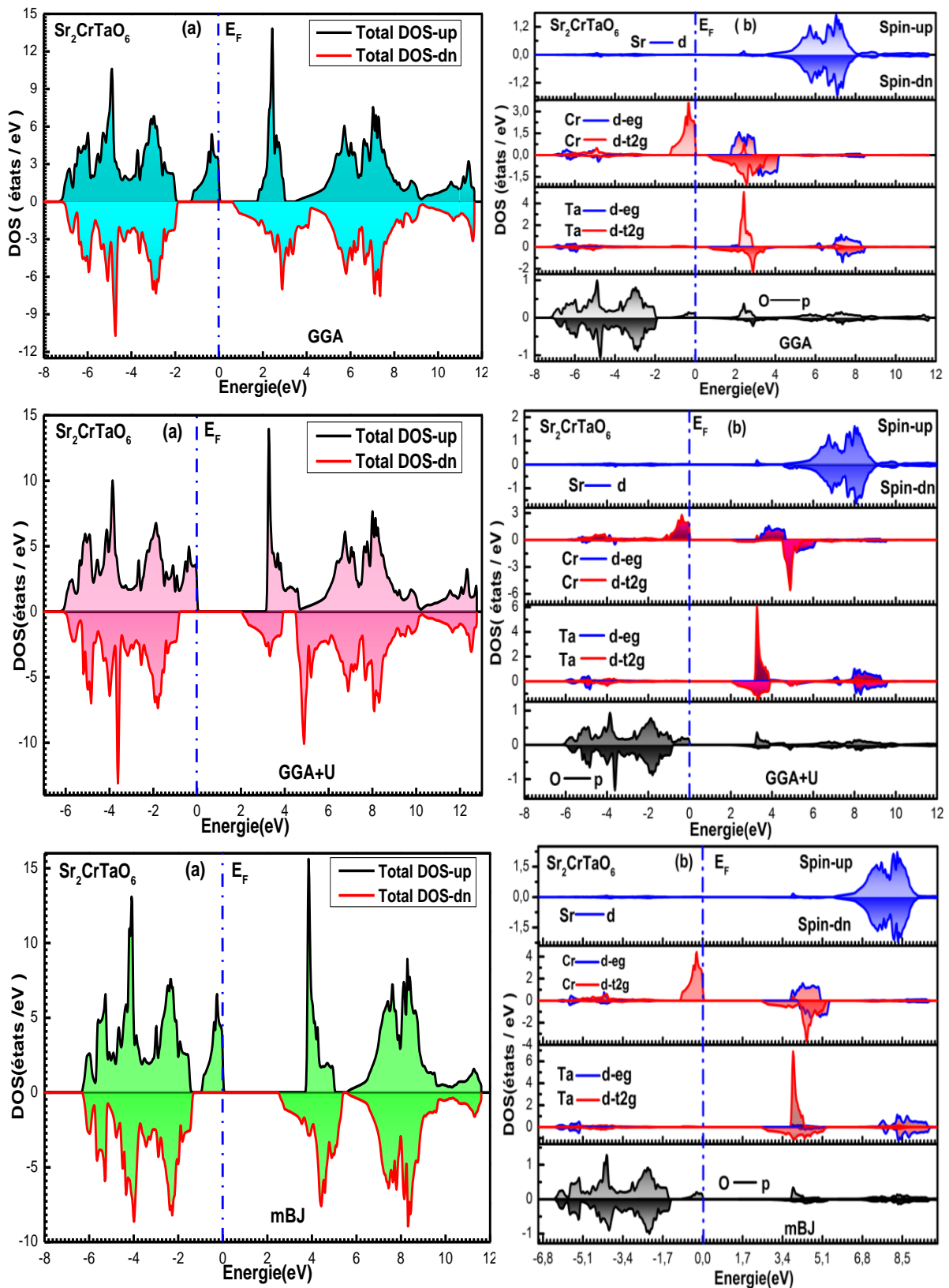


FIGURE. IV.15 : Densité d'états totale et partielle du $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ calculée par les approximations de GGA, GGA+U et TB-mBJ-GGA.

IV. 6. Propriétés Magnétiques

Les matériaux magnétiques jouent un rôle important dans les recherches actuelles, en médecine, dans le divertissement à domicile et surtout en application de haute technologie « *la spintroniques* ». Pour cette raison, nous avons étudié les propriétés magnétiques de nos matériaux, afin de prédire leur nature magnétique et de détecter le moment magnétique total, partielle et le moment magnétique pour chaque atome correspondant à chaque composé. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.9. Concernant les composés $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$, les résultats sont en parfait accord avec d'autres valeurs théoriques publiées par *Y.P. Liu et al* [34] et *Salah Eldin Ashamallah Yousif et al* [27]. Pour $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, selon nos propres informations, il n'y a aucune étude théorique ou empirique indiquant le moment magnétique ou la phase magnétique de ce composé. Par conséquent, nos résultats magnétiques pour ce matériau sont des prédictions et peuvent être des données pour d'autres études théoriques ou expérimentales ultérieurement.

Le tableau IV.9 montre que, le moment magnétique total de chaque composé est dû principalement au moment magnétique du chrome avec une très légère contribution du strontium et de la région interstitielle, la valeur négative du moment magnétique de l'oxygène dans les composés $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ réduit le moment magnétique total et nous informe qu'il est aligné antiparallèlement au chrome. Par contre, pour le composé $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, le moment magnétique de tous les atomes sont parallèles, par conséquent il possède le plus grand moment magnétique total en comparaison avec les autres composés. D'autre part, la valeur entière du moment magnétique total pour chaque composé confirme le comportement semi-métallique de ces matériaux, ce qui rend ces derniers de très bons candidats pour les applications spintronique. Finalement, la prédiction de la nature magnétique des matériaux à partir de la nature magnétique des atomes n'est pas recommandée, car les transitions entre les phases sont possibles. Cependant dans tableau IV.8, nous avons illustré la nature magnétique de chaque atome dans la nature et la nature magnétique des matériaux résultants après un regroupement de différents atomes (*Pour savoir plus, voir les propriétés structurales*). Pour expliquer le mécanisme d'échange dans ces composés doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, on doit prendre en compte les couplages de type antiferromagnétique entre les cations Chrome et les sites des atomes de Zirconium, Yttrium, Lanthane et Tantale, ainsi que les propriétés spécifiques de semi-métal des matériaux. Ce mécanisme d'échange peut être soit en super-

échange soit en double échange. La classification des pérovskites doubles proposée par ces auteurs situe $\text{Sr}_2\text{BB}'\text{O}_6$ dans la catégorie contenant des cations B magnétiques avec des états 3d relativement localisés représentés ici par le chrome et des cations B' formé d'un cœur non magnétique et d'un électron d délocalisé représenté ici par Zr, Y et La. Par conséquent, le Chrome est dans l'état d'oxydation Cr^{+4} et Cr^{+5} et possède cinq électrons 3d⁵ tandis que les éléments ; Zirconium, Yttrium, Lanthane sont respectivement dans l'état d'oxydation Zr^{+4} , Y^{+3} et La^{+3} avec respectivement des orbitales 3d, 4d et 5d vacantes. Selon la règle de Hund, l'interaction de super-échange Cr-O-Zr, Cr-O-Y et Cr-O-La est ferromagnétique faible suivant les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson. Concernant le composé $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$, le Chrome est dans l'état d'oxydation Cr^{+3} et possède cinq électrons 3d⁵ tandis que le Tantale est dans l'état d'oxydation Ta^{+5} et possède trois électrons 5d³ qui ont tous le même spin, le transfert de charge s'effectue entre les orbitales de Cr-3d dégénérée « $t_{2g}^3 e_g^0$ » et les états de Ta-5d dégénéré « $t_{2g}^3 e_g^0$ » via l'oxygène. En respectant la règle de Hund, l'électron ajouté à l'atome doit avoir le même spin que les autres déjà présents dans les orbitales 3d, ainsi l'interaction de super-échange est ferrimagnétique faible suivant les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson.

Matériau	Sr	Cr	B'	O	Nature de Matériau
$\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$	Para	AFM	Para	Para	Ferromagnétique
Sr_2CrYO_6	Para	AFM	Para	Para	Ferromagnétique
$\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$	Para	AFM	Para	Para	Ferromagnétique
$\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$	Para	AFM	Para	Para	Ferrimagnétique

TABLEAU IV.8 : Le comportement magnétique des atomes dans la nature ainsi que la phase magnétique la plus stable concernant ces composés.

Composé	Approximation	M_{Sr}	M_{Cr}	$M_{\text{B'}}$	μ_{O}	$\mu_{\text{interstitiel}}$	M_{total}
$\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$	GGA	0.002	1.863	0.008	-0.028	0.029	1.999
	GGA+U	0.002	2.141	0.009	-0.070	0.276	2.009
	TP-mBJ-GGA	0.003	2.043	0.020	-0.062	0.303	2.000
	Autres	/	1.904 ^[34]	0.034 ^[34]	/	/	2.000 ^[34]
		/	2.80 ^[27]	-0.022 ^[27]	/	/	/
Sr_2CrYO_6	GGA	0.003	1.027	0.007	-0.033	0.147	0.992
	GGA+U	0.031	1.302	0.010	-0.079	0.147	0.995
	TP-mBJ-GGA	0.004	1.217	0.131	-0.071	0.185	1.000
	Autres	/	1.030 ^[34]	0.017 ^[34]	/	/	1.000 ^[34]
$\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$	GGA	0.003	1.077	0.001	-0.033	0.145	1.001
	GGA+U	0.002	1.386	0.003	-0.087	0.135	1.001
	TP-mBJ-GGA	0.004	1.235	0.009	-0.075	0.197	1.000
	Autres	/	1.023 ^[34]	0.019 ^[34]			1.000 ^[34]
$\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$	GGA	0.005	2.345	0.061	0.018	0.460	2.983
	GGA+U	0.003	2.505	0.026	0.011	0.405	3.004
	TP-mBJ-GGA	0.001	2.505	0.029	0.027	0.321	3.000
	Autres	/	/	/	/	/	/

TABLEAU IV.9: Moments magnétiques partiels, totaux et interstitiels pour chaque composé, en utilisant les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ-GGA.

IV. 7. Propriétés Optiques

Selon les propriétés électronique et à l'aide de la structure des bandes, nous avons trouvé que les composés $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ ont une bande interdite directe de semi-conducteur, alors que $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ a une bande interdite indirecte de semi-conducteur. Ces composés sont donc de bons candidats pour l'application dans l'optoélectronique et leur pouvoir d'exploitation dans le domaine de l'énergie solaire. Dans ce contexte, nous avons étudié les propriétés optiques de tous nos composés. Au sens large du terme des propriétés optiques, c'est à dire les propriétés dues à l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable, ce qui induit des effets de polarisation et des déplacements des électrons entre les bandes occupées et les bandes vides. Puisque nos matériaux sont semi-métalliques, nous avons pris en considération la contribution de la transition électronique intra-bande dans les études de propriétés optiques de ces matériaux.

Dans cette partie de notre travail, on a calculé les propriétés optiques de nos composés dans une gamme d'énergie [0 – 40 eV], correspondant à une longueur d'onde de 0 nm jusqu'à 30.996 nm, afin de connaître comment la lumière interagit avec les matériaux oxyde doubles pérovskite $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ de comportement demi-métallique ferromagnétique et le composé $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ de comportement demi-métallique ferrimagnétique. Les paramètres optiques importants étudiés sont : la fonction diélectrique complexe epsilon ε (ε_1 et ε_2), le coefficient d'absorption (α), la Réflectivité (R) et la conductivité optique (σ). Les résultats obtenus sont schématisés respectivement dans les figures IV.16, IV.17, IV.18, IV.19, IV.20 et IV.21. Puisque nous n'avons pas d'études expérimentales ou théoriques pour ces propriétés, nos résultats obtenus sont des prédictions pour ces matériaux et les gaps obtenus par l'approximation TB-mBJ-GGA sont pris pour cette correction.

IV.7.1 : La fonction diélectrique complexe (ϵ)

Ce paramètre optique traduit la réponse des électrons d'un solide à un rayonnement électromagnétique et les spectres de (ϵ) aident à expliquer la transition optique dans les composés $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$. $\epsilon(\omega)$ est défini par la formule suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.6})$$

Avec :

$\epsilon_1(\omega)$: Représente la partie réelle, liée à la polarisation du milieu, il est inversement proportionnelle à l'énergie de gap (E_g), selon le modèle de *Penn* [35], il est donné par l'expression suivante :

$$\epsilon_1(0) = 1 + \left(\frac{\hbar\omega}{E_g}\right)^2 \quad (\text{IV.7})$$

Une faible valeur du gap produit une valeur importante de $\epsilon_1(0)$ ce qui est en bon accord avec nos résultats obtenus pour différents composés, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.10

	$\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$	Sr_2CrYO_6	$\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$	$\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$
E_g (eV)	3.35	2.46	2.42	3.81
$\epsilon_1(0)$	2.603	2.794	2.952	2.463
Energie (eV)	4.313	3.469	3.55	5.429
$\epsilon_1(\omega)$	4.643	4.347	6.487	4.146

TABLEAU IV.10 : Les valeurs de $\epsilon_1(0)$ correspondantes à chaque énergie interdite et les valeurs des pics principaux de $\epsilon_1(\omega)$ et leurs énergies correspondantes pour chaque composé.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ augment jusqu'à des valeurs maximum à certaine énergie (**Voir le tableau IV.10**). Après cela, il décroît progressivement et devient négative dans d'autres intervalles d'énergies, ceci montre que dans ces régions d'énergie, les ondes électromagnétiques incidentes sont principalement dispersées par ces composés dans ces zones d'énergie ^[36], (**Voir la figure IV.16**). Par conséquent, nos matériaux présentent un comportement métallique et peuvent être utilisés à des fins de protection contre les radiations dans cette gamme d'énergie.

$\varepsilon_2(\omega)$: Représente la partie imaginaire, il traduit l'absorption du matériau pendant l'interaction avec l'onde électromagnétique, c'est-à-dire l'étendue de l'interaction de matériau avec les ondes électromagnétiques à différente fréquence. Autrement dit, la réactivité de nos oxydes double pérovskites avec la lumière à différent longueurs d'ondes. Donc, les spectres optiques principaux dus à la transition des bandes de valence maximales aux bandes de conduction minimales nécessitent la connaissance de la fonction diélectrique imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$.

Nous avons étudié la transition électronique de l'état occupé O (2p) qui représente la bande de valence aux états non occupés représentés par Zr (4d), Y (4d), La (5d) et Ta (5d) pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ respectivement. Avant le seuil, ces matériaux sont transparents et au-delà, on remarque une croissance rapide de $\varepsilon_2(\omega)$ avec une succession de pics qui sont dues aux transitions inter-bandes entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction. Les premiers points critiques de $\varepsilon_2(\omega)$ se trouvent à 3.35 eV, 2.46 eV, 2.42 eV et 3.1eV respectivement pour les bandes d'énergie interdite de spin bas correspondants $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$. Ces points critiques sont les énergies qui donnent le seuil des transitions optiques direct ($\Gamma_V - \Gamma_C$) pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ et indirect ($W_V - \Gamma_C$) pour $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$. La transition électronique atteint sa valeur maximum à 4.485 eV, 3.606 eV, 3.823 eV, 7.034 eV pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ respectivement, (**Voir la figure IV.17**).

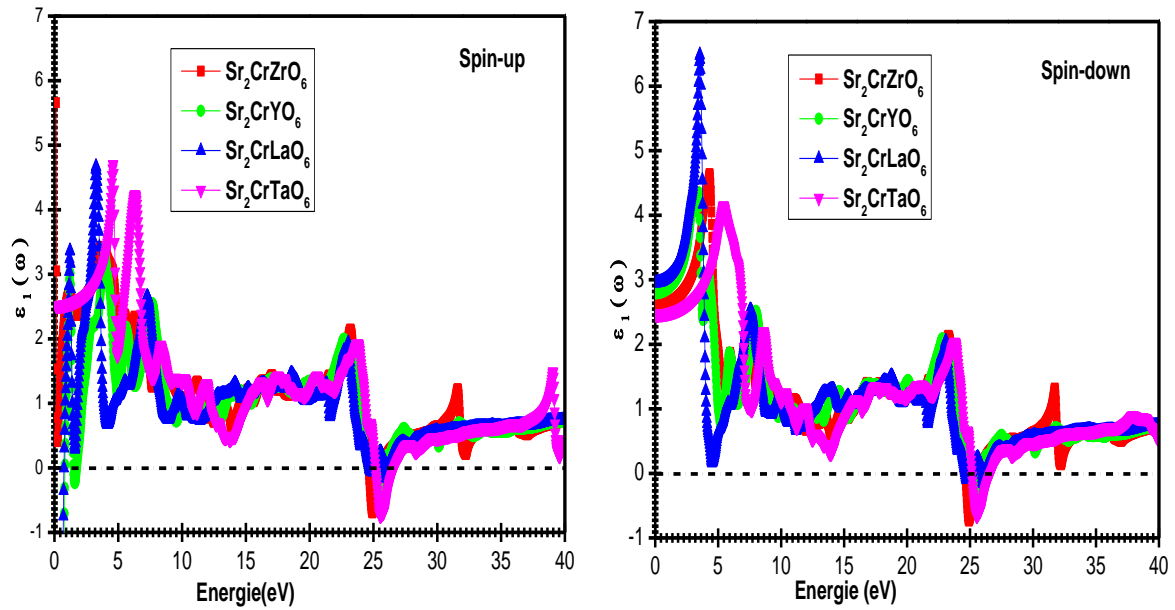


FIGURE IV.16 : La partie réelle de la fonction diélectrique complexe de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ ($\text{B}' = \text{Zr}, \text{Y}, \text{La}$ et Ta) pour les deux directions de spin.

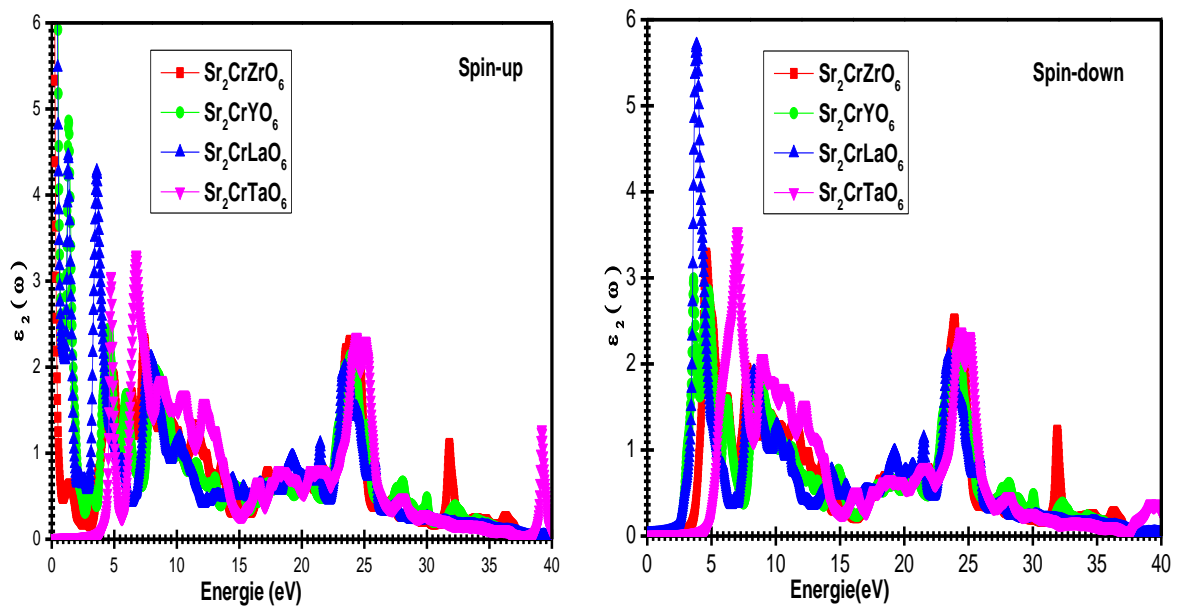


FIGURE IV.17 : La partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ ($\text{B}' = \text{Zr}, \text{Y}, \text{La}$ et Ta) pour les deux directions de spin.

IV.7.2 : Coefficient d'absorption (α)

L'excitation d'un électron de la bande de valence, à travers l'intervalle de la bande interdite vers la bande de conduction et à l'état vide, doit être passée par l'absorption des photons de la lumière sous forme d'énergie. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est un paramètre qui indique la puissance absorbée dans une unité de longueur de solide, lorsque l'onde électromagnétique traverse une épaisseur unitaire solide, il dépend de la fonction diélectrique complexe et donné par la formule suivante:

$$\alpha(\omega) = 2\omega \left\{ \frac{1}{2} \left[(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1 \right] \right\}^{1/2} \quad (\text{IV. 8})$$

Les spectres d'absorption pour nos matériaux, en utilisant l'approximation TB-mBJ-GGA pour les deux directions de spin, sont montrés dans la figure IV.18. On peut observer un comportement anisotrope de ses composés, dans presque toute la gamme d'énergie choisie, où une émergence de plusieurs pics successifs distincts dans les gammes d'énergie comprises entre [5 - 15eV] et entre [23 - 27eV] est remarquée. Le seuil d'absorption commence à partir du premier point critique, principalement à 3.35eV, 2.46eV, 2.42eV et 3.81eV respectivement pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$. Ces points sont les énergies de bands interdites de chaque composé, qui correspondent aux longueurs d'onde suivantes $\lambda=370.106$ nm, $\lambda=504.006$ nm, $\lambda=512.337$ nm et $\lambda=325.422$ nm pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ respectivement. Elles correspondent au domaine d'ultra-violet pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ et la couleur jaune pour Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$. Ces premiers seuils d'absorption représentent les premières transitions électroniques du maximum de la bande de valence qui est pleine au minimum à la bande de conduction qui est vide et à travers direct la band d'énergie ($\Gamma_V - \Gamma_C$) pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ et indirect de la bande d'énergie ($W_V - \Gamma_C$) pour $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$. Cela est connu sous le nom du seuil d'absorption fondamental. Alors que les pics centrés correspondants au coefficient d'absorption maximal qui traduit la transition électronique maximal, sont localisés principalement pour tous nos composés à $E= 25.429\text{eV}$, correspondant une longueur d'onde $\lambda= 48.578$ nm. Ces composés ont donc une absorbance maximale dans l'ultra-violet et par conséquent ils sont des dispositifs puissants dans l'exploitation comme capteurs.

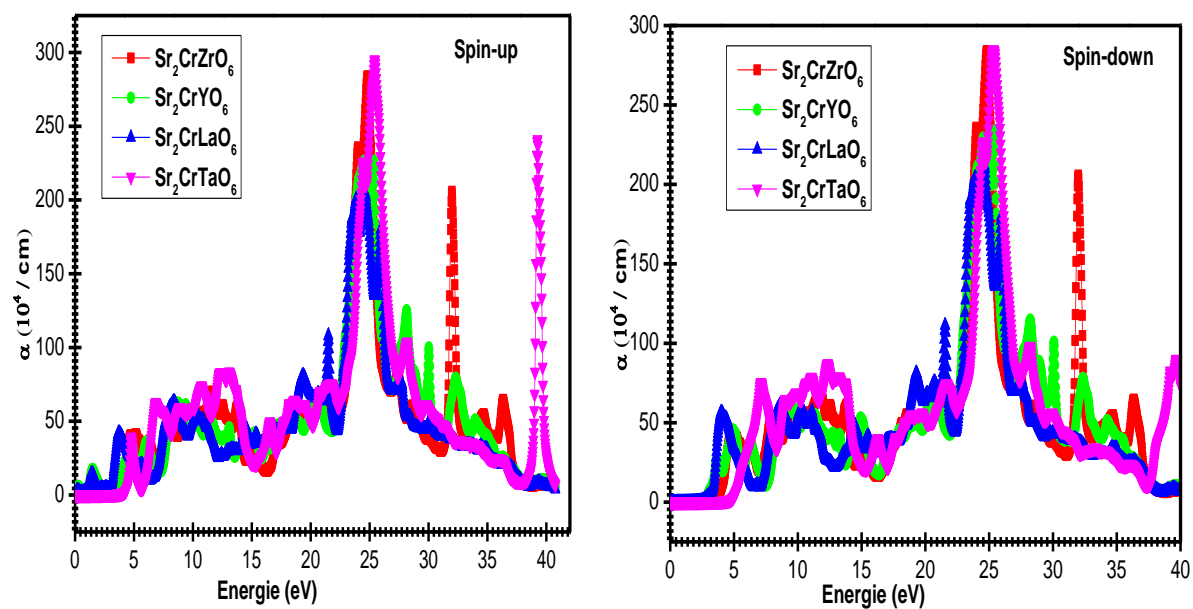


FIGURE IV.18 : Le Coefficient d'absorption de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ ($\text{B}' = \text{Zr}, \text{Y}, \text{La}$ et Ta) pour les deux directions de spin.

IV.7.3 : La Réflectivité (R)

Elle caractérise la puissance réfléchié à l'interface du solide, où elle dépend de l'indice de réfraction donné par la formule suivante:

$$R(\omega) = \frac{(n - 1)^2 + K^2}{(n + 1)^2 + K^2} \quad (\text{IV. 9})$$

Les spectres d'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie sont montrés sur les figures IV.19 pour les deux directions des spins. Nous observons qu'il y a réflectivité dans la gamme d'énergie [2.38 eV à 8.97 eV] et [22.35 eV à 28.31 eV], correspondant les longueurs d'ondes suivantes [520.95 nm à 138.22 nm] et [55.48 nm à 43.8 nm], principalement pour tous nos composés. La valeur de réflectivité maximale est enregistrée à 253 eV, 25.54eV, 25.92eV et 3.93 eV correspondant 39%, 31%, 36% et 27% pour $\text{Sr}_2\text{CrSrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ respectivement. Ainsi, ces matériaux peuvent donc servir de boucliers pour le rayonnement visible et ultraviolet.

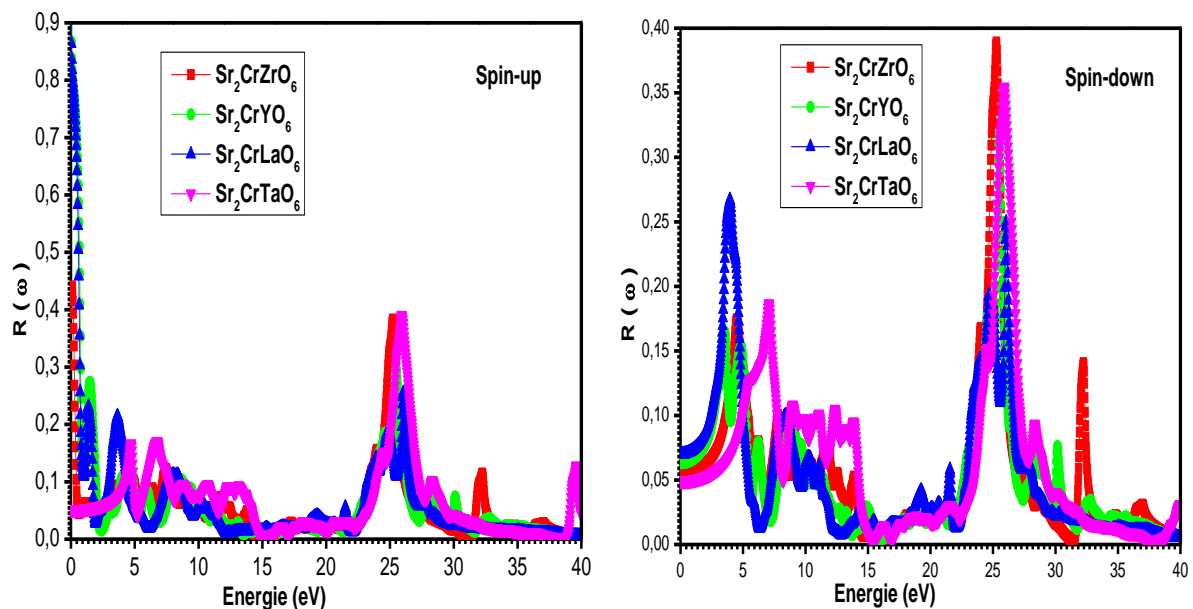


FIGURE IV.19 : La réflectivité de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ ($\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) pour les deux directions des spins.

IV.7.4 : La conductivité optique (σ)

La conductivité optique détermine le nombre d'électrons traversant la bande de valence vers la bande de conduction. Elle a une grandeur complexe qui est donnée par l'expression suivante :

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

Nous avons représenté les allures des conductivités optiques dans la figure IV.20, IV.21 respectivement pour la partie réelle et la partie imaginaire pour les deux directions de spin.

Les spectres de la conductivité optique présentent des pics importants pour les deux directions de spin dus à la fréquence de plasma qui détermine le nombre d'électrons par unité de temps traversant la bande de valence qui est complètement rempli vers la bande de conduction qui est vide. Selon nos graphes, ces oxydes doubles pérovskites ayant la transition électronique dans toute la gamme d'énergie comprise entre 0 à 40 eV par différent nombre d'électrons par seconde. Cette transition électronique atteint sa limite maximum principalement à 23.88 eV pour tous ces matériaux. Plus spécifiquement, par la sous-routine « kram » qui applique la formule de Kramers-Kronig intégrée dans le code wien2k, nous avons trouvé que ces composés ont une transition électronique environ $6.66 \cdot 10^{15}$ électron / sec à 23.85 eV, $6.19 \cdot 10^{15}$ électron / sec à 23.90 eV, $5.69 \cdot 10^{15}$ électron / sec à 23.44 eV et $6.88 \cdot 10^{15}$ électron / sec à 24.56 pour les spins haut et $7.29 \cdot 10^{15}$ électron / sec à 23.91 eV, $6.16 \cdot 10^{15}$ électron / sec à 23.99 eV, $5.96 \cdot 10^{15}$ électron / sec à 23.44 eV et $6.84 \cdot 10^{15}$ électron / sec à 24.56 eV pour les spins bas, respectivement pour $\text{Sr}_2\text{CrSrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$.

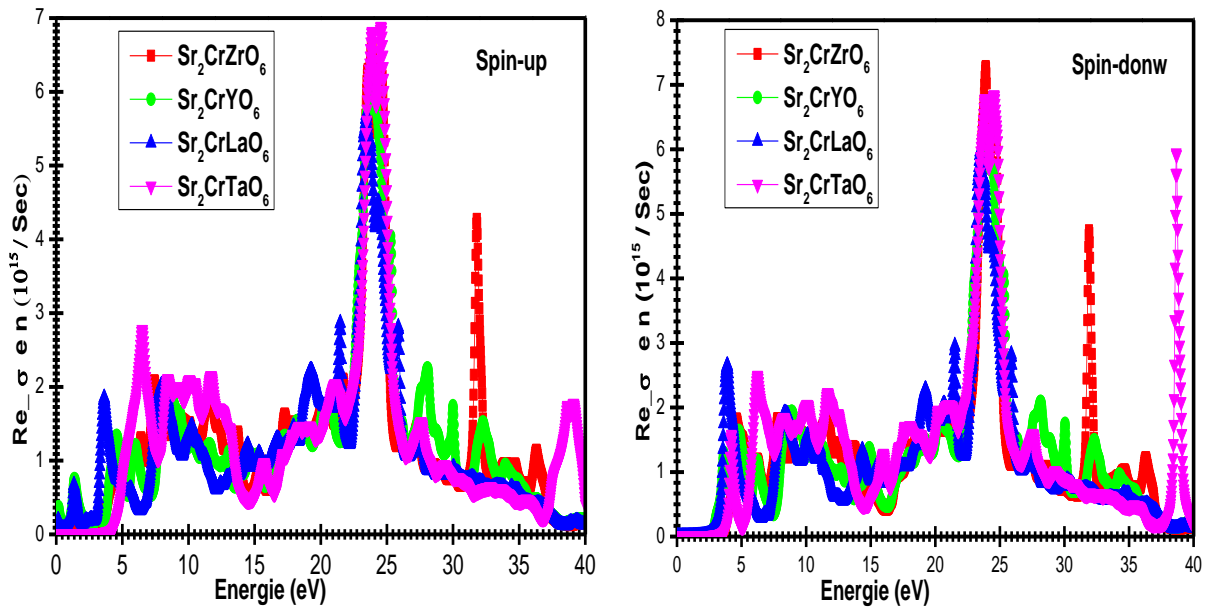


FIGURE IV.20 : La partie réelle de la conductivité optique de $Sr_2CrB'O_6$ ($B'=Zr, Y, La$ et Ta) pour les deux directions de spin.

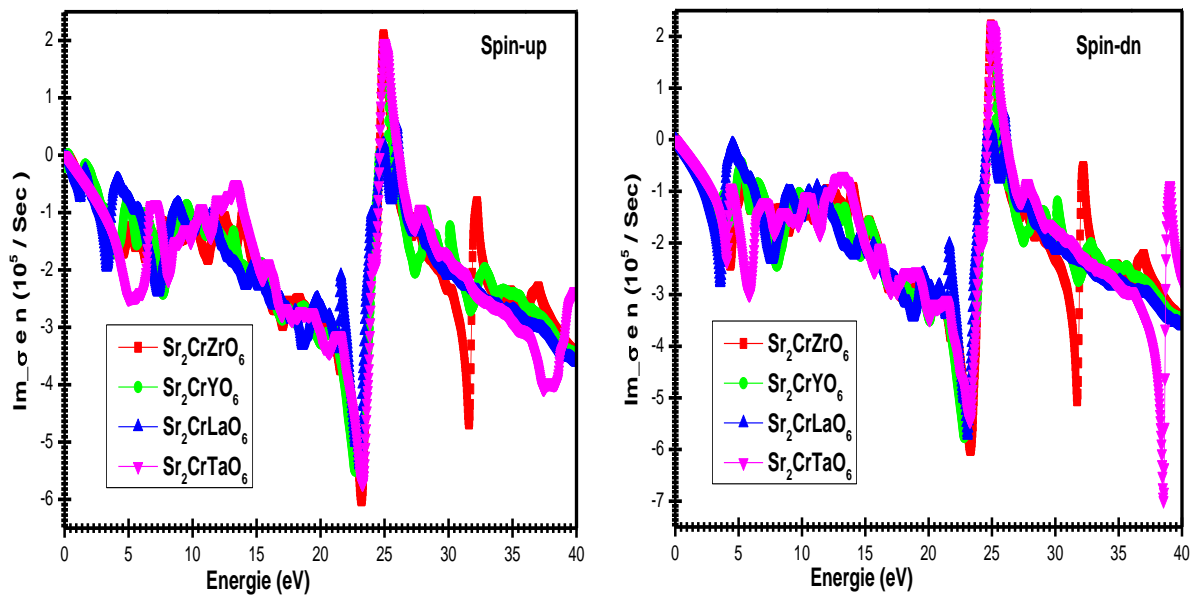


FIGURE IV.21 : La partie imaginaire de la conductivité optique de $Sr_2CrB'O_6$ ($B'=Zr, Y, La$ et Ta) pour les deux directions de spin.

IV.8. Conclusion

Dans de ce quatrième chapitre, nous avons vu les propriétés physiques principales tels que les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques des matériaux oxyde double pérovskites $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ avec $\text{B}' = \text{Zr}, \text{Y}, \text{La}$ et Ta . Dans cette étude, les résultats calculés sont en bons accords avec les résultats théoriques et les données expérimentales. Cependant, pour les propriétés optiques, malheureusement, aucune étude n'a été rapportée dans la littérature. Ce qui fait que, notre travail est le premier dans son genre en ce qui concerne ces matériaux.

Nous avons trouvé que tous ces composés étudiés ont un comportement demi-métallique avec une valeur entière de moment magnétique totale, ce qui confirme le caractère semi-métallique de ces composés. De plus, ces matériaux ont une énergie de band interdit de semi-conducteur, cela signifie que ces matériaux sont de bons candidats pour les applications spintroniques et pour la réalisation des composants optoélectronique et aussi leur pouvoir d'exploitation dans le domaine de l'énergie solaire.

Concernant les propriétés structurelles, la valeur négative mesurée pour l'énergie de formation (Enthalpie), montre que ces composés sont stables et on peut les synthétiser expérimentalement. En plus les valeurs élevées du module de compressibilité assurent la rigidité de ces composés.

En ce qui concerne les propriétés optiques, nos prédictions obtenues concernant la fonction diélectrique, l'absorption, la réflectivité et la conductivité optique indiquent que ces oxydes doubles pérovskites ont des potentiels d'applications technologiques telles que les capteurs en optoélectronique et la fabrication de composants optiques contrôlant l'état de polarisation de la lumière. Aussi pour les applications potentielles de la conversion d'énergie solaire.

Nous consacrerons la deuxième partie du chapitre suivant, à une étude complète de l'influence de la pression et la température sur ces matériaux, c'est-à-dire l'étude *des propriétés thermodynamique*, comme *chapitre V*.

Références Bibliographies

- [1] J. Longo and R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 83, 2816-2818 (1961).
- [2] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, Room temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double perovskite structure, Nature 395, 677-680 (1998).
- [3] K.I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, Phys. Rev. B 59, 11159-62, (1999).
- [4] M. Houari, B. Bouadjemi, A. Abbad, W. Benstaali, S. Haid, T. Lantri, A. Zitouni, S. Bentata, B. Bouhafs, Z. Azi. Chinese Journal of Physics, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.05.004>.
- [5] Wu, H.: Phys. Rev. B 64, 125126 (2001).
- [6] Kato. H, Okuda.T, Okimoto.Y, Tomioka.Y, Phys. Rev. B 69,184412 (2004).
- [7] Jeng.H, T. Guo, G.Y. Phys. Rev. B 67, 094438 (2003).
- [8] M.Musa Saad, H.-E. J. Phys. Chem. Solids 94, 1–11 (2006).
- [9] Liu, Y.P., Chen, S.H., Tung, J.C., Wang, Y.K.: Solid State Commun. 152(11), 968–973 (2012).
- [10] K. Momma and F. Izumi, « *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data* », J. Appl. Crystallogr, 44, 1272-1276 (2011).
- [11] R. D. Shanon, Acta Cryst. A 32, 751 (1976).
- [12] Jin-Ho Choy, Jae -Hyun Park, Seung -Tae Hong and Dong –Kuk Kim. Journal of Solid State Chemistry 111, 370 – 379 (1994).
- [13] Melina C.L. Cheah, Brendan J. Kennedy. Physica B 385 – 386 (2006) 184 – 186.
- [14] Meilin Lv, Shuang Ni, Zhuo Wang, Tongcheng Cao, Xiaoxiang Xu. International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 1550-1558.
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz and Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001 ISBN 3-9501031-1-2.
- [17] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188–5192.
- [18] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, Physica B 403 (2008) 2851–2855.
- [19] W. Zhigang and R. E. Cohen. Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [20] F. Tran and P. Blaha. Physical Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [21] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, Physical Rev. B 85, 155109 (2012).

- [22] Hua Wu, Phys. Rev. B 64 (2001) 125126.
- [23] Horng-Tay Jeng, G.Y. Guo, Phys. Rev. B 67 (094438) (2003) 1.
- [24] C.Q. Tang, Y. Zang, J. Dai, Solid State Commun. 133 (2005) 219.
- [25] A. Souidi, S. Bentata, W. Benstaali, B. Bouadjemi, A. Abbad, T. Lantri, Materials Science in Semiconductor Processing 43 (2016) 196–208.
- [26] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [27] Salah Eldin Ashamallah Yousif, O.A. Yassin, Physica B 406 (2011) 2038–2042.
- [28] Jin-Ho Choy, Jae -Hyun Park, Seung -Tae Hong and Dong –Kuk Kim. Journal of Solid State Chemistry 111, 370 – 379 (1994).
- [29] Melina C.L. Cheah, Brendan J. Kennedy. Physica B 385 – 386 (2006) 184 – 186.
- [30] Meilin Lv, Shuang Ni, Zhuo Wang, Tongcheng Cao, Xiaoxiang Xu. International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 1550-1558.
- [31] M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, E. S. Tasci, J. M. Perez-Mato and H. Wondratschek "Brillouin-zone database on the Bilbao Crystallographic Server" Acta Cryst. A70. **Doi :10.1107/S205327331303091X (2014).**
- [32] BENSTAALI WISSAM, thèse de doctorat, « *Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition* », Université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem, 2014/2015.
- [33] Tran, F., Blaha, P. Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [34] Y.P. Liu, H.R. Fuh, Z.R. Xiao, Y.K. Wang. Journal of Alloys and Compounds 586 (2014) 289–294.
- [35] D.R. Penn, Phys. Rev 128, 2093 (1962).
- [36] B. Amin, I. Ahmad, M. Maqbool, S. Goumri-Said, R. Ahmad, J. Appl. Phys. 109, 023109 (2011).

CHAPITRE.IV :

RESULTATS ET DISCUSSIONS PARTIE.II

**L'effet de la température et pression sur les
matériaux double pérovskites $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$**

(B' = Zr, Y, La et Ta)

L'effet de la température et pression sur les matériaux double pérovskites $Sr_2CrB'O_6$ ($B' = Zr, Y, La$ et Ta)

V.1. Introduction

Le domaine de la science des matériaux aspire toujours à progresser et à innover pour atteindre des performances qualitatives et quantitatives, notamment avec l'émergence de nouvelles technologies modernes telles que la géophysique, l'astrophysique et les accélérateurs de particules. Pour cette raison, on va entamer une discussion exhaustive sur l'influence des paramètres externes comme la température et la pression sur ces matériaux.

Les propriétés thermodynamiques revêtent une importance primordiale et sont considérées parmi les concepts nécessaires et caractéristiques de la science des matériaux. Des recherches récentes sur les transformations de phase structurale et le comportement des matériaux en compression et sous l'effet de la température basés sur des calculs ou des mesures théoriques sont devenues très intéressantes car elles fournissent un aperçu de la nature des théories à l'état solide, et permettent de déterminer les valeurs des paramètres fondamentaux des matériaux étudiés. Pour cette raison, et dans le cadre de cette étape de calcul, nous avons tenté de prédire le comportement de nos composés sous l'effet de hautes température et de hautes pression en utilisant un programme de calcul appelé GIBBS, ce dernier étant basé sur le modèle de quasi-harmonique de Debye.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température (allant jusqu'à 1400 ⁰K) des différents paramètres thermodynamiques pour tous nos matériaux. Quant à la pression, nous avons appliqué une pression évolutive de 0 à 30 GPa d'un pas de 5 GPa pour les matériaux Sr_2CrYO_6 et Sr_2CrLaO_6 , tandis que pour les matériaux Sr_2CrZrO_6 et Sr_2CrTaO_6 nous avons appliqué une pression variable de 0 à 42 GPa d'un pas de 6 GPa, pour connaître les effets de ces deux paramètres externes (température et pression) sur des paramètres structuraux et thermodynamiques tels que le volume (V), le module de compressibilité (B), la température de Debye (θ_D), la capacité thermique (C_V), le coefficient de dilatation thermique (α) et l'entropie(S), et au-delà aboutir à une stabilité nécessaire et primordiale de ces matériaux suivant la configuration requise du réseau cristallin (cubique à faces centrées).

V.2. Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont liées aux vibrations du réseau et donc aux phonons. Du point de vue théorique, le calcul de ces propriétés par des approches du premier principe, représente un des objectifs principaux de la physique et chimie du solide, les obtenir nécessite de prendre en considération le concept de l'état d'équilibre thermodynamique. La détermination de propriétés thermodynamiques est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS) et le potentiel chimique (μ). Où l'équation d'état (EOS) d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Le potentiel chimique (μ) est une grandeur qui gouverne plutôt le changement et la stabilité de phases ^[1]. Le modèle de Debye quasi-harmonique ^[2,3], tel que mis en œuvre dans le programme GIBBS ^[2,4] élaboré par *Blanco et al*, a été employé pour calculer les propriétés thermodynamiques de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $B' = \text{Zr, Y, La, et Ta}$) des composés double pérovskites considérés dans la présente thèse. Ce modèle caractérise l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume moléculaire (V), et où le programme de GIBBS utilise ce modèle pour générer la température de Debye $\Theta(V)$, obtenir la fonction de Gibbs de non-équilibre $G^*(V; P, T)$, et minimise G^* pour dériver l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$ et le potentiel chimique $G(P, T)$ de la phase correspondante. Plus spécifiquement, lorsqu'un système est amené à une température T , et subit une pression hydrostatique constante P , l'état d'équilibre de la phase cristalline correspond alors à la minimisation de l'énergie de Gibbs hors-équilibre $G^*(V; P, T)$ comme suit ^[3] :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(\theta_D(V), T) \quad (\text{V. 1})$$

Où :

$E(V)$: Représente l'énergie totale du cristal, obtenue par différentes méthodes d'approximation. Dans ce travail, l'énergie totale du cristal pour chaque composé a été obtenue par l'utilisation de l'approximation GGA, PV correspond à la constante hydrostatique et A_{vib} représenter l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz qui contient la contribution vibrationnelle.

En effet, les vibrations du réseau assurent le transfert de la chaleur dans le matériau et sous l'effet d'un changement de température, les atomes gagnent une énergie thermique qui

conduit à une vibration mécanique se propageant dans le solide. La vibration de chaque atome est transmise aux atomes voisins et produit l'onde élastique quantifiable (le phonon), appelées aussi ondes acoustiques [1]. Ce qui fait que, un matériau gagne ou perd de la chaleur en gagnant ou perdant des phonons. Le modèle de Debye traite de manière harmonique les vibrations du réseau et offre la possibilité d'introduire de manière simple et efficace la contribution des phonons dans la description de l'énergie de Gibbs. De fait il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système. Il est nécessaire d'introduire l'approximation quasi-harmonique pour garder la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques, à travers des effets externes, telle que la pression [5,6]. La densité d'état des phonons est amenée à varier en fonction de la configuration du cristal, et en introduisant l'approximation quasi-harmonique, il est alors dit *modèle Quasi-harmonique de Debye*.

Selon le modèle de Debye quasi-harmonique de la densité d'états des phonons, on peut écrire A_{vib} sous la forme suivante [7,8] :

$$A_{vib} = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (V.2)$$

Avec: n est le nombre d'atomes par formule unit (par molécule), K_B est la constante de Boltzmann, $D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ représente l'intégrale de Debye et θ_D est la température de Debye.

La température de Debye caractéristique du solide, cette dernière est constante et doit être obtenue à partir des constantes élastiques de même géométrie, signifiant que le solide est considéré comme un milieu continu élastique isotrope. Pour un solide isotrope ayant un coefficient de Poisson (ν) [6] la température de Debye est définie par la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} \left(6\pi^2 n V^{1/2} \right)^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (V.3)$$

Où : M est la masse moléculaire par unité de cellule, ν s'appelle coefficient de poisson qui a été calculé à partir des constantes élastiques et $f(\nu)$ est donné comme suit [9] :

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (V.4)$$

Le terme B_S est le module de masse adiabatique, désigne la compressibilité du cristal, qui est approximée par la compressibilité statique ^[10] :

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (V.5)$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale du cristal à $T=0K$.

Par conséquent, la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V, P, T)$ en fonction de V , P et T peut être minimisée par rapport au volume V comme suit:

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{V \partial} \right]_{P, T} = 0 \quad (V.6)$$

Par minimisation de l'équation (V.6) permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS), le volume $V(P, T)$ et le potentiel chimique de la phase correspondante ($G^*(V, P, T)$) ^[11].

Quand l'équilibre est atteint pour un couple donné (P, T), les propriétés thermiques sont aussi calculées à partir des relations thermodynamiques standards. Les grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie interne (U_{vid}), l'entropie (S), chaleur spécifique C_V (à volume constant) et C_P (à pression constante) sont calculées dans le modèle quasi-harmonique par les équations suivantes ^[5] :

$$U_{vid} = nK_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D \frac{\theta}{T} \right] \quad (V.7)$$

$$S = nK_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (V.8)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (V.9)$$

$$C_P = C_V (1 - \alpha \gamma T) \quad (V.10)$$

Le paramètre de Grüneisen (γ) ne dépend que du volume ; cependant la dérivation doit se faire pour chaque volume d'équilibre à chaque température et pression. Il est calculé suivant la relation :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (V.11)$$

Le coefficient de dilatation (α) est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (V.12)$$

Avec B_T le module de compressibilité thermique.

Parler maintenant des propriétés thermodynamiques obtenues pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ dans l'étape suivante.

V.3. Volume de la cellule unitaire sous l'effet de pression et température (V)

La figure V.1 présente la variation du volume de la cellule unitaire en fonction de la température pour différentes valeurs de pression correspondantes et ceci pour chaque matériau. Nous avons remarqué clairement que tous les volumes des cristaux calculés pour nos composés présentent la même évolution en température pour différentes pressions considérées. De même, nous avons remarqué deux phénomènes antagonistes à cette variation. D'une part et comme montre les quatre graphiques de la figure, le volume de la maille unitaire augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de la température. L'influence de la température sur le volume de la maille élémentaire des $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ est quasi-linéaire, les courbes commencent avec une pente nulle, puis elle augmente assez fortement jusqu'à 600K. Au-dessus de 600K la variation de la température passe à un régime linéaire, d'autre part, le taux de croissance de volume décroît alors que la pression augmente à une température donnée pour tous ces composés. Parler de volume signifie parler de paramètre de réseau, il y a une dilatation de paramètre de réseau, lorsque l'on élève la température d'un cristal. A la température ambiante et pour une pression nulle (300K et 0GPa), les valeurs des volumes sont comme suit ; 893.4152 Bohr³, 848.9499 Bohr³, 922.5355 Bohr³ et 1003.8075 Bohr³ respectivement pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$. Parmi ces matériaux, le composé $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ a le plus grand volume à cause de l'atome de lanthane, qui a le plus grand rayon ionique.

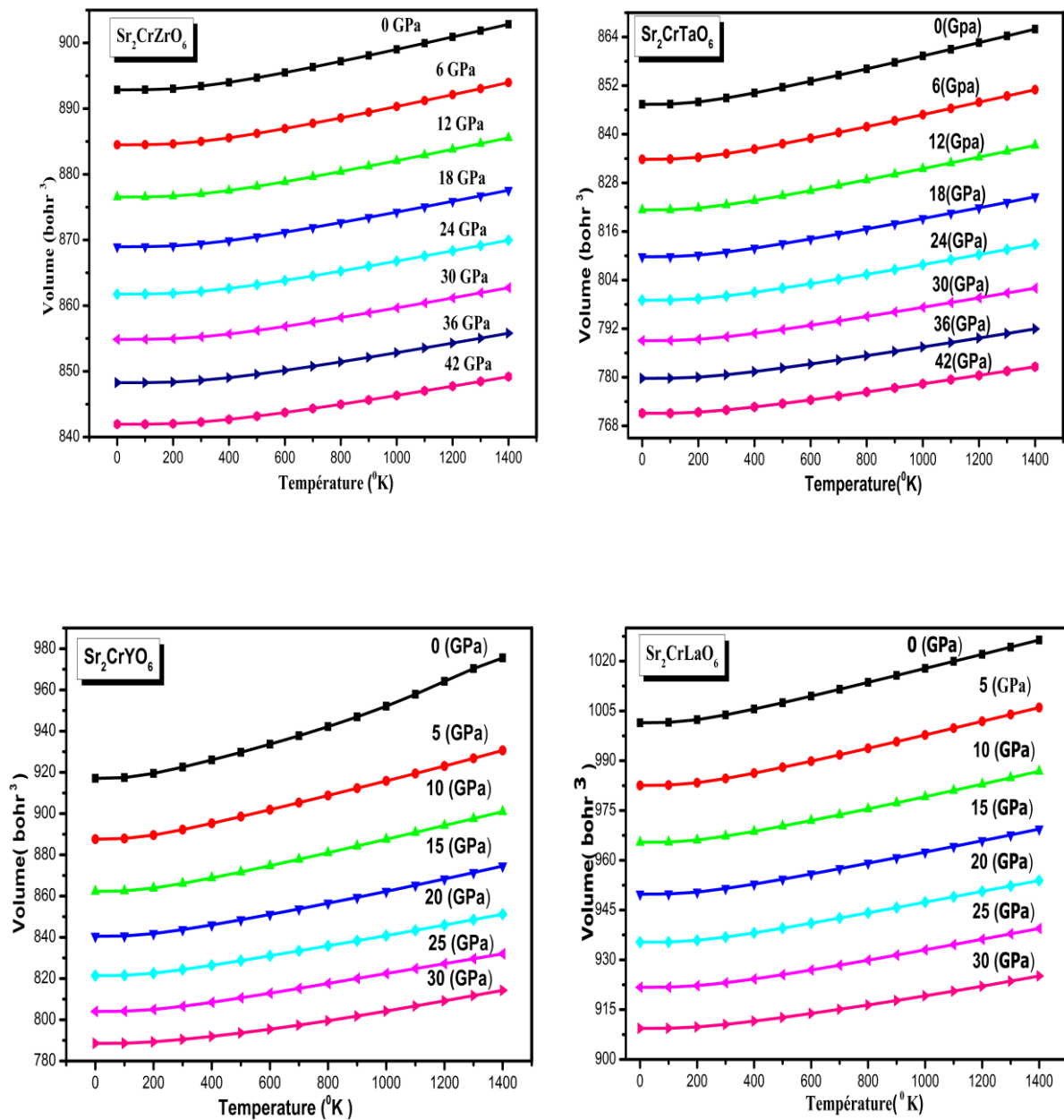


FIGURE V.1 : Variation de volume de la maille unitaire en fonction de la température à différentes pressions pour Sr₂CrB'O₆ (Où B'= Zr, Y, La et Ta) composés double pérovskites.

V.4. Module de compressibilité (B_S)

Le Module de compressibilité (B_S) est la constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau isotrope soumis à une compression isostatique. Sur la figure V.2, nous avons schématisé les datas de module de compressibilité B_S en fonction de la température à différentes pressions. A partir des graphiques de cette figure, nous voyons que le module de masse diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée et augmente avec la pression à une température donnée. Pratiquement, pour tous nos composés, le module de compressibilité reste presque constant quand $T < 200^0\text{K}$. Au-dessus de cette température, le module de compressibilité décroît linéairement. En particulier, la décroissance du module de compressibilité avec l'augmentation de la température s'explique par l'accroissement du volume de la maille élémentaire de ces composée étudiés, résultant de l'augmentation de la température. La proportionnalité inverse entre le module de compressibilité B_S et le volume V est vérifiée toujours i.e. $B \propto V^{-1}$ et ainsi $B \propto T^{-1}$, ce qui en bon accord avec nos résultats obtenus pour tous nos matériaux étudiés, i.e. la compressibilité diminue avec l'augmentation de la température. D'un autre côté, il peut être remarqué une diminution du taux de décroissance du module de compressibilité en fonction de la température quand la pression augmente, cela signifie que l'effet de la pression sur ce paramètre est plus important comparé à celui de la température.

Les valeurs du module de compressibilité pour chaque composé à température ambiante (300^0K) et pression nul (0 GPa) sont comme suit : 620.273 GPa, 357.898 GPa, 139.163GPa et 250.425GPa respectivement pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$. Les résultats obtenus pour ce paramètre indiquent que ces composés sont résistants et non déformés.

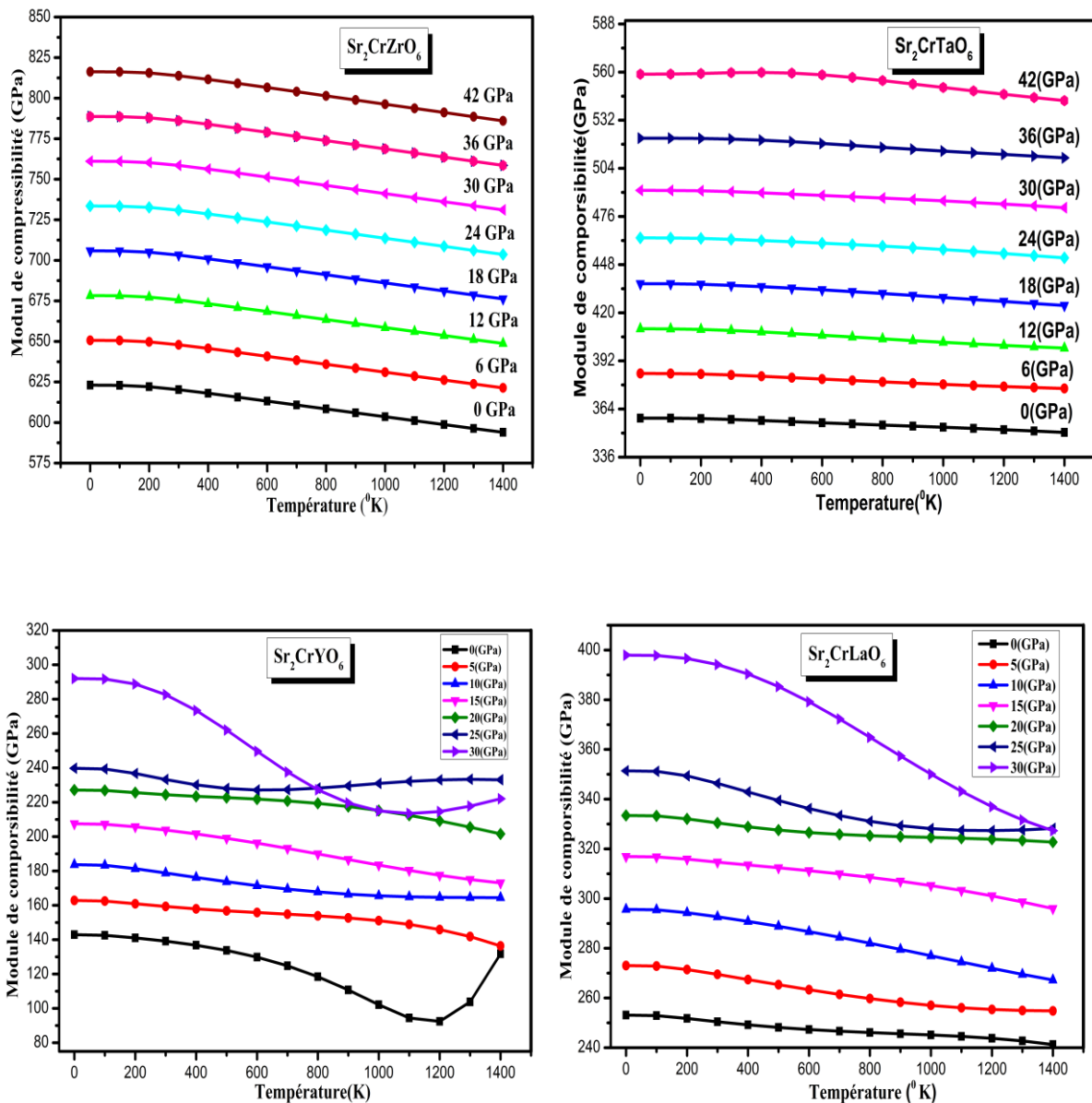


FIGURE V.2 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $B' = \text{Zr}, \text{Y}, \text{La}$ et Ta) composés double pérovskites.

V.5. Température de Debye (θ_D)

Les propriétés physiques des solides tels que les constantes élastiques, la chaleur spécifique et la température de fusion sont en corrélation avec la température de Debye. La figure V.3 montre la variation de la température de Debye par rapport à la température à différentes pressions. Il peut être remarqué clairement que la température de Debye est presque constante de 0 à 200 K pour les différentes valeurs de pression, et elle diminue linéairement avec l'augmentation de la température à partir de $T > 200$ K, mais quand la pression change vers le haut, nous avons noté que la température de Debye augmente. i.e. la température de Debye décroît plus rapidement en température à basse pression qu'à haute pression.

À la pression nulle (0 GPa) et à la température ambiante (300 K), les valeurs de température de Debye obtenues pour chaque matériau sont d'environ 1174.29 K, 797.92 K, 555.2 K et 719.61 K pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ respectivement. Ces valeurs indiquent que ces composés sont très rigides et résistants à la température. Mais, si nous comparons ces matériaux entre eux, nous trouverons que $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ est le matériau le plus dur, cette rigidité est causée par la liaison covalente prédominante entre les atomes composés de ce matériau. Par contre le composé Sr_2CrYO_6 est le plus fragile parmi nos quatre matériaux étudiés.

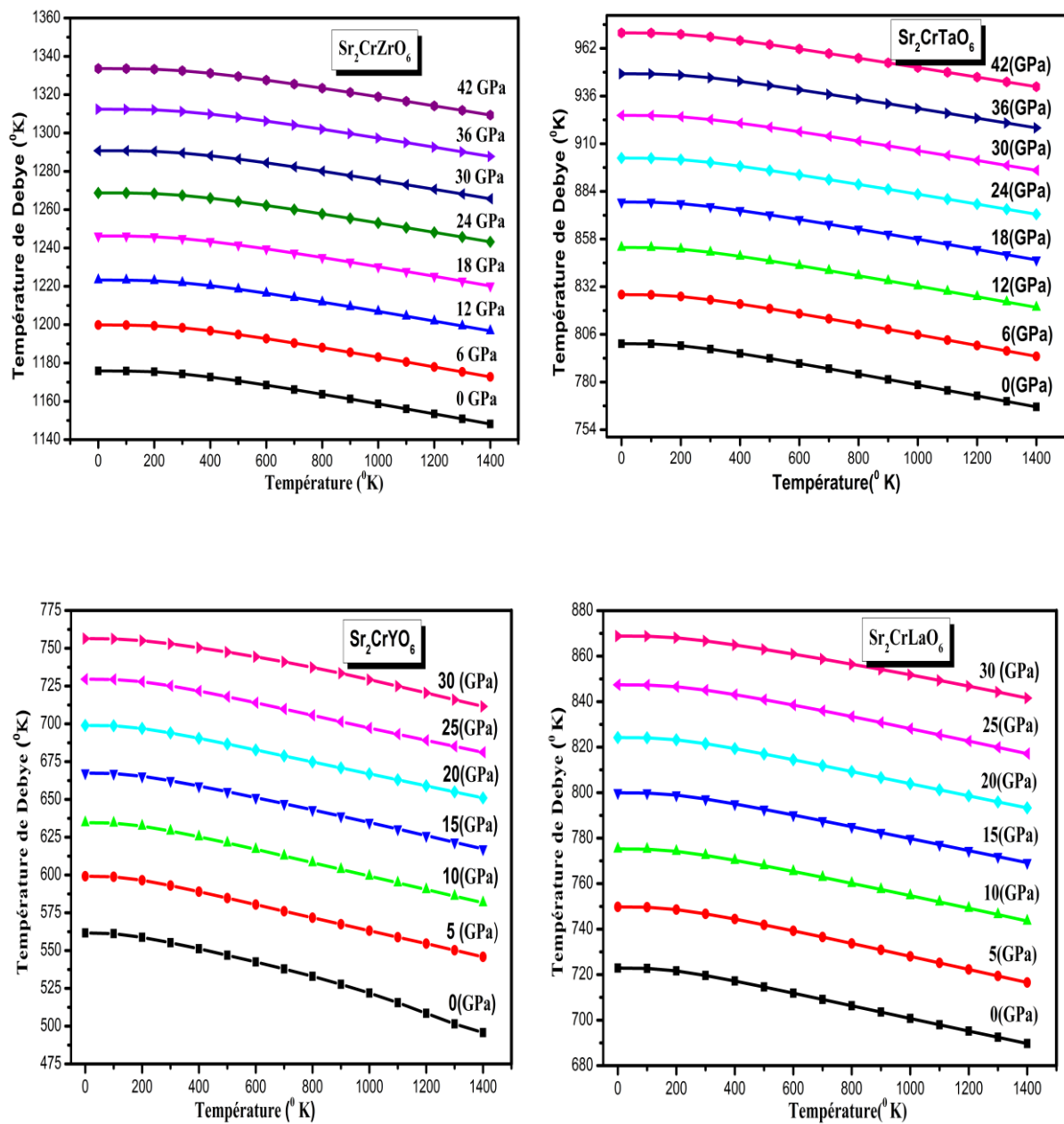


FIGURE V.3 : Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $\text{B}' = \text{Zr}, \text{Y}, \text{La}$ et Ta) composés double pérovskites.

V.6. La Capacité Calorifique à volume constante (C_V)

L'étude de la capacité calorifique des cristaux est un sujet récurrent de la physique de la matière condensée [11.12]. La capacité calorifique à volume constante (C_V) est une grandeur fondamentale, elle représente la variation de l'énergie d'excitation thermique associée aux vibrations du réseau. La variation de la capacité calorifique à volume constant C_V en fonction de la température à différentes pressions est schématisée sur la figure V.4. On remarque clairement que la variation de cette grandeur affiche le même comportement sous différentes pressions et températures pour les quatre composés. De même, ces composés étudiés présentent des chaleurs spécifiques globalement voisines à haute température et elles tendent toutes à la limite classique de Dulong-Petit [13]. Deux cas limites bien connus sont correctement prédits par la théorie du continuum élastique standard [12], en d'autres termes, la capacité calorifique des systèmes étudiés, révèle deux comportements différents en fonction de la température dans la gamme considérée.

A basses températures, la capacité calorifique C_V se manifeste de plus en plus clairement dans le sens de l'augmentation, i.e. elle varie proportionnellement à T^3 [13], ce dernier est déterminé par l'excitation thermique des modes acoustiques à grandes longueurs d'onde. Cependant, à haute température, la capacité calorifique à volume constant augmente lentement et tend vers la limite de Dulong-Petit, ce qui est commun pour tous les solides, Sa valeur approchée est de $241.243 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $245.119 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $247.877 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $246.433 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ respectivement. Cette stabilité de C_V à haute température s'explique par l'impossibilité d'accroître l'énergie des phonons, celle-ci reste constante et égale au produit $K_B * \theta_D$, seul le nombre de phonons augmente proportionnellement à la température. Généralement, les résultats obtenus pour le C_V prouvent que nos composés sont de très bons matériaux pour le stockage de la chaleur.

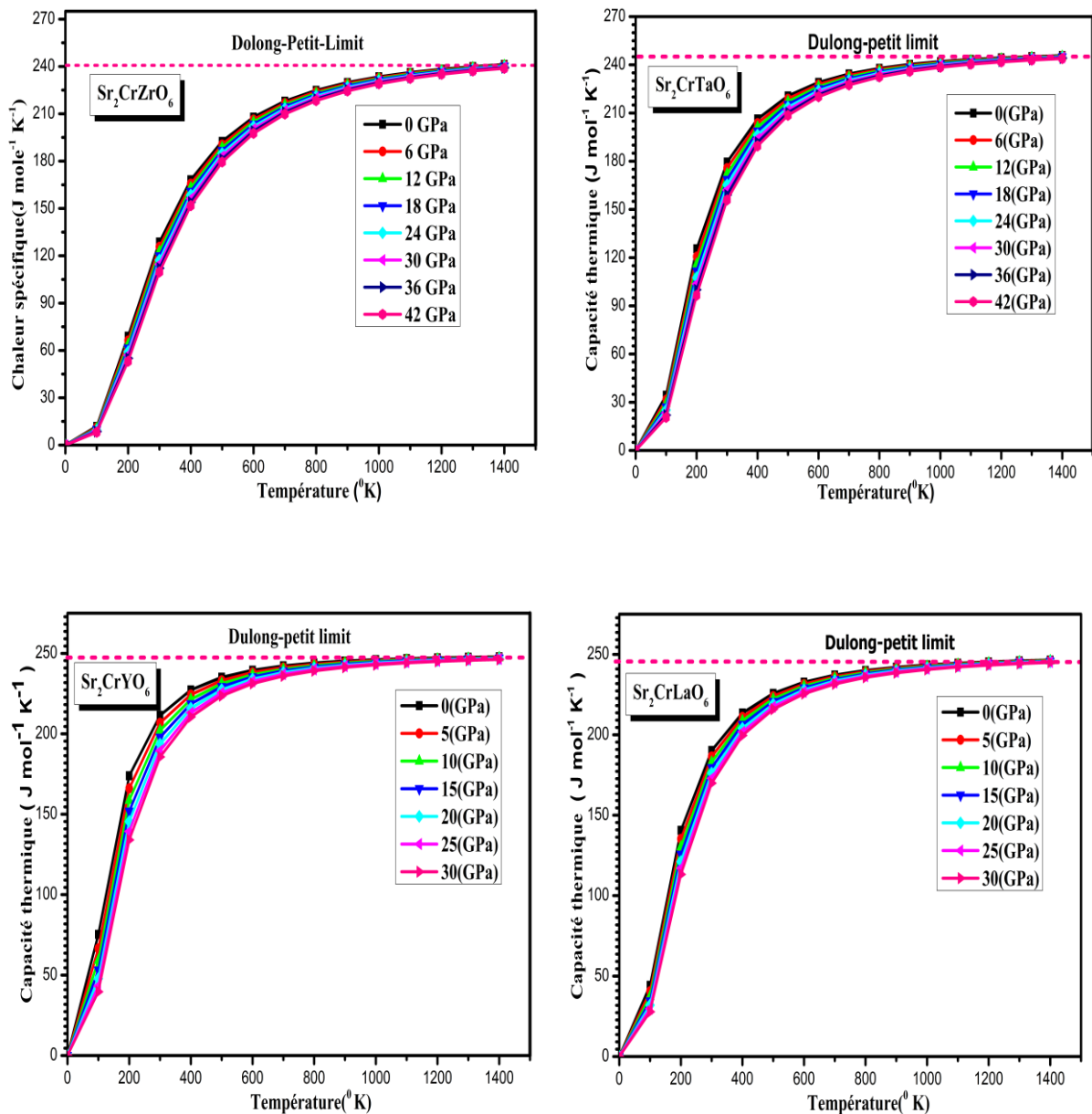


FIGURE V.4 : Variation de la capacité calorifique à volume constant en fonctions de la température à différentes pressions de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $B' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) composés double pérovskites.

V.7. L'entropie (S)

L'entropie est une propriété physique notée S , elle est liée aux notions d'ordre et de désordre. Compte tenu de sa spécificité thermodynamique, l'entropie fournit également des informations utiles pour spécifier l'état physique exact d'un système. Les recherches actuelles ont démontré que l'entropie du réseau se comporte avec une forte pression et une dépendance à la température, ce qui est cohérent avec les résultats que nous avons obtenus pour tous nos matériaux étudiés.

La variation de l'entropie S en fonction de la température pour différentes pressions comme illustré sur la Figure V.5. On remarque clairement qu'à pressions fixes P , l'entropie S augmente de façon monotone avec la température T . par contre, elle diminue avec l'augmentation de la pression à température fixe. A température ambiante (300 K) et pression nulle (0 GPa), la valeur de S pour nos composés, sont comme suit : 67.805 J/mol K, 127.882 J/mol K, 199.177 J/mol K et 146.923 J/mol K respectivement pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$. Les résultats obtenus pour ce paramètre indiquent que ces composés sont hautement ordonnés.

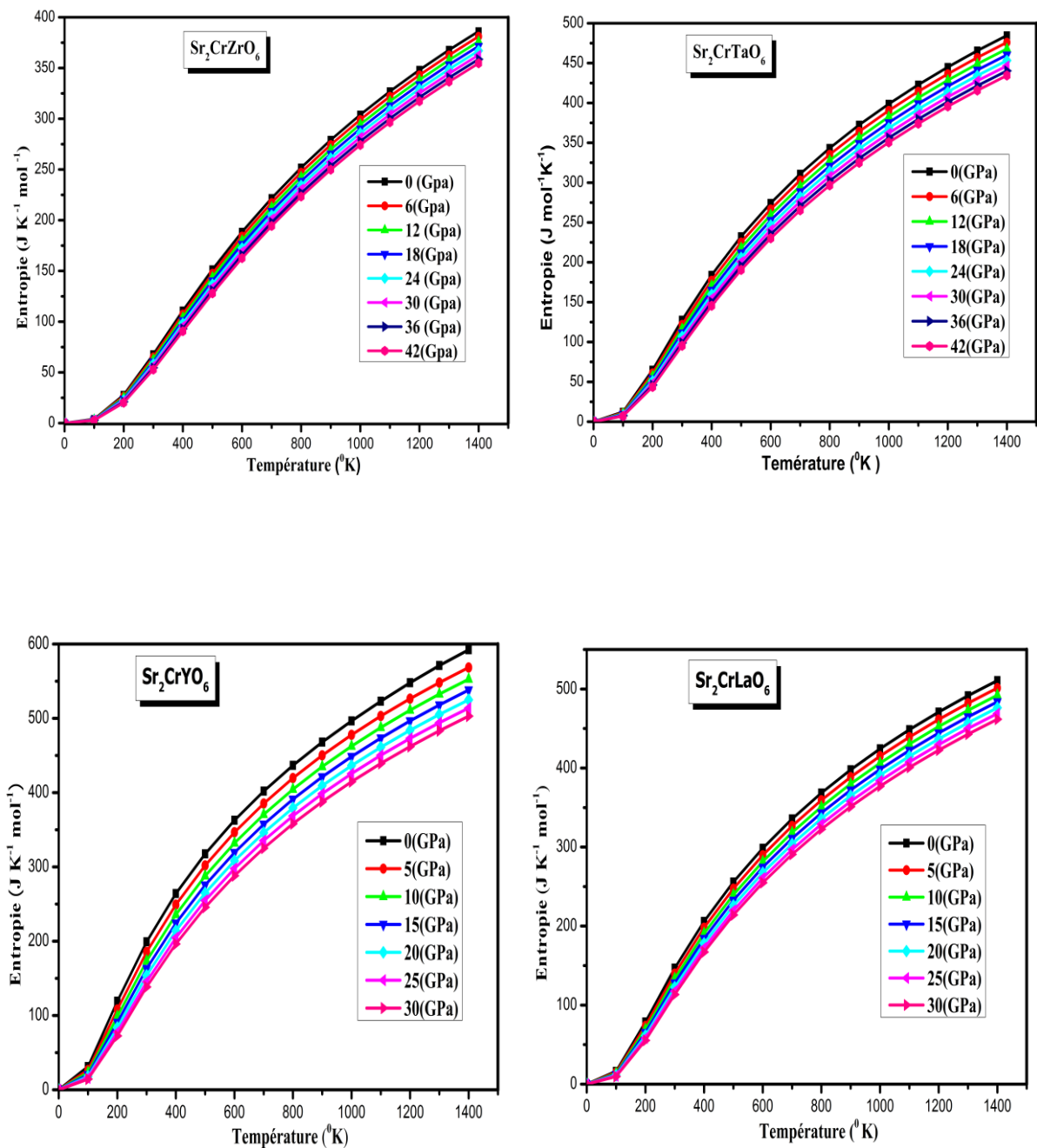


FIGURE V.5 : Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $B' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) composés double pérovskites.

V.8. Coefficient de Dilatation Thermique (α)

Sous l'influence de la température, l'augmentation des dimensions d'un matériau par unité de longueur est appelée le coefficient de dilatation thermique du matériau. Il s'agit d'une propriété physique importante des matériaux. La dilatation thermique dépend des effets anharmoniques, et à partir de là, le modèle de Debye qui traite les vibrations du réseau de manière harmonique est inadéquat pour calculer ce coefficient, l'introduction de l'approximation quasi-harmonique est une obligation.

Le calcul du coefficient de dilatation thermique pour les matériaux suivants : $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ en fonction de la température et de la pression est mis en évidence par le tracé des courbes correspondantes (figure V.6). Dans le modèle de Debye, le coefficient de dilatation thermique et la chaleur spécifique varient de la même manière. Le coefficient de dilatation thermique s'annule à $T = 0 \text{ } ^\circ\text{K}$ et augmente rapidement du fait de sa proportionnalité à la température ($\alpha \sim T^3$) jusqu'à tendre vers une valeur de saturation. Pour les composés $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, le coefficient de dilatation thermique croît rapidement dans l'intervalle de température compris entre $T > 0$ et $T = 700 \text{ } ^\circ\text{K}$. Néanmoins, pour les composés Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ il augmente fortement dans un intervalle de température compris entre $T > 0$ et $T = 500 \text{ } ^\circ\text{K}$. Lorsque la température dépasse $700 \text{ } ^\circ\text{K}$ ($T > 700 \text{ } ^\circ\text{K}$) pour les matériaux $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ et $500 \text{ } ^\circ\text{K}$ ($T > 500 \text{ } ^\circ\text{K}$) pour les matériaux Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$, l'augmentation du coefficient de dilatation thermique devient modérée et où il augmente de façon proportionnelle avec des températures plus élevées. De surcroît, on remarque clairement que la valeur de (α) à haute température diminue fortement (elle est d'ordre 10^{-5}). Cependant, on constate que l'augmentation du coefficient de dilatation thermique avec la température devient moindre à mesure que la pression augmente. Ce qui signifie que la dépendance en température du coefficient de dilatation thermique est très faible à haute température et à haute pression.

La valeur de α à 0 GPa et à température ambiante est d'environ $0.737 \cdot 10^{-5} \text{ } \text{K}^{-1}$, $1.358 \cdot 10^{-5} \text{ } \text{K}^{-1}$, $4.67 \cdot 10^{-5} \text{ } \text{K}^{-1}$ et $2.043 \cdot 10^{-5} \text{ } \text{K}^{-1}$ pour $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ respectivement.

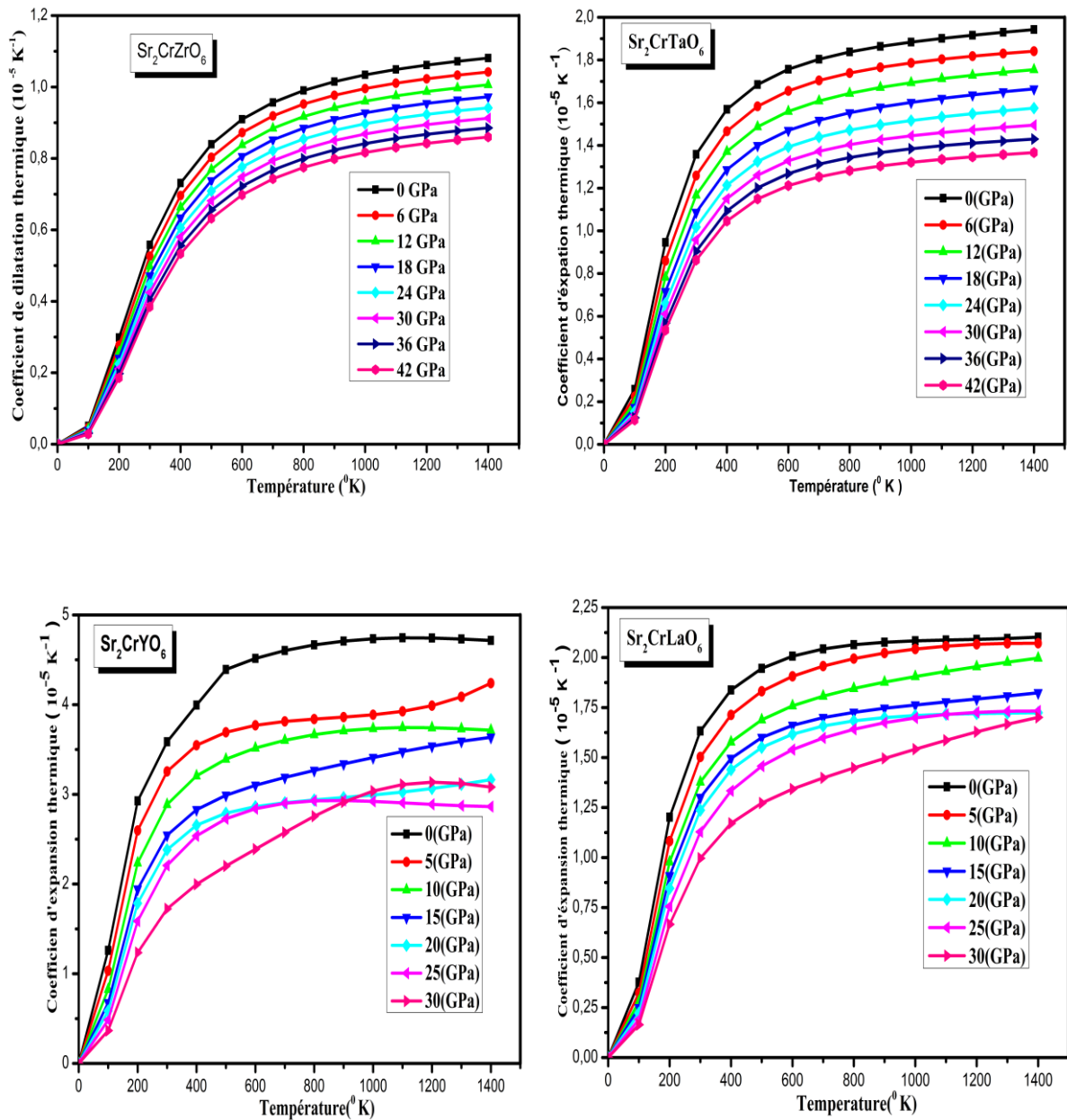


FIGURE V.6 : Variation du coefficient dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions de $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $B' = \text{Zr, Y, La et Ta}$) composés double pérovskites.

V.9. Conclusion

Au cours du présent chapitre, nous avons présenté une étude de prédiction sur l'influence des paramètres externes comme la température et la pression sur des composés d'oxydes double pérovskites à base de strontium et chrome $Sr_2CrB'O_6$ (Avec $B'= Zr, Y, La$ et Ta), utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique tel qu'il est implémenté dans le code GIBBS.

Les résultats obtenus tels que la température de Debye et l'entropie nous indiquent que ces matériaux sont très rigides, indéformables et sont hautement ordonnés, Les résultats obtenus également pour la capacité calorifique, prouvent que ces composées sont des bon matériaux pour le stockage de la chaleur.

Références Bibliographiques

- [1] Abdessamad SEKKAL, Thèse de doctorat « *Etude ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques à base de terre rare* », université de Telemcen, 26/06/2014.
- [2] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, Physica B 403 (2008) 2851–2855.
- [3] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57–72.
- [4] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, Journal of Molecular Structure (Theochem) 368 (1996) 245.
- [5] M. A. Blanco, PhD Thesis «*The Quantum Theory of Atoms in Molecules*», Universidad de Oviedo, 1997.
- [6] Rachida Terki, thèse de de doctorat «*Simulation du comportement des barrières thermiques déposées par projection thermique* », Université de Technologie de Belfort-Montbéliard école Doctorale Sciences pour l'Ingénieur Microtechnique, 2005.
- [7] M.A. Blanco, A.M. Pendàs, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. Theochem. 368 (1996) 245–255.
- [8] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A.M. Pendàs, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [9] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Marin Pendàs, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595–1601.
- [10] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, Physica B 403 (2008) 2851–2855.
- [11] A. Einstein, Ann. Phys. 22 (1907) 180–190.
- [12] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 789–839.
- [13] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395–413.



CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale et Perspectives

Les travaux de recherche réalisés dans cette présente thèse sont consacrés à l'étude des matériaux double pérovskites cubique de la stœchiométrie $A_2BB'O_6$ à base de strontium (Sr) et de chrome (Cr) telle que Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 , Sr_2CrLaO_6 et Sr_2CrTaO_6 . En utilisant la méthode de premier principe « *ab-initio* », basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le terme de potentiel d'échange et de corrélation était traité par trois approximations: l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, l'approximation GGA+U et l'approche de Tran et Blaha (mBJ).

Ce travail revêt un caractère original car il étudie des composés qui n'ont jamais été traités auparavant théoriquement comme le matériau Sr_2CrTaO_6 . Concernent les composés Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 et Sr_2CrLaO_6 , notre choix s'est basé sur l'insuffisance des travaux théoriques sur ces éléments. En effet, à notre connaissance, il n'y a aucun calcul *ab initio* sur les propriétés optiques et thermodynamiques de ces composés sélectionnés. Nous avons étudié les propriétés physiques principales telles que les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques comme première partie. En ce qui concerne la deuxième partie, nous avons utilisé l'approximation quasi-harmonique de Debye via le programme GIBBS pour faire une étude de prédiction sur l'influence des paramètres externes comme la température et la pression sur ces composés d'oxydes double pérovskites. Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit :

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales et à la phase magnétique la plus stable de chaque composé. Nous avons trouvé que Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 et Sr_2CrLaO_6 sont stable à la phase ferromagnétique, alors le composé Sr_2CrTaO_6 a une énergie minimale à la phase ferrimagnétique. Le moment magnétique total de chaque composé est dû principalement au moment magnétique du chrome avec une très légère contribution du strontium et de la région interstitielle. La valeur négative du moment magnétique de l'oxygène dans les composés Sr_2CrZrO_6 , Sr_2CrYO_6 et Sr_2CrLaO_6 réduit le moment magnétique total et nous informe qu'il est aligné antiparallèlement au chrome. Par contre, pour le composé Sr_2CrTaO_6 , le moment

magnétique de tous les atomes sont parallèles, par conséquent il possède le plus grand moment magnétique total en comparaison avec les autres composés. Il est à noter que nos résultats structurels tels que les paramètres de maille optimisés, le module de compressibilité et son dérivé sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux disponibles et d'autres théoriques réalisés par le code VASP.

Pour les propriétés électroniques, nous avons calculé la structure de bande et la densité d'états. Les résultats obtenus montrent que tous nos composés possèdent un caractère demi-métallique, avec une valeur entière du moment magnétique totale, ce qui confirme le caractère semi-métallique de ces composés. De plus, les composés $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ ont un gap d'énergie direct et le composé $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ a un gap d'énergie indirect avec une polarisation $P = 100\%$ des spins-minoritaires au niveau de Fermi pour tous nos composés. Il faut signaler aussi que les liaisons dans les doubles pérovskites $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$ se caractérisent par une mixture covalente-ionique, avec la prédominance de la liaison covalente.

Concernant les propriétés optiques, nos prédictions obtenues pour la fonction diélectrique, l'absorption, la réflectivité et la conductivité optique indiquent que ces oxydes doubles pérovskites ont des potentiels d'applications technologiques telles que les capteurs en optoélectronique et la fabrication des composants optiques contrôlant l'état de polarisation de la lumière. Aussi pour les applications potentielles de la conversion d'énergie solaire.

À la fin de ce travail, nous avons présenté une étude de prédiction sur l'influence des paramètres externes comme la température et la pression sur des composés d'oxydes double pérovskites à base de strontium et chrome tel que $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$, Sr_2CrYO_6 , $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ et $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$. Les résultats obtenus concernant la température de Debye et l'entropie nous indiquent que ces matériaux sont très rigides, indéformables et sont hautement ordonnés. Les résultats obtenus également pour la capacité calorifique, montrent que ces composées sont de bons matériaux pour le stockage de la chaleur.

En se basant sur les résultats obtenus, on peut dire que ces composés sont valables pour les applications en optoélectronique, peuvent être utilisés aussi comme des dispositifs photovoltaïques, des matériaux d'électrode, des diodes électroluminescentes, des écrans plats et des capteurs de gaz,

des téléphones intelligents, des guides d'ondes, des fréquences laser, des cellules de mémoire de haute capacité ...etc.

Les perspectives de ce travail sont multiples et variées :

- On envisage d'employer le code **Boltz-TraP** pour étudier les propriétés thermoélectrique de ces composés.
- On va étudier aussi la dispersion des phonons afin de voir le signe des fréquences et en déduire par la suite le domaine de stabilité d'oxydes double pérovskites à base de strontium et chrome $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ (Où $\text{B}' = \text{Zr, Y, La et Ta}$).
- On va doper également ces composés par des éléments de terres rares afin d'améliorer le moment magnétique total pour des applications à haute-technologies.
- Et finalement, on va dissocier l'élément A_2 dans la structure de la stœchiométrie $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, qui devient $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$ comme SrLaNiOsO_6 , BaLaNiOsO_6 et LaRNiMnO_6 (Avec $\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm}$), qui ont été étudiés empiriquement.

Productions Scientifiques

PUBLICATIONS INTERNATIONALES

- **The effect of transition metal on optoelectronic properties of double perovskite $\text{Sr}_2\text{CrZrO}_6$.**

S. HAID, B. BOUADJEMI, A. ABBAD, W. BENSTAALI, S. BENTATA.

Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials, Vol. 9, No. 2, April - June 2017 p. 85 – 94.

- **Magnetic, Optoelectronic, and Thermodynamic Properties of Sr_2CrXO_6 (X = La and Y): Half-Metallic and Ferromagnetic Behavior.**

Slimane HAID. Bouabdellah BOUADJEMI. Samir BENTATA. Tayeb LANTRI. Ali CORUH. Ali ZITOUNI. Bachir BOUHAFS. Zoubir AZIZ.
Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.

<https://doi.org/10.1007/s10948-018-4643-6>

- **Structural, electronic and optical properties of cubic fluoroelpasolite Cs_2NaYF_6 by density functional theory.**

M. Houari, B. Bouadjemi, A. Abbad, W. Benstaali, **S. Haid**, T. Lantri, A. Zitouni, S. Bentata, B. Bouhafs, Z. Aziz.

Chinese Journal of Physics. [https:// DOI: 10.1016/j.cjph.2018.05.004](https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.05.004).

Rattling Heusler Semiconductors Thermoelectric Properties: First-principles prediction.

M. Matougui, B. Bouadjemi, M. Houari, **S. Haid**, T. Lantri, A. Zitouni, S. Bentata, B. Bouhafs, and Z. Aziz. *Chinese Journal of Physics* (2018),

doi: https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.11.015

COMMUNICATIONS INTERNATIONALS

- The effect on transition metal on optoelectronic properties of double perovskite materials, **HAID Slimane**, B.Bouadjemi and S.Bentata. *1st International Workshop on Multifunctional Materials (IW2M-2017), October 10-12.2017, Mostaganem, Algeria.*
- Electronic, Structural and Optical properties of full-Heusler alloys Cs₂CrGe, S.CHERID, S.Bentata, R. Djaleti and **S.HAID**. *1st International Workshop on Multifunctional Materials (IW2M-2017), October 10-12.2017, Mostaganem, Algeria.*
- Investigation structure, electronic and thermodynamic properties of double perovskite compounds, **HAID Slimane**. *Third International Workshop on thermodynamics of Metallic Alloys (WITAM 2017), November 28-30. 2017, Batana, Algeria.*
- Optoelectronic and structural properties of ordered double perovskite from first-principal calculations. **HAID Slimane**, M.Haouri, B.Bouadjemi and S.BENTAT. *The International Conference Optic and Photonics Algeria-OPAL'2018, May 5-7 2018, Oran-Algeria.*
- Magnetic and electronic properties of CFC ordered double perovskite half-metallic behavior, ferromagnetic coupling predicted by first-principle calculations. **S. Haid**, M.Houari, B.Bouadjemi and S.Bentata. *Second International Workshop on Magnetic Materials & Nanomaterials (MMN-2018), October 01-04 2018, Boumerdes – Algeria.*
- Magnetic and electronic properties of full-Heusler Cs₂CrGe, S.CHARID, **S.HAID**, S.BENTATA, F.BENDAHMA, A.ZITINI, R.DJELTI, S.BENOSMANE and O.AKEL. *Second International Workshop on Magnetic Materials & Nanomaterials (MMN-2018), October 01-04 2018, Boumerdes – Algeria.*

*Magnetic, Optoelectronic, and
Thermodynamic Properties of Sr_2CrXO_6
(X = La and Y): Half-Metallic and
Ferromagnetic Behavior*

**Slimane Haid, Bouabdellah Bouadjemi,
Samir Bentata, Tayeb Lantri, Ali Çoruh,
Ali Zitouni, Bachir Bouhafs & Zoubir
Aziz**

**Journal of Superconductivity and
Novel Magnetism**
Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939

J Supercond Nov Magn
DOI 10.1007/s10948-018-4643-6



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Magnetic, Optoelectronic, and Thermodynamic Properties of Sr_2CrXO_6 ($X = \text{La}$ and Y): Half-Metallic and Ferromagnetic Behavior

Slimane Haid¹ · Bouabdellah Bouadjemi¹ · Samir Bentata¹  · Tayeb Lantri¹ · Ali Çoruh² · Ali Zitouni¹ · Bachir Bouhafs³ · Zoubir Aziz¹

Received: 25 December 2017 / Accepted: 9 March 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

The effects of spin polarization on the structure, magnetic, and optoelectronic properties of Cr-based series of double perovskites Sr_2CrXO_6 ($X = \text{La}$ and Y) have been studied by using the full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW), based on the density functional theory (DFT) as implemented in the Wien2k code, within the generalized gradient approximation (GGA), GGA + U , and GGA plus Trans-Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) as the exchange correlation. Our results show a similar half-metallic ferromagnetic ground state for both materials. From the electronic properties, it is found that Sr_2CrYO_6 has a direct band gap at (Γ - Γ) direction and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ has an indirect band gap at (Γ - W) direction. Furthermore, we have computed the optic and thermodynamic properties which are investigated for the first time. Consequently, the magnetic, optoelectronic, and thermodynamic properties show these compounds are promising for high technological applications, namely spintronic materials.

Keywords Double perovskite · FP-LAPW · Ferromagnetic · Optoelectronic properties · Spintronic

1 Introduction

Materials which have magnetic properties are very important in building novel generation of spintronics [1, 2], since these compounds are used in a diverse range of applications such as creation and distribution of electricity, where they have big importance in appliances which use that electricity. Whereas, the home entertainment market is not virtually devoid of magnetic materials such as gaming devices, televisions, telephones, computers, and CD players. After the discovery of a higher-temperature magneto-resistance effect of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ in low

magnetic fields by Kobayashi et al. [11] in 1998, double perovskites with a general formula $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ have received great interest from researchers, because of their interesting structural, physical, and magneto-electric characteristics [3–7]. Most experimental and theoretical studies have been performed on double perovskites such as $\text{Ba}_2\text{FeSbO}_6$ [3], $\text{Sr}_2\text{CrSbO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeSbO}_6$ [8], $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ [9], and $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ [10]. The extraordinary structural, magnetic, and electronic properties of double perovskites show that these materials have the electronic behavior of magnetic semiconductors. They are half-metallic ferro- and ferrimagnetic materials [1, 9, 11, 12]. Recently, the study of magnetic material's half-metallic behavior (HM) has increased due to the guarantee of having some of the following characteristics: quantization of magnetic moment, zero spin susceptibility, and 100% spin polarization at the Fermi level [13–16]. Because of these properties, half-metallic magneto-materials are necessary materials in magneto-electronics or spintronic applications [17–19]. HM materials simultaneously exhibit metallic behavior in one-spin channel and semiconductor behavior in the other spin channel with a clear energy gap [13–15]. The prediction of half-metallicity have been extended to many oxides such as Fe_3O_4 [20], rutile CrO_2 [21], spinel FeCr_2S_4 [22], NiMnSb [23], perovskite

✉ Samir Bentata
bentatas94@gmail.com

¹ Laboratory of Technology and Solid's Properties,
Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis
University of Mostaganem, BP 227, Mostaganem
27000, Algeria

² Faculty of Art and Sciences, Physics Department,
University of Sakarya, Sakarya 54100, Turkey

³ Laboratory of Modelling and Simulation in Materials Science,
Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbes
22000, Algeria

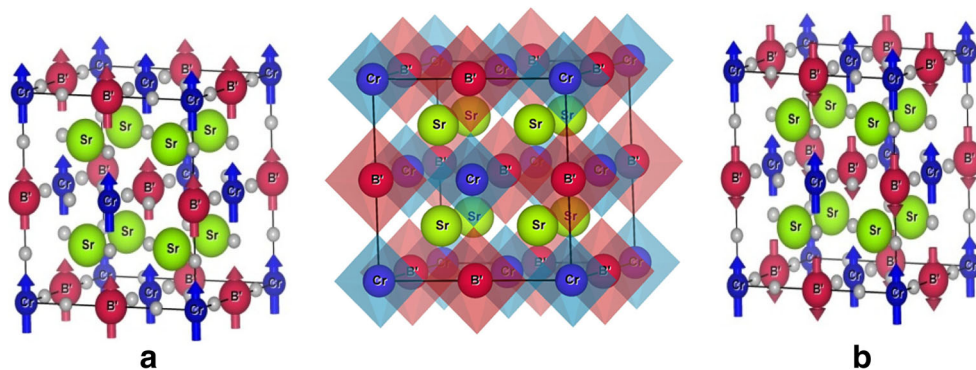
PrMnO₃ [23], and double perovskites Sr₂FeMoO₆ [1, 24–27], Sr₂FeWO₆ [26], Sr₂CoMoO₆ [27], Sr₂MnMoO₆ [28], Sr₂CuOsO₆ [29], and Sr₂VOsO₆ [30].

In order to find more suitable half-metallic ferro/ferromagnetic candidates, double perovskite compounds with the general formula A₂BB'O₆ can be used as a base structure because of the variety of choices which are available for substituting the A-site or B-site elements. Transition metal ions are used as B-site elements because of their diverse electronic configurations in d-orbitals, and the differences in size and valence between the B and B' ions are crucial in controlling the physical properties [16, 31, 32], whereas the A-site elements, alkaline earth, or rare-earth ions, such as Ca, Ba, and Sr, are often used as HMs [16]. Sr- and Cr-based double perovskite series of Sr₂CrB'O₆ has recently been studied [16, 33] like Sr₂CrMoO₆ [27], Sr₂CrReO₆ [34, 35], Sr₂CrWO₆ [25, 36], Sr₂CrOsO₆ [37, 38], Sr₂CrZrO₆ [16], Sr₂CrScO₆, and Sr₂CrMnO₆ [39]. Therefore, through this work, our main goal is to expand the field of scientific research of semimetal materials based on previous results; for this reason, we make the simulation calculations on the following components of Sr₂CrB'O₆ where B' = Y and La. We use generalized gradient approximation (GGA), GGA + *U*, and GGA plus Trans-Blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ-GGA) exchange correlation method. The structural, electronics, magnetic, optoelectronic, and thermodynamic properties of these compounds are calculated by using the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT) as implemented in the Wien2k code.

2 Calculation Method

The total energy calculation, equilibrium structural parameters, and electronic structures of Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ double perovskite materials were carried out using the FP-LAPW based on DFT [40–42] as implemented in the WIEN2K code [43] within the GGA, GGA + *U* as the exchange correlation function, and modified Becke–Johnson (TB-mBJ) method for calculating the electronic

Fig. 1 The crystal structure of double perovskite Sr₂CrB'O₆ (B' = Y and La): **a** ferromagnetic and **b** ferrimagnetic phases



property, by which one can predict the band gap to be closer than the experimental band gap [44]. The unit cell for both compounds is crystallized in the cubic structure space group (225) Fm $\bar{3}$ m, where atomic positions in this unit cell are two Sr atoms at (0.25, 0.25, 0.25) and (0.75, 0.75, 0.75) respectively, Cr at (0, 0, 0), B' at (0.5, 0, 0) and six O atoms at (0.25, 0, 0), (0, 0.25, 0) and (0, 0, 0.25) (see Fig. 1). For non-overlapping, the muffin-tin radii for all the calculations were chosen to be 2.5, 1.86, 2.03, 2.17, and 1.69 atomic units (au) for each of the following Sr, Cr, Y, La, and O atoms, respectively. The maximum angular momentum for the wave function expansion inside the muffin-tin sphere was confined to $l_{\max} = 10$. The number of k-points in the irreducible wedge of the Brillion zone (BZ) is performed for 84 k-points of $12 \times 12 \times 12$ meshes which are equivalent to 2000 k-points in BZ for all configurations studied: the non-spin polarized (NSP), ferromagnetic (FM), ferrimagnetic (FiM), and antiferromagnetic (AFM). In the interstitial region, plane-wave functions were restricted to $R_{\text{mt}}K_{\max} = 7$ where R_{mt} indicates the smallest atomic sphere radius and K_{\max} is the maximum value of the largest *K* vector in the plane-wave expansion. The charge density was Fourier expanded up to $G_{\max} = 12$. The self-consistent calculations are considered to be converged when the total energy of the crystal is converged to 10^{-4} Ry. As for correlation parameters, Coulomb repulsion (*U*) and Hund's rule exchange (*J*) for the strongly correlated Cr(3d) were used, where they are based on theoretical calculations or experimental results and are often based on the experimental results. Whereas, choosing an appropriate *U* in finding new compounds is difficult, in this work, the *U* and *J* values are 4.00 and 0.97 eV respectively, based on the experimental results [45].

3 Results and Discussions

3.1 Structural Properties

In order to obtain the equilibrium structural parameters with ground energy and the stable magnetic configuration of

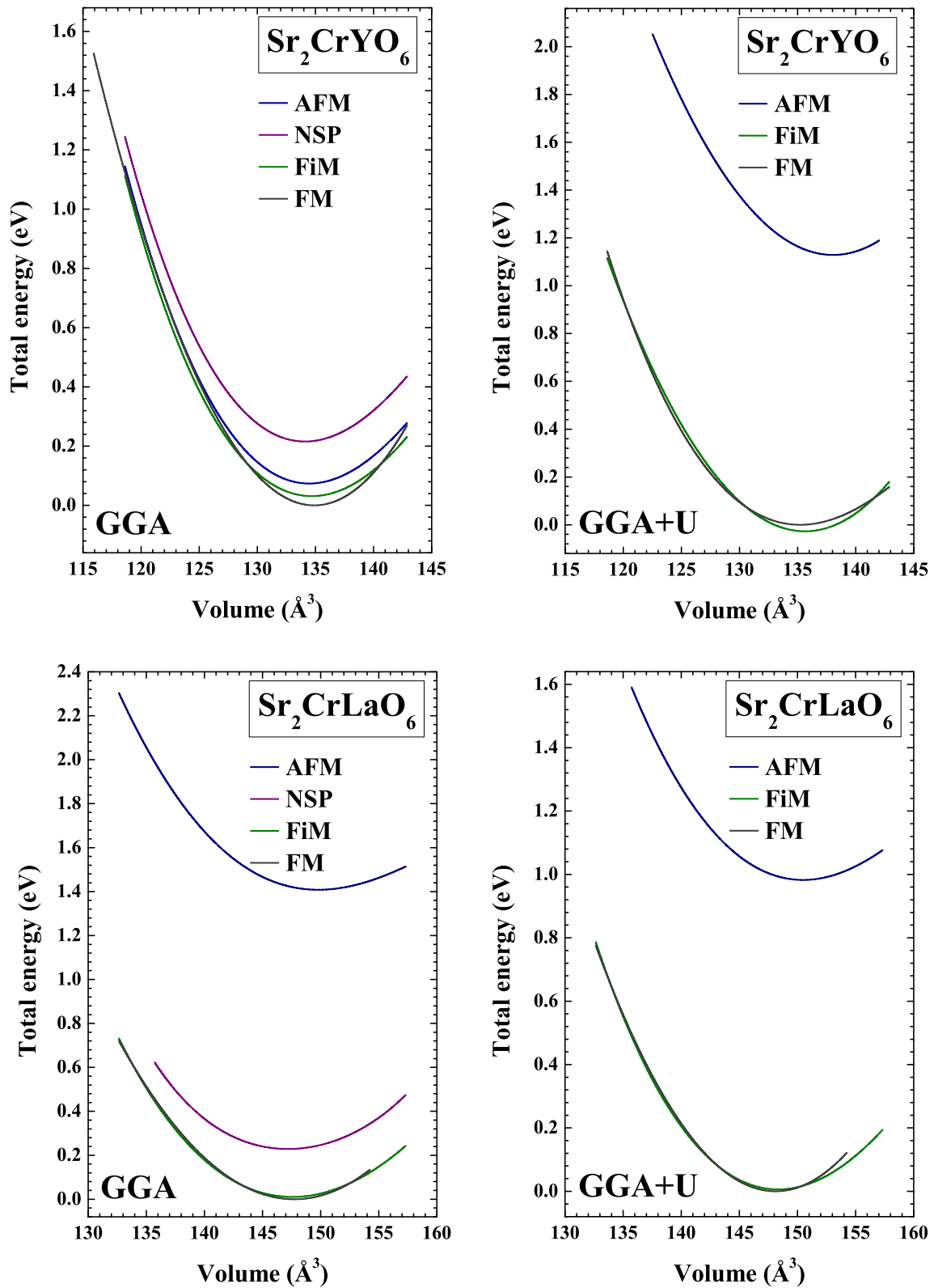


Fig. 2 Calculated total energy (Ry) as a function of volume for the Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ in ferromagnetic (FM), ferrimagnetic (FiM) and antiferromagnetic (AFM) phases using GGA and GGA + U

both cubic double perovskites Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆, we performed the structural optimization by minimizing the total energy as a function of different volumes and fitted to a Murnaghan equation of state [46] (1). Figure 2 shows the plots of our calculated total energy as a function of the change in the volumes of the unit cells for both compounds using the GGA and GGA + *U* approximations fitted by (1).

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

The ground state energies, lattice constant (*a*), bulk moduli (*B*), and its pressure derivative (*B'*) for both materials are evaluated from the optimum volumes of the unit cells. The results obtained for these parameters are listed in Table 1 using both approximations GGA and GGA + *U* and also compared with other theoretical data. Moreover, the crystal structure stability of Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ depends on the ionic radii of cations and anions and also the difference of electro-negativity between the cations and anions. Since the structure is described as a stack of rigid spheres, any deviation of any atoms implies a deformation of the ideal structure. Tolerance factor (*t*) or Goldschmidt factor relationship, where *t* value determines the stability of crystal structure, gives as the following expression:

$$t = \frac{(r_{Sr} + r_O)}{\sqrt{2}(\ll r_{Cr,B'} \gg + r_O)} \tag{2}$$

where the ionic radii in 6-coordinate octahedral arrangements are *r*_{Cr}(Cr⁵⁺) = 0.49 Å, *r*_O (O²⁻) = 1.26 Å, *r*_Y = 0.9 and 0.86 Å for Y³⁺ and La³⁺, respectively, and *r*_{Sr} (Sr²⁺) = 1.44 Å in a 12-coordinate polyhedral system according to Shannon's table of effective ionic radii and experimental data available [47, 48]. The calculated *t* values for Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ are *t* = 0.991 and 0.99, respectively; as the *t* values are found to be *t* ≈ 1, for an ideal cubic double perovskite oxide [49], these values for

our materials were in agreement with the *t* value where it was close to the ideal value. This means that Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ are stabilized in the face-centered cubic (FCC) structure (Fm $\bar{3}$ m; No. 225) which is in rock-salt (Na⁺Cl⁻) structure with ionic bonding (see Fig. 1; Table 1). In addition, configurations of Cr-B' sites have been checked by means of total energy difference calculations to find the ground state different magnetic states. We found by using GGA and GGA + *U* approximations that the FM state phase is the most stable with lowest energy than the FiM and at least the AFM state is the least stable for both compounds. As well, GGA + *U* gives the lowest energy for the FM states than the total energy of the AFM and FiM states, which gives a negative value of the total energy difference between the FM state and the nearest state to it, as follows (see Fig. 2; Table 1):

$$\Delta E = E_{FM} - E_{FiM}. \tag{3}$$

3.2 Electronic Properties

3.2.1 Band Structure

To determine the electronic properties of each material, we need mainly data on band structures. For this reason, in the energy band structure considered in the high symmetry directions of the first Brillouin zone, the Fermi level is horizontally set to 0 eV and the obtained results are calculated through different potentials by using GGA approximation to improve the results obtained by the GGA approximation. We used the correction called GGA + *U* with *U* being an electrostatic repulsion parameter, which is a recently developed modified version by Tran and Blaha of the Becke and Johnson (TB-mBJ), where one can find the band gap in better agreement with the experimental band gap [44]. Thus, we used also the mBJ-GGA approximation to calculate the electronic band structure of Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ cubic structure materials; the results are shown respectively in Figs. 3 and 4 for both spin directions. The spin-up configuration for both materials Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ shows for all approximations used that these materials exhibit a metallic behavior because of the overlapping between the valance band (VB) and conduction band (CB), created by Cr atom in an energy range between -1.0 and 1.0 eV for both materials. While the band structure in the spin-down configuration shows that our materials have a vacuum of a semiconductor between this two bands CB and VB using GGA, GGA + *U*, and mBJ-GGA approximations. For the Sr₂CrYO₆ compound, the maximum of VB and minimum of CB are located at the same spot Γ with different values, so the Sr₂CrYO₆ material has a direct band gap equal to 1.25, 2.05, and 2.46 eV using GGA, GGA + *U*, and

Table 1 Calculated equilibrium lattice parameters *a* (Å), bulk modulus *B* (GPa), its pressure derivative (*B'*), total energy difference ΔE (meV), and tolerance factor (*t*) of the cubic (Fm $\bar{3}$ m) double perovskites Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆, using GGA and GGA + *U*

	Sr ₂ CrYO ₆		Sr ₂ CrLaO ₆	
	GGA	GGA + <i>U</i>	GGA	GGA + <i>U</i>
<i>t</i>	0.9910	–	0.9900	–
<i>a</i> (Å)	8.1371	8.1501	8.3880	8.3970
<i>B'</i>	4.2976	4.8711	4.1577	3.7083
<i>B</i> (GPa)	143.3367	136.1348	127.4767	130.7351
ΔE (eV)	-29.10 ⁻⁴	-84.10 ⁻⁴	-6.710 ⁻⁵	-3.610 ⁻⁴

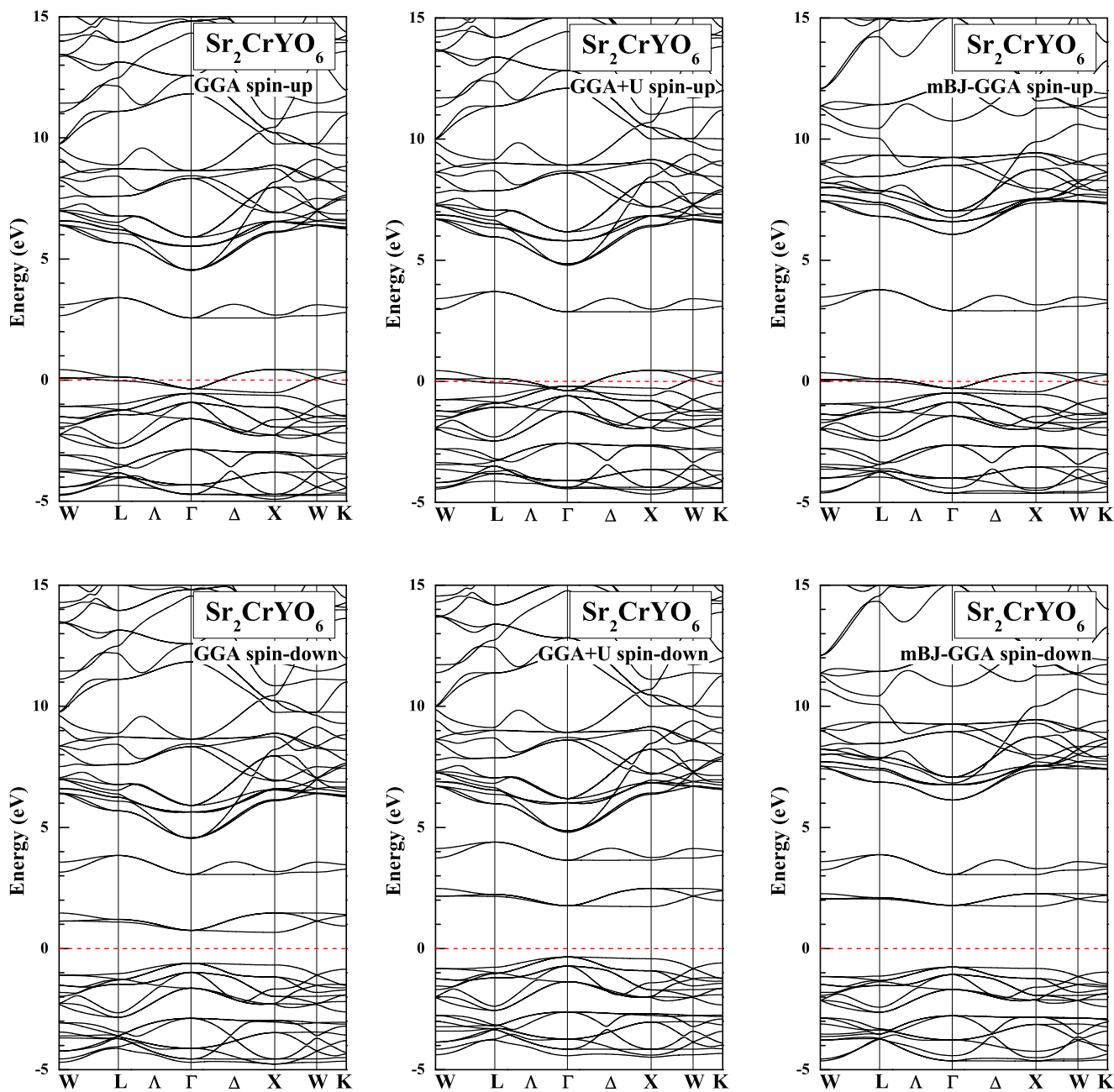


Fig. 3 Spin-up and spin-down band structures of $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ using GGA, GGA + U , and mBJ-GGA. The Fermi level is indicated by the horizontal line at zero energy

mBJ-GGA approximations, respectively; on the other hand, all approaches exhibit an indirect gap energy for $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ compound, where the valence band maximum (VBM) is located at W point and the conduction band minimum (CBM) is located at the Γ point, with different values of 1.4, 2.24, and 2.42 eV for GGA, GGA + U , and mBJ-GGA approximations, respectively. We agree with the obtained values given by Liu et al. [16], which are 1.225 and 1.319 eV using GGA approximation for respectively Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$. As a result, the Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ have

a half-metallic character. Unfortunately, no experimental data is available for this system to compare. We hope that these results will encourage further experimental research of these materials for various chemical and physical applications.

3.2.2 Density of States

In order to visualize the electronic origin of band structure, the contribution of different electron states and analyze the bonding properties of our materials, the results of

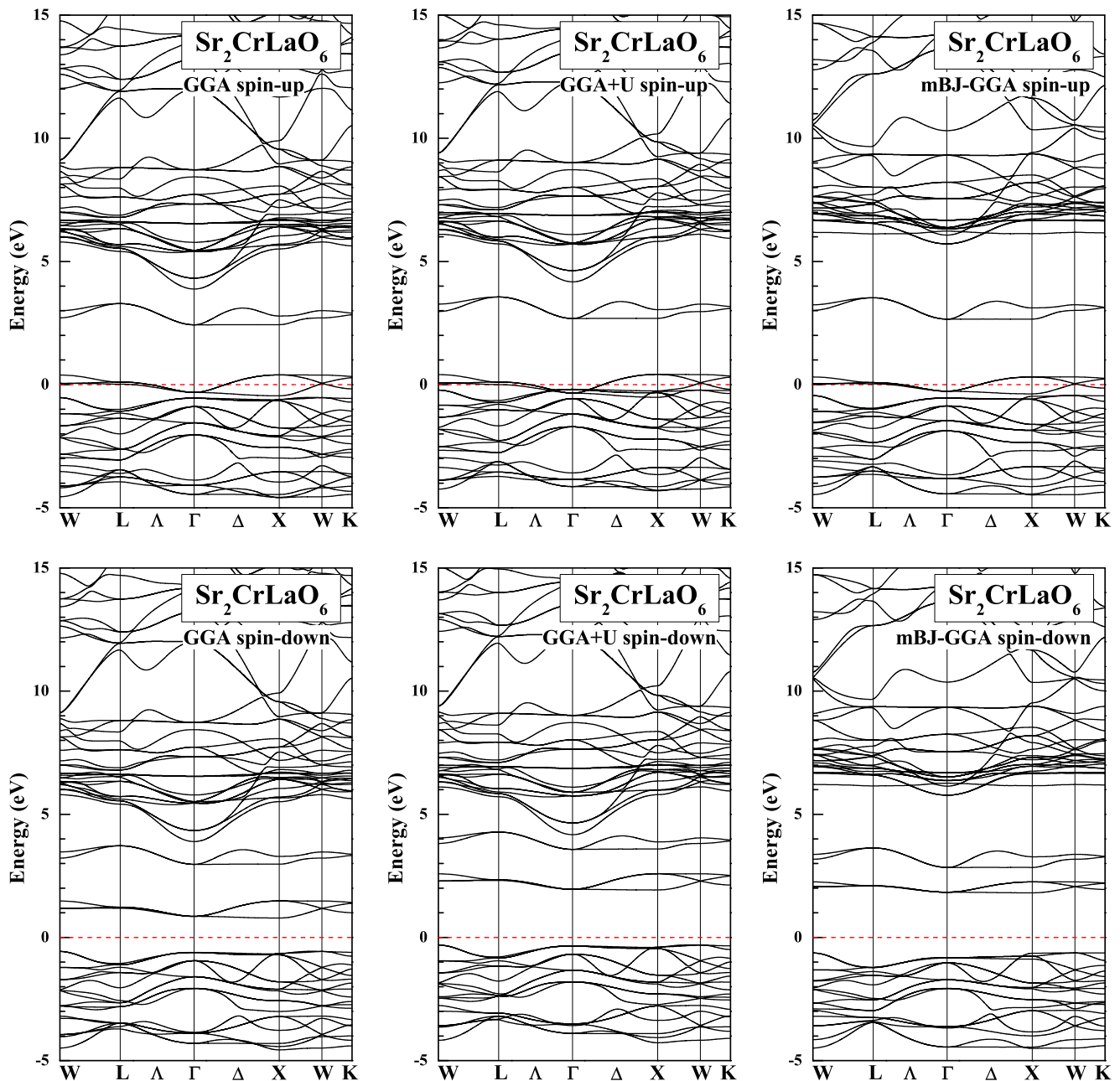


Fig. 4 Spin-up and spin-down band structures of $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ using GGA, GGA + U , and mBJ-GGA. The Fermi level is indicated by the horizontal line at zero energy

total density of states (TDOS) and partial density of states (PDOS) of $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$ ($B' = \text{Y}$ or La) have been plotted in Figs. 5 and 6, respectively, where the main features occur between energy interval from Fermi level (E_F) - 5.0 eV to E_F + 15.0 eV. These figures show the results obtained for both material oxides using the GGA, GGA + U , and mBJ-GGA calculations, where the E_F is indicated by a vertical dash line as situated at $E_F = 0.0$ eV. We see clearly that for spin up, the Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ exhibit a metallic character due to the presence of small bands of

$\text{Cr}(3d-t2g\uparrow)$ and $\text{O}(2p)$ for both compounds crossing the E_F level; whereas for the spin down, these materials exhibit a semiconductor behavior, and from this, the Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ compounds can exhibit a half-metallic behavior, produced mostly by the strong spin splitting of the $\text{Cr}(3d-t2g\uparrow)$ orbital at the E_F for both materials, and whereas, the valence band is localized in the energy range - 5 eV to E_F . It is principally due to the $\text{O}(2p)$ for both compounds, and the conduction band is mainly assembled by the $\text{Sr}(d)$, $\text{Cr}(3d)$, and $\text{Y}(4d)$ and $\text{Sr}(d)$, $\text{Cr}(3d)$, and $\text{La}(5d)$ for

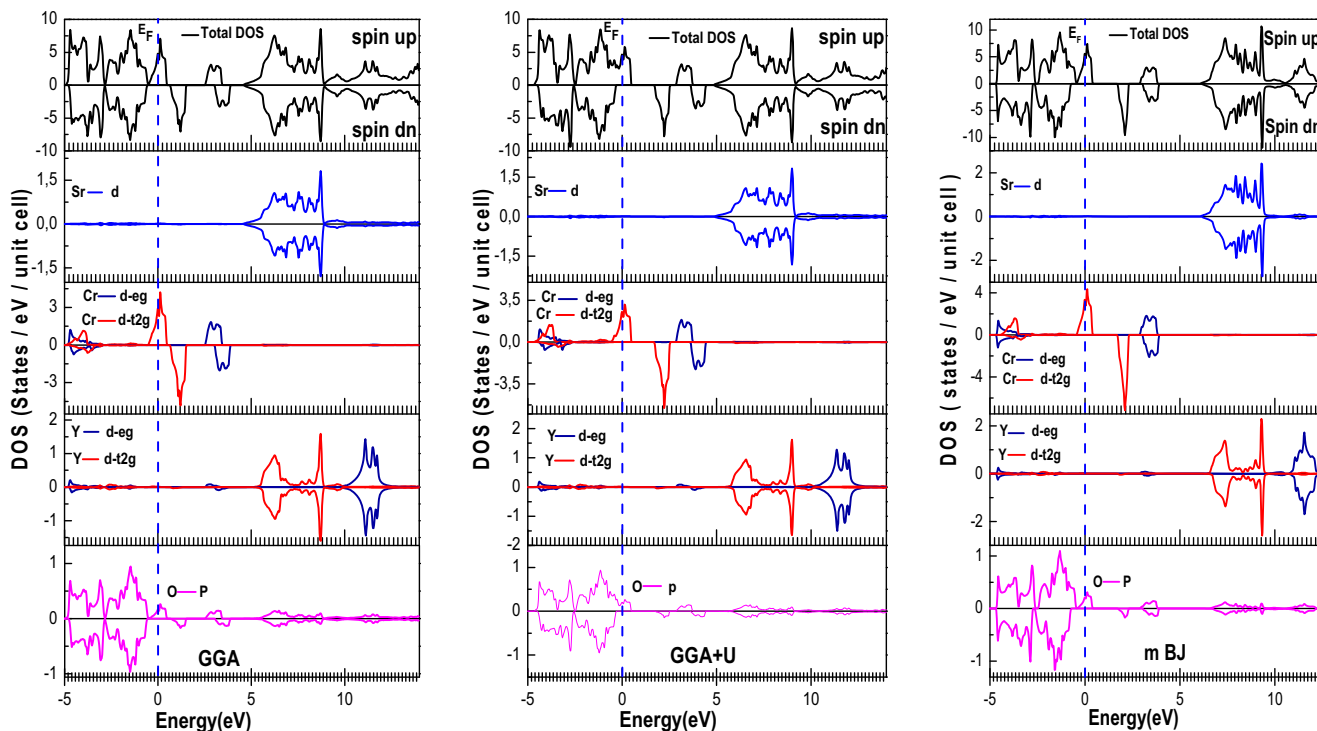


Fig. 5 Calculated total and partial density of states of Sr_2CrYO_6 using GGA, GGA + U , and mBJ; the Fermi level is set to zero

Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$, respectively. In addition, it is clearly seen that Cr(3d) states are responsible for the conductivity of both materials. Moreover, based on the

calculated electron population, the configurations of the valence electron result in both compounds are listed in Table 2.

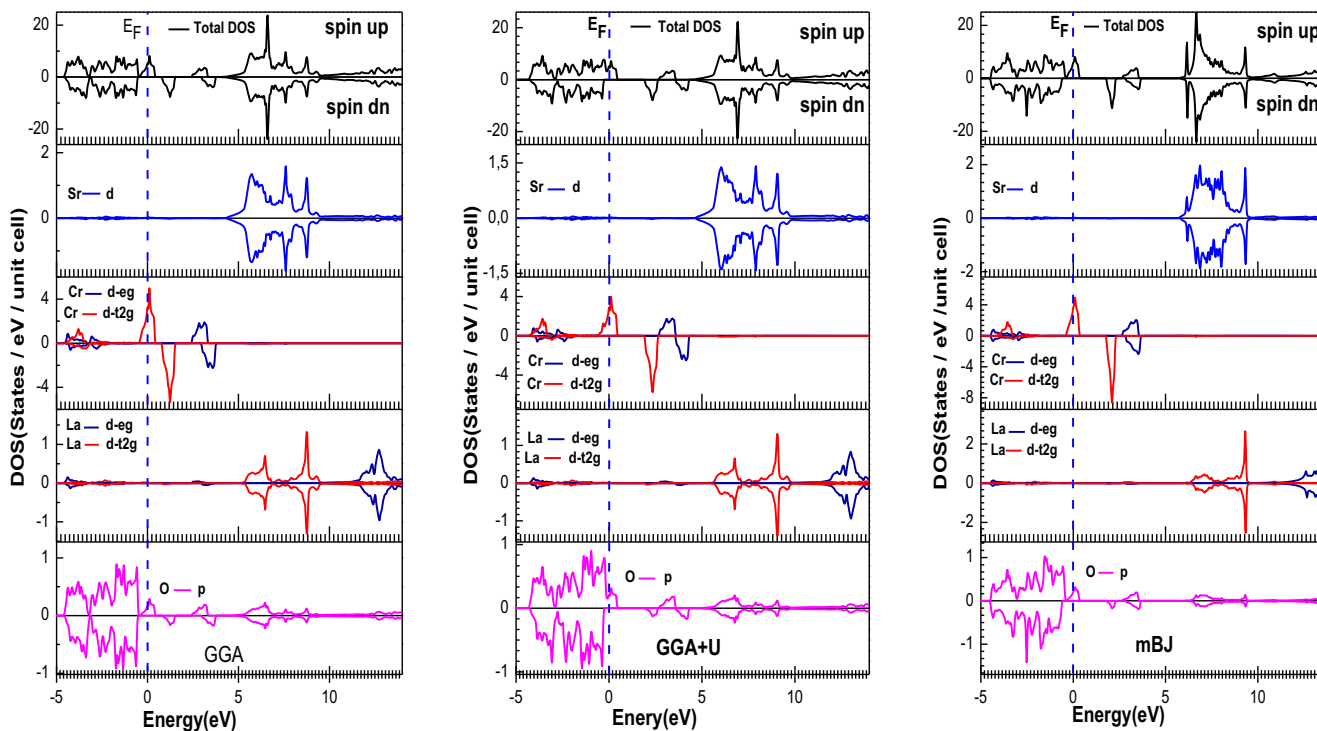


Fig. 6 Calculated total and partial density of states of $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ using GGA, GGA + U , and mBJ; the Fermi level is set to zero

Table 2 The electronic and ionic configurations of atoms and their spin of the cubic double perovskites Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆

Atom	Electronic configuration	Valence state	Ionic configuration	Spin
Sr	[Kr] 5s ²	2+	Sr ²⁺ (5s ⁰)	0
Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	5+	Cr ⁵⁺ (3d ¹ ; t ¹ _{2g} e ⁰ _g)	1/2
Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	3+	Y ³⁺ (4d ⁰ ; t ⁰ _{2g} e ⁰ _g)	0
La	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	3+	La ³⁺ (5d ⁰ ; t ⁰ _{2g} e ⁰ _g)	0
O	[He] 2s ² 2p ⁴	2−	O ^{2−} (2s ² 2p ⁶)	0

3.3 Magnetic Properties

We have investigated the magnetic properties in this section for our theoretical research simulation, because the magnetic interaction plays an important role in the current study as well as the importance of magnetic materials in our life as being in medicine and the home entertainment. For this reason and in order to find the ground state different magnetic configurations of Cr–B' sites, we optimized our compounds for no-spin polarized, ferromagnetically, as well as antiferromagnetically and even ferrimagnetically using both approximations GGA and GGA + U. The stable states of these compounds are found to be ferromagnetic (see Section 3.1). The calculated total, local, and interstitial magnetic moments in the unit cell for both oxide double perovskite compounds Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ by using GGA, GGA + U, and mBJ-GGA are shown in Table 3. Our magnetic data are in perfect agreement with other theoretical values given by Liu et al. [16]. The total magnetic moment presents integer values about 1.000 μ_B for Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ materials, respectively, which confirms the half-metallicity of our compounds. The positive values of the magnetic moments for the interstitial sites and Cr, Y, and La atoms confirm that they are aligned parallel to the magnetic moments of Sr in both our compounds. On the other hand, the negative values of magnetic moments of oxygen atom confirm that they are antiparallel to the magnetic moments of Sr. Double exchange interaction mechanism via long range of Cr(3d)–O(2p)–Y(4d)

and Cr(3d)–O(2p)–La(5d) is accountable for the ferromagnetism observed in cubic Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ double perovskite materials.

3.4 Optical Properties

In order to know the optical behavior of Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ materials, they have been examined for the response to an external electro-magnetic field and in particular to visible light. For this reason, we have used the TB-mBJ-GGA approximation as the exchange correlation to calculate the optic properties. Since materials are half-metallic, we have taken into account that intraband transition contribution must be considered in optical property studies of our materials [50, 51]. The following optical parameters are studied: the complex dielectric function ε(ω) (real ε₁(ω) and imaginary ε₂(ω) parts), absorption coefficient α(ω), and the reflectivity R(ω). The ε(ω) spectra help to explain the optical transition in Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ compounds, defined by following formula:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{4}$$

where, ε₁(ω) is the real dielectric function party that describes the desperation of electro-magnetic energy. It is defined by (5). ε₁(ω) has a negative value in low-energy range for the metallic material behavior due to free electron carriers that affect the refractive index (n(ω),) and is much fewer than the extinction coefficient (K(ω)) [52]. ε₂(ω) is the imaginary dielectric function, denoted the material absorption. The ε₂(ω) calculation depends on the joint density of states and the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied electronic states in the valence bands, including the deeply located bands, and in the conduction bands [53, 54]. The expressions for ε₁(ω) and ε₂(ω) are as follows:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - K^2 \tag{5}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} | \langle i | M | j \rangle |^2 f_i (1 - f_j) \times \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3 K \tag{6}$$

Table 3 Calculated total (μ_{cell}), local, and interstitial (μ_{inst}) magnetic moments in the units of Bohr magneton for Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆

	Sr ₂ CrYO ₆			Sr ₂ CrLaO ₆		
	GGA	GGA + U	mBJ-GGA	GGA	GGA + U	mBJ-GGA
μ _{Sr}	0.0032	0.031	0.0039	0.0027	0.0020	0.0038
μ _{Cr}	1.0272	1.3024	1.2173	1.0772	1.3860	1.2352
μ _X	0.0066	0.0100	0.1310	0.0008	0.0033	0.0094
μ _O	−0.0325	−0.0787	−0.0705	−0.0328	−0.0870	−0.0748
μ _{int}	0.1472	0.1480	0.1846	0.1452	0.1351	0.1968
μ _{cell}	0.9924	0.9952	1.0000	1.0015	1.0001	1.0000

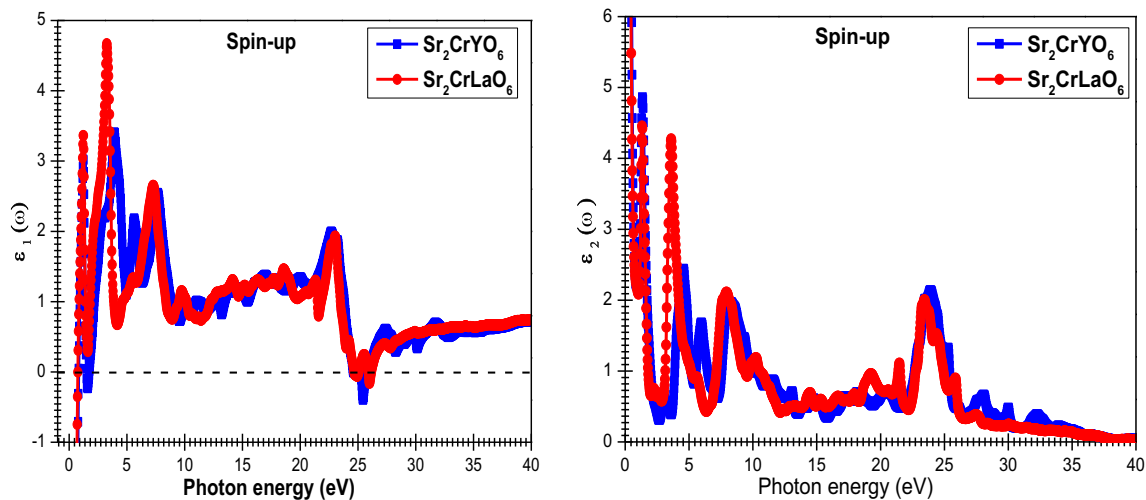


Fig. 7 Real and imaginary parts of the dielectric functions of Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ for spin up obtained by mBJ

where ω represents the electro-magnetic radiation impinging the crystal, e and m are the charge and the mass of the electron, respectively, M is the dipole matrix, i and j are the initial and final states, respectively, f_{ib} is Fermi distribution function for the i th state, and E_i is the energy of the electron in the i th state.

We note from Fig. 7 that the peak shapes of the real part of the dielectric function curves for spin up are the same for both materials. The values of ϵ_1 are dependent on the band gap of the material and are equal to 4.39 and 6.49 respectively for Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$. A small value of the gap produces an important value of $\epsilon_1(\omega)$, which is in agreement with our results obtained by the mBJ-GGA approximations for both compounds. Here, the band gap value is 2.46 and 2.42 eV, respectively. When $\epsilon_1(\omega)$, takes negative values in some energy regions, it shows that in these energy regions, the incident electro-magnetic waves are mainly

reflected by these compounds. Therefore, our materials exhibit a metallic behavior and can be used for protective purposes from the radiations in this energy range. The main optical spectra due to the transition from the maximum valence bands to the minimum conduction bands of spin down needs the knowledge of the imaginary dielectric function $\epsilon_2(\omega)$, we study the transition from the occupied state O(2p) that represents the valence band to the unoccupied states Y(4d) and La(5d) that represent the conduction band (see Figs. 5 and 6). We can see that the first peaks start at 2.46 and 2.42 eV for the corresponding main energy gaps of Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$, respectively. The tops of these peaks are positioned at 2.99 and 5.71, corresponding mainly to transitions from O(2p) to Y(4d) and from O(2p) to La(5d) of the direct band gap (Γ - Γ) and indirect band gap (W- Γ) for Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ compounds using mBJ-GGA approximation (Fig. 8).

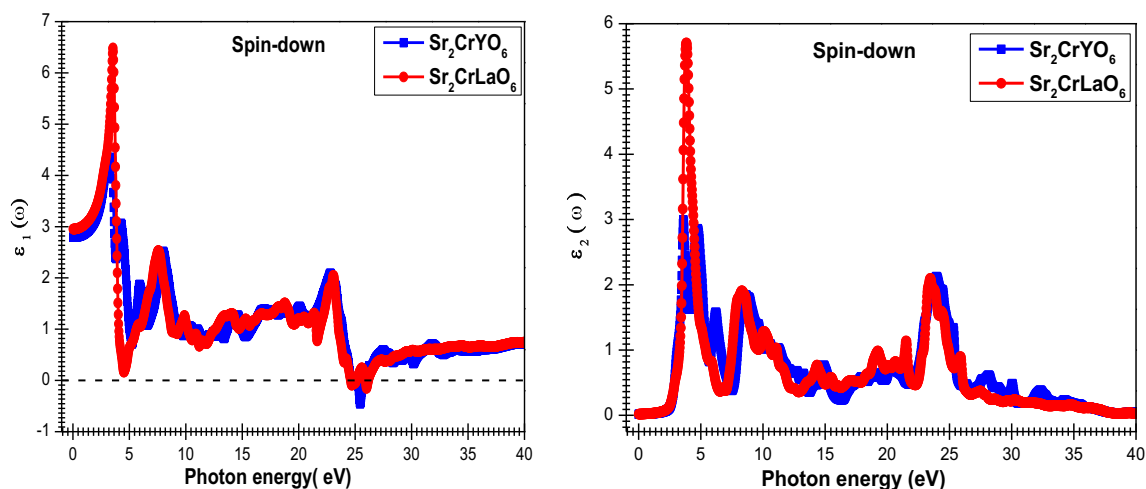


Fig. 8 Real and imaginary parts of the dielectric functions of Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ for spin down obtained by mBJ

The excitation of an electron from the valence band, through the band gap interval towards the conduction band and in an empty state, must be passed by absorption of photons of light in energy form. The absorption coefficient $\alpha(\omega)$ is a parameter which indicates the power absorbed in a unit of solid length, when the electromagnetic wave passes through a unit solid thickness; it is dependent on the dielectric function and given by following formula:

$$\alpha(\omega) = 2\omega \left(\frac{1}{2} ((\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1) \right)^{1/2} \quad (7)$$

The absorption spectra for our materials using mBJ-GGA approximation for both spin directions are shown in Fig. 9. We have an emergence of distinct peaks in the low-energy range that are directly related to the dielectric function and are due to interband transitions. This is known as the fundamental absorption thresholds that mainly begun at $E = 2.48$ and 2.53 eV, which correspond to the following wave lengths $\lambda = 499.74$ and 490.1 nm for Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$, respectively. Whereas, the centered peaks corresponds to maximum absorption coefficient at 233.97×10^4 and $212.16 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ for Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$, respectively. Moreover, these compounds have both significant absorption in a large range of photon energies with corresponding wave lengths between 499.94 and 32.82 nm for Sr_2CrYO_6 and 490.1 and 31.82 nm for $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$; consequently, they are appropriate for device applications in the major parts of the spectrum.

Figure 10 shows the optical reflectivity $R(\omega, \cdot)$; it characterizes the power reflected at the interface of the solid,

where it is dependent to the refractive index given by the following formula:

$$R(\omega) = \frac{(n - 1)^2 + K^2}{(n + 1)^2 + K^2} \quad (8)$$

We see clearly that there reflectivity occurs between energy range 1.44 and 34 eV for Sr_2CrYO_6 and 1.19 and 29.6 eV for $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$, which is visible and ultraviolet. The maximum reflectivity value is recorded as 31.6% at 25.46 eV for Sr_2CrYO_6 and 26.61 and 24.72% at 3.98 and 26.08 eV for $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$. So, these materials can therefore serve as possible shields for visible and ultraviolet radiation.

3.5 Thermodynamic Properties

In order to know their specific behavior when our materials undergo high pressure and temperature, we studied the thermodynamic properties; on the other hand, these properties are among the necessary basis of the solid-state science and industry. The field of materials science still aspires to progress and introduce innovation to achieve qualitative and quantitative performances, especially with the emergence of new modern technologies such as geophysics, astrophysics, and particle accelerators. For this reason, we studied the behavior of our materials Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ under the influence of high pressure from 0 to 30 GPa and high temperature from 0 to 1400 K to give an overview of the nature of solid-state theories and to determine the fundamental parameters of our materials. We have used the quasi-harmonic Debye model as implemented in the GIBBS

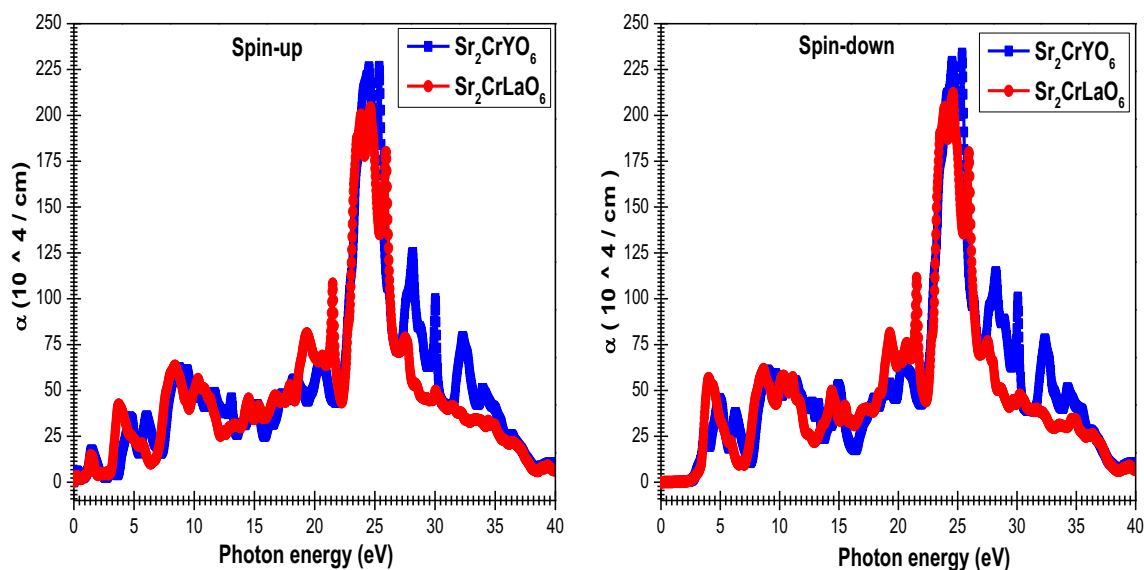


Fig. 9 Absorption coefficient $\alpha(\omega)$ values of Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ for both spin up and spin down

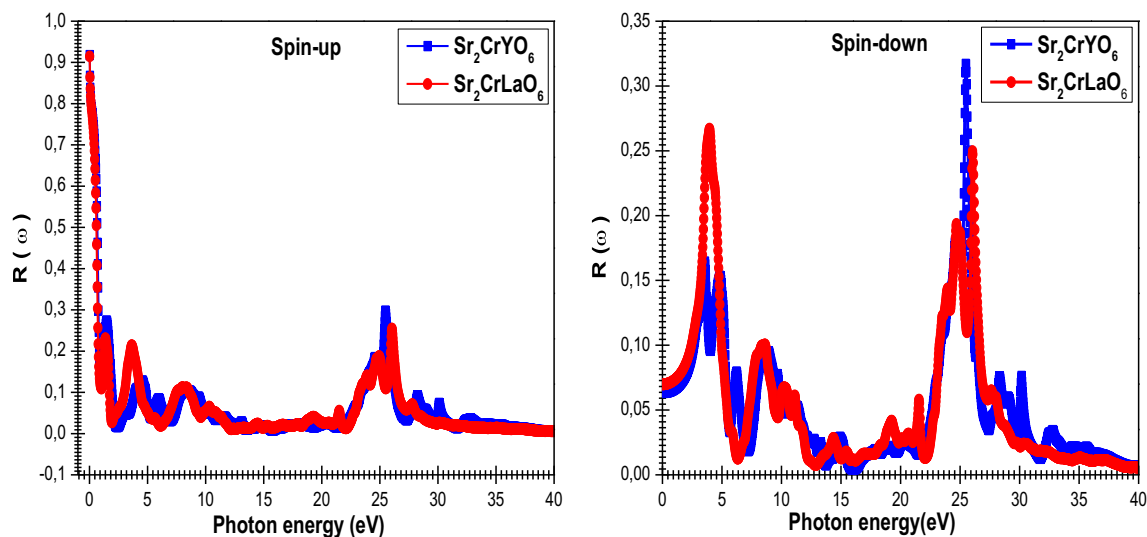


Fig. 10 Reflectivity $R(\omega)$ of Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ for both spin up and spin down

code [55, 56], in which the non-equilibrium Gibbs function $G \times (V, P, T)$ is defined by the following [57]:

$$G \times (V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(\theta_D(V), T) \quad (9)$$

where $E(V)$ represents the total energy per unit cell, PV corresponds to the constant hydrostatic, A_{vib} is the vibration Helmholtz free energy, and θ_D presents the Debye temperature. According to the quasi-harmonic Debye model of phonon density of states, one can write A_{vib} in the following form [58, 59]:

$$A_{\text{vib}} = nK_B T \left(\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right) \quad (10)$$

where n is the number of atoms per unit cell, K_B is Boltzmann's number constant, $D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ represents the Debye integral, and θ_D is the Debye temperature, which is given by the following relationship for an isotropic solid [59]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} (6\pi^2 n V^{1/2})^{1/3} f(\nu) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (11)$$

where n is the number of atoms per formula unit, K_B is the Boltzmann's constant, M is the molecular mass per unit cell, and $f(\nu)$ is given by [60] as follows:

$$f(\nu) = \left(3 \left(2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{3/2} \right)^{-1} \right)^{1/3} \quad (12)$$

And B_S is the adiabatic bulk modulus, denoting the compressibility of crystal, which is approximated by static compressibility as [56]:

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (13)$$

Therefore, the non-equilibrium Gibbs function $G \times (V, P, T)$ as a function of V, P , and T , which can be minimized with respect to volume (V) as follows:

$$\left(\frac{\partial G(V, P, T)}{V \partial} \right)_{P, T} = 0 \quad (14)$$

By solving (5) and (6), we can get the thermal equation of state (EOS) $V(P, T)$, the heat capacity (C_V) at a constant volume and α thermal expansion coefficients are given respectively as follows [57]:

$$C_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V = 3nK_B \left(4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_{D/T}}{e^{\theta_{D/T}-1}} \right) \quad (15)$$

and

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (16)$$

where γ is the Grüneisen parameter which is given by [57]:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (17)$$

These properties are determined in the temperature range from 0 to 1400 K, and the effect of pressure is studied in the 0–30-GPa range for both cubic material Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ double perovskites. Figure 11 shows the variation of the unit cell V versus temperature for different values of pressure. From this figure, we have noticed two antagonistic phenomena to this variation; on the one hand, the volume increases with increasing temperature, but the rate of increase is very weak. On the other hand, it is concluded that this volume decreases while the pressure increases at a given temperature for both compounds.

Physical properties of solid states such as elastic constants, specific heat, and melting temperature are correlated

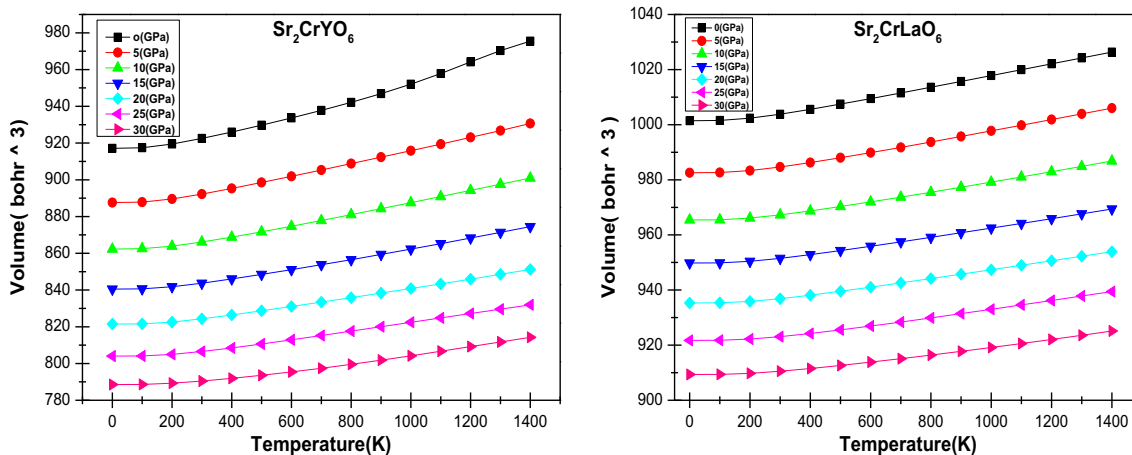


Fig. 11 Variation volume of unit cell parameters versus temperature for cubic Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ at different pressures

with θ_D ; this last one is the key quantity in the quasi-harmonic Debye model [60]. Thus, we show in Fig. 12 the results of θ_D versus temperature at different pressures. The obtained Debye temperature values for Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ are about 561.61 and 722.9 K, respectively, at 0 K and 0 GPa, but when the pressure is changing upward, we noted that the Debye temperature calculation is increasing, and on the other side, the θ_D decreases linearly with increasing temperature at a constant pressure.

The relationship between the C_V versus temperature, at different pressures and at constant volume, is shown in Fig. 13. From this figure, we observe that the C_V exhibits increasingly clearly in the direction of increasing temperature and pressure, so, we can distinguish three types of variations, firstly, we see clearly that in sufficiently low temperature when $T < 300$ K for both materials, the evolution of C_V

follows the Debye law ($\cong T^3$) [61]. It increases very quickly with increased temperature; this last one is determined by the thermal excitation of acoustic modes with long wavelengths. Secondly, beyond this temperature ($T < 300$ K) and at medium temperature ranging from 300 to 800 K and from 300 to 900 K for Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆, respectively, where C_V increases slowly with temperature. Thirdly, starting from $T \cong 800$ K for Sr₂CrYO₆ and $T \cong 900$ K for Sr₂CrLaO₆, the rate of increase stops and remains constant, where it reaches to the Dulong-Petit limit which is common in all solids [61]; its value approaches approximately $\cong 247.877$ and 246.433 J mol⁻¹ K⁻¹ for Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆, respectively.

In Fig. 14, we show the results of thermal expansion coefficient α at different temperatures and pressures, where α is due to a harmonic term in the cohesive energy for small

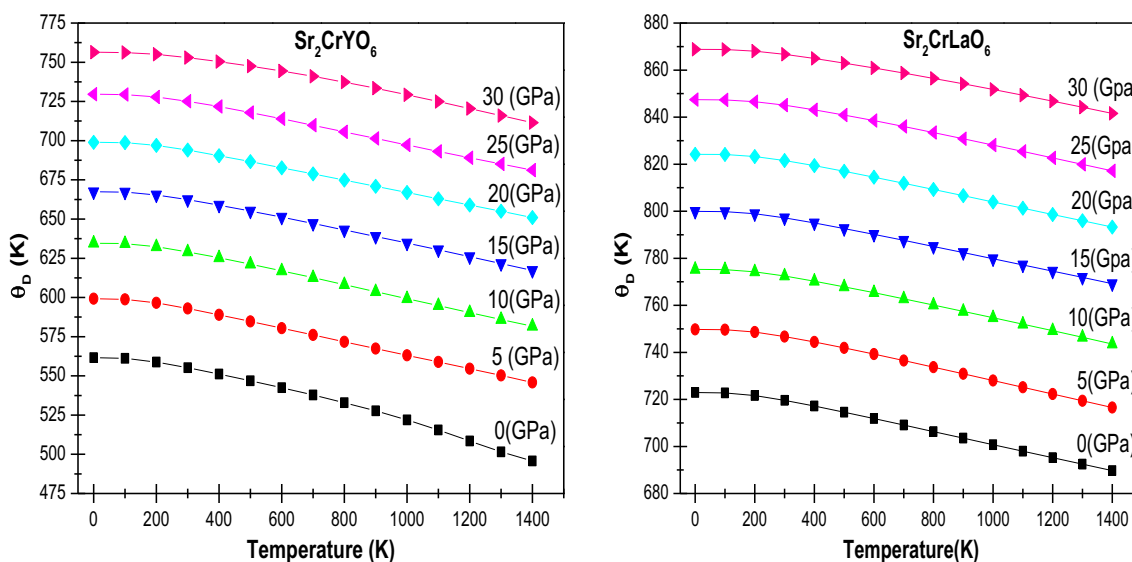


Fig. 12 Variation of Debye temperature versus temperature of Sr₂CrYO₆ and Sr₂CrLaO₆ at different pressures

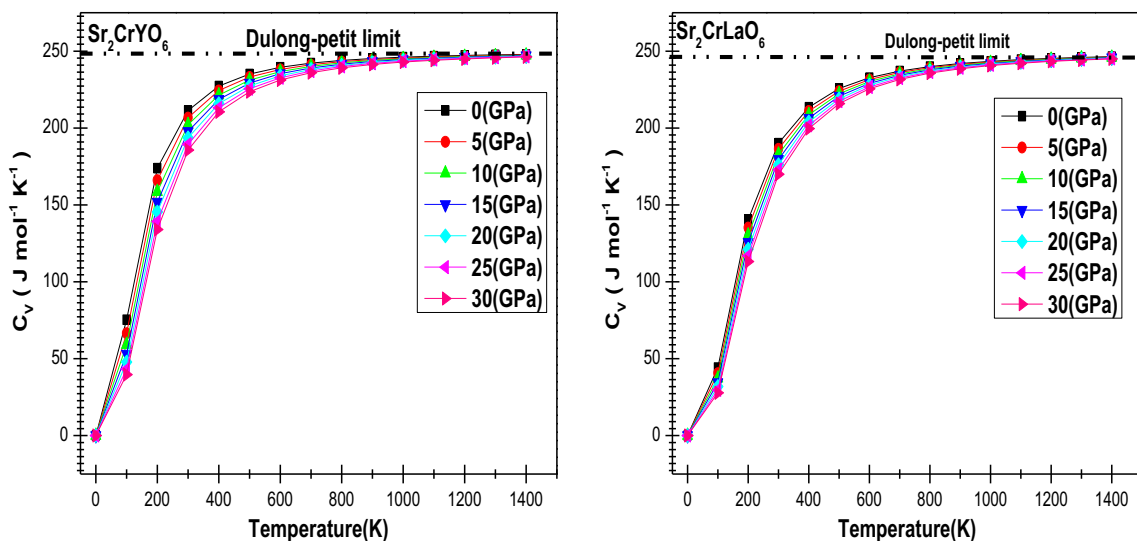


Fig. 13 Variation of the heat capacity with temperature at different pressures for cubic Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ compounds

displacements of the atom, about its equilibrium position. The thermal expansion coefficient increases with increasing temperature, but the increase rate gradually slows down; on the other hand, this latter shows a sharp decrease with increasing pressure. In other words, at low temperatures, the effects of the pressure on the thermal expansion coefficients are very small. As a result, the behavior of the coefficient of thermal expansion at high temperature is linear. It is noted that, at low pressure, the thermal expansion coefficient is not linear at high temperature, so this is an indication of the inadequacy of the quasi-harmonic approximation at high temperatures and low pressures [60]. The value of α at 0 GPa and ambient temperature is about 4.67×10^{-5} and $2.043 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ for Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$, respectively.

Since the observation of the room-temperature colossal magneto-resistance (CMR) phenomenon in Fe-based double perovskites, intensive research efforts have been devoted to understanding their electronic and magnetic properties. The assessment of magnetic and thermoelectric properties of Cr-based double perovskites Sr_2CrXO_6 ($X = \text{La}$ and Y) suggests that these compounds are greatly appropriate for spintronic and thermoelectric applications. These compounds, with their high Curie temperature, are also good candidates for magneto-electric and magneto-optic applications. The high-pressure structural behavior of $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ and Sr_2CrYO_6 double perovskite compounds can be studied experimentally using synchrotron radiation and the diamond anvil cell. Specific recommendations on theoretical computational procedures are presented to experimentalist. In this

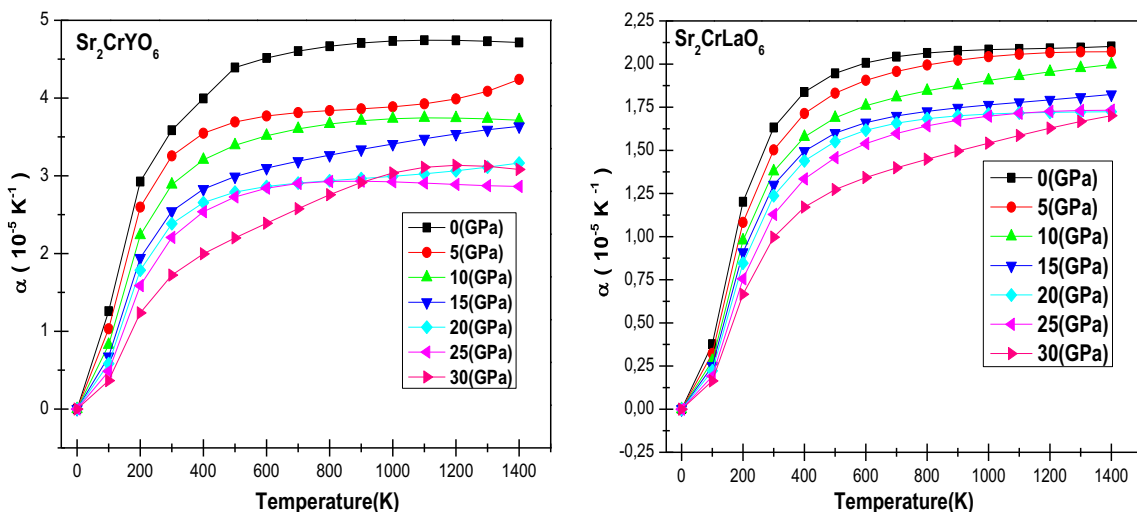


Fig. 14 Variation of the thermal expansion coefficient versus temperature at different pressures for cubic Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$

paper, we have clarified the ferromagnetic and HM nature of $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ and Sr_2CrYO_6 from the electronic band structure study by first-principle calculations. The total spin magnetic moment may originate mostly from Cr and La (Y) ions. The non-zero spin flip gap and the mixed-valence character of Cr and La (Y) ions may be caused by the HM nature of $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ and Sr_2CrYO_6 . By analysis of the band structure, we propose that the ordered double perovskites $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$ and Sr_2CrYO_6 compounds are strong candidates for half-metallic ferromagnets. Direct recommendations to experimentalists about the potential new observations on these compounds must be confirmed by magnetic measurements and neutron powder diffraction studies.

4 Conclusion

In summary, by using the FP-LAPW in the framework of DFT within the GGA, GGA + U , and TB-mBJ-GGA as exchange correlation potential, a systematic study was performed on the influence of B'-(4d and 5d)-site substitution on the structural, electronic, magnetic, optic, and thermodynamic properties of Cr-based series of double perovskites $\text{Sr}_2\text{CrB}'\text{O}_6$. It is found that both compounds are crystallized in FCC with space group of (Fm3m; No. 225) with equilibrium lattice constant of 8137 and 8388 Å for Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$, respectively. This means that the ferromagnetic states are more stable than other magnetic configuration. Our calculated electronic properties show that these compounds have direct and indirect band gap energies at (Γ - Γ) and (Γ -W) directions with values of 2.46 and 2.42 eV for Sr_2CrYO_6 and $\text{Sr}_2\text{CrLaO}_6$, respectively, which were calculated with mBJ-GGA method. Optical properties such as dielectric constant, absorption, and reflectivity which are dependent on band gap, have been investigated by using the mBJ method, found that the optical results are consistent with the band structure and density of state results. Thermodynamic properties such as the Debye temperature, Bulk modulus, heat capacity, and the thermal expansion coefficient have been calculated using the quasi-harmonic Debye model for various values of temperature at different pressures. As a result, the calculation of the magnetic, optoelectronic, and thermodynamic properties shows these compounds exhibiting both ferromagnetic and half-metal characters, which are promising for high technological applications, namely spintronic materials.

References

- Cheol, H., Hyun, J., Eom, J., et al.: Control of spin precession in a spin-injected field effect transistor. *Science* **325**, 1515–1518 (2009)
- Bader, S.D., Parkin, S.S.P.: Spintronics. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1**, 71–88 (2010)
- Li, M., Yuan, H.-M., Xu, W., Han, M., Yao, L.-R., Yang, M., Feng, S.-H.: *Chem. Res. Chin. Univ.* **28**(5), 788–791 (2012)
- Eerenstein, W., Mathur, N.D., Scott, J.F.: *Nature* **442**, 759 (2006)
- Scott, J.F.: *Nat. Mater.* **6**, 256 (2007)
- Khomskii, D.I.: *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 1 (2006)
- Prellier, W., Singh, M.P., Murugavel, P.: *J. Phys. Condens. Matter* **17**, R803 (2005)
- Sleight, A.W., Ward, R.: *Inorg. Chem.* **3**, 292 (1964)
- Ullah, M., Khan, S.A., Murtaza, G., Khenata, R., Ullah, N., Bin Omran, S.: *J. Magn. Magn. Mater.* **377**, 197–203 (2015)
- Gassoumi, A., Musa, M., Saad, H.-E.: *Mater. Sci. Semicond. Process.* **50**, 14–19 (2016)
- Kobayashi, K.-I., Kimura, T., Sawada, H., Terakura, K., Tokura, Y.: *Phys. Rev. B* **59**, 11159 (1999)
- Hwang, H.-Y., Cheong, S.-W., Ong, N.P., Battlogg, B.: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996)
- Itoh, H., Inoue, J.: *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 930 (2001)
- Zutic, I., Fabian, J., Das Sarma, S.: *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004)
- De Boeck, J., Van Roy, W., Das Moutsnyi, J.V., Liu, Z., Lagae, L., Boeve, H., Dessein, K., Borghs, G.: *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 342 (2002)
- Liu, Y.P., Fuh, H.R., Xiao, Z.R., Wang, Y.K.: *J. Alloys Compd.* **586**, 289–294 (2014)
- Julliere, M.: *Phys. Lett.* **54**, 225 (1975)
- Jimbo, M., Kanda, T., Goto, S.: *J. Magn. Magn. Mater.* **126**, 422 (1993)
- Ohno, H.: *Science* **281**, 951 (1998)
- Pickett, W.E., Moodera, J.S.: *Phys. Today* **54**, 39 (2001)
- Schwarz, K.: *J. Phys. F: Met. Phys.* **16**, L211 (1986)
- Park, M.S., Kwon, S.K., Toun, S.J., Min, B.I.: *Phys. Rev. B* **59**, 10018 (1999)
- de Groot, R.A., Mueller, F.M., van Engen, P.G., Buschow, K.H.J.: *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983)
- Bouadjemi, B., Bentata, S., Abbad, A., Benstaali, W., Bouhafs, B.: *Solid State Commun.* **168**, 6–10 (2013)
- Jeng, H.T., Guo, G.Y.: *Phys. Rev. B* **67**, 094438 (2003)
- Chan, T.S., Liu, R.S., Guo, G.Y., Hu, S.F., Lin, J.G., Chen, J.M., Chang, C.-R.: *Solid State Commun.* **133**, 265–270 (2005)
- Wu, H.: *Phys. Rev. B* **64**, 125126 (2001)
- Solovyev, I.V.: *J. Magn. Magn. Mater.* **268**, 194–197 (2004)
- Song, W., Wang, J., Wu, Z.: *Chem. Phys. Lett.* **482**, 246–248 (2009)
- Wang, J., Wang, J., Wu, Z.: *Chem. Phys. Lett.* **501**, 324–329 (2011)
- Galasso, F.: *Inorg. Chem.* **2**, 482 (1963)
- Nakamura, T., Choy, J.H.: *J. Solid State Chem.* **20**, 233 (1977)
- Michalik, J.M., De Teresa, J.M., Blasco, J., Ritter, C., Algarabel, P.A., Ibarra, M.R., Kapusta, C.Z.: *Solid State Sci.* **12**, 1121e1130 (2010)
- Kato, H., Okuda, T., Okimoto, Y., Tomioka, Y.: *Phys. Rev. B* **69**, 184412 (2004)
- Tang, C.Q., Zhang, Y., Dai, J.: *Solid State Commun.* **133**, 219 (2005)
- Philipp, J.B. et al.: *Phys. Rev. B* **68**, 144431 (2003)
- Musa, M., Saad, H.-E.: *J. Phys. Chem. Solids* **94**, 1–11 (2006)
- Morrow, R., Soliz, J.R., Hauser, A.J., Gallagher, J.C., Susner, M.A., Sumption, M.D., Aczel, A.A., Yan, J., Yang, F., Woodward, P.M.: The effect of chemical pressure on the structure and properties of A_2CrOsO_6 (A = Sr, Ca) ferrimagnetic double perovskite. *J. Solid State Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.025>
- Liu, Y.P., Chen, S.H., Tung, J.C., Wang, Y.K.: *Solid State Commun.* **152**(11), 968–973 (2012)

40. Andersen, O.K.: Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975)
41. Wong, K.M., Alay-e-Abbas, S.M., Shaukat, A., Fang, Y., Lei, Y.: J. Appl. Phys. **113**, 014304 (2013)
42. Wong, K.M., Alay-e-Abbas, S.M., Fang, Y., Shaukat, A., Lei, Y.: J. Appl. Phys. **114**, 034901 (2013)
43. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2K, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria. ISBN 3-9501031-1-2 (2001)
44. Tran, F., Blaha, P.: Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009)
45. Jeng, H.-T., Guo, G.Y.: Phys. Rev. B **67**(094438), 1 (2003)
46. Murnaghan, F.D.: Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **30**, 244 (1944)
47. Shannon, R.D.: Acta Crystallogr. A **32**, 751–767 (1976)
48. Choy, J.-H., Park, J.-H., Hong, S.T., Kim, D.K.: J. Solid State Chem. **111**, 370–379 (1994)
49. Philipp, J.B., Majewski, P., Alff, L., Erb, A., Gross, R., Graf, T., Brandt, M.S., Simon, J., Walther, T., Mader, W., Topwal, D., Sarma, D.D.: Phys. Rev. B **68**, 144431 (2003)
50. Wooten, F.: Optical Properties of Solids. Academic Press, New York (1972)
51. Jalilian, J.: Comment on ‘Study of electronic, magnetic, optical and elastic properties of Cu₂MnAl a gapless full Heusler compound’. J. Alloys Compd. **626**, 277–279 (2015)
52. Jalilian, J., Motiepour, P.: J. Magn. Magn. Mater. **396**, 219–221 (2015)
53. Sharma, S., Ambrosch-Draxl, C., Khan, M.A., Blaha, P., Auluck, S.: Phys. Rev. B **60**, 8610 (1999)
54. Puschnig, P., Ambrosch-Draxl, C.: Phys. Rev. B **66**, 165105 (2002)
55. Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Phys. Rev. B **13**, 5188–5192 (1976)
56. Peng, F., Fu, H.Z., Yang, X.D.: Physica B **403**, 2851–2855 (2008)
57. Blanco, M.A., Francisco, E., Luana, V.: Comput. Phys. Commun. **158**, 57–72 (2004)
58. Blanco, M.A., Pendas, A.M., Francisco, E., Recio, J.M., Franco, R.: J. Mol. Struct. Theochem. **368**, 245–255 (1996)
59. Florez, M., Recio, J.M., Francisco, E., Blanco, M.A., Pendas, A.M.: Phys. Rev. B **66**, 144112 (2002)
60. Sahnoun, O., Bouhani-Benziane, H., Sahnoun, M., Driz, M., Daul, C.: Comput. Mater. Sci. **77**, 316–321 (2013)
61. Petit, S.T., Dulong, P.I.: Ann. Chim. Phys. **10**, 95 (1819)