

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exacte

Département de physique

Laboratoire de physique quantique de la matière  
et modélisations mathématiques : LPQ3M

## THESE

Pour obtenir le :

*DIPLOME de DOCTORAT de 3<sup>ème</sup> cycle*

Spécialité : *Physique*

Option : *Matériaux pour la thermoélectricité*

*Présentée par : Bouchentouf Idriss Yasmine*

Intitulée

**Étude du premier principe des propriétés structurales, magnétiques, optoélectroniques, élastiques et thermoélectriques d'un alliage double pérovskites AA'BB'O6**

Le : 08/06/2024 à 14 .00H

Devant le jury :

Président	M. BALTACH Hadj	Professeur	Université de Mascara
Examineur	M. RIANE Houaria	Professeur	Université de Mascara
Examineur	M. BELFEDAL Abdelkader	Professeur	Université de Mascara
Rapporteur	M. BOUADJEMI Bouabdellah	Professeur	Université de Mostaganem
Co- Rapporteur	M. MATOUGUI Mohamed	MCA	Université de Mostaganem
Membre Invité	M. Samir BENTATA	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2023 - 2024

## Résumé

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques, élastiques et thermoélectriques des doubles pérovskites  $Ba_2GdReO_6$  et  $Ba_2BTaO_6$  avec ( $B=Gd$  et  $Yb$ ), 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 les trois approximations suivantes : PBE-GGA, GGA+U et mBJ+GGA. Les résultats que nous avons obtenus ont montré que les composés  $Ba_2GdReO_6$  et  $Ba_2GdTaO_6$ , sont stables dans la phase ferromagnétique (FM) tandis que le composé  $Ba_2YbTaO_6$  est stable dans la phase ferrimagnétique (FiM). Pour les propriétés électroniques nos résultats indiquent que les composés  $Ba_2GdReO_6$  et  $Ba_2YbTaO_6$  présentent un caractère semi-métallique avec un gap d'énergie direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) alors que le composé  $Ba_2GdTaO_6$  présente un caractère demi-semi-conducteur. Pour les propriétés magnétiques, le moment magnétique total est principalement dû au moment magnétique des atomes des terres rares Gd et Yb. En ce qui concerne les propriétés optiques pour les composés  $Ba_2BTaO_6$  ( $B=Gd, Yb$ ), nos prédictions obtenues suivant les courbes représentatives de la fonction diélectrique, de l'absorption et de la réflectivité optique, indiquent que ces oxydes doubles pérovskites ont des potentiels d'applications intéressants et efficaces dans les systèmes optoélectroniques UV, comprenant aussi bien les capteurs UV que les photodétecteurs et les réflecteurs UV. Nous avons également calculé les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ), le module de Young ( $E$ ), le coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) et le facteur d'anisotropie ( $A$ ), de par ces résultats, nous avons confirmé que nos composés sont stables, ductiles et rigides par nature. Enfin, en utilisant la théorie du transport de Boltzmann servant de référence dans le code BoltzTraP tel qu'implémenté dans le code Wien2k, nous avons analysé les propriétés thermoélectriques, telles que la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et le facteur de mérite, suivant ces résultats fort significatifs, ces matériaux ont un potentiel prometteur pour des applications thermoélectriques.

**Mots Clés :** Propriétés structurales, Propriétés thermoélectriques, Doubles pérovskites, Semi-métallique, Demi-Semi-conducteur, DFT, GGA, mBJ.

## Summary

In this work we studied the structural, electronic, magnetic, optical, elastic and thermoelectric properties of the composite double perovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  and  $\text{Ba}_2\text{BTaO}_6$  with (B=Gd and Yb), using the method of augmented plane waves linearized with full potential (FP-LAPW) in the framework of density functional theory (DFT) implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation potential were treated by the following three approximations: PBE-GGA, GGA+U and mBJ+GGA. The results we obtained showed that the compounds  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  and  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  are stable in the ferromagnetic phase (FM) while the compound  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  is stable in the ferrimagnetic phase (FiM). For the electronic properties our results indicate that the compounds  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  and  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  present a semi-metallic character with a direct energy gap ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) while the compound  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  has a half-semiconductor character. For the magnetic properties, the total magnetic moment is mainly due to the magnetic moment of the rare earth atoms Gd and Yb. Concerning the optical properties for the compounds  $\text{Ba}_2\text{BTaO}_6$  (B=Gd, Yb), our predictions obtained according to the curves representative of the dielectric function, absorption and optical reflectivity, indicate that these double oxides perovskites have interesting and effective application potential in UV optoelectronic systems, including UV sensors as well as photodetectors and UV reflectors. We also calculated the elastic constants ( $C_{ij}$ ), Young's modulus (E), Poisson's ratio ( $\sigma$ ) and the anisotropy factor (A), through these results we confirmed that our compounds are stable, ductile and rigid in nature. Finally, using Boltzmann transport theory as a reference in the BoltzTraP code as implemented in the Wien2k code, we analyzed the thermoelectric properties, such as electrical conductivity, Seebeck coefficient and figure of merit, following these very significant results, these materials have promising potential for thermoelectric applications.

**Keywords:** Structural properties, Thermoelectric properties, Doubles perovskites, Half – Metallic (HM), Half Semi-Conductor (HSC), DFT, GGA, mBJ.

**ملخص:** في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية، الضوئية، المرورية والكهروحرارية للبيروفسكايت المزدوج  $Ba_2GdReO_6$  و  $Ba_2BTaO_6$  مع ( $B=Gd$  و  $Yb$ )، وذلك باستخدام طريقة الموجة المستوية الخطية المعززة ذات الجهد الكلي (FP-LAPW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في برنامج Wien2k. تمت معالجة كمونات التبادل والارتباط من خلال الطرق التقريبية الثلاثة التالية: GGA+U و GGA-PBE و mBJ+GGA. أظهرت النتائج التي حصلنا عليها أن المركبين  $Ba_2GdReO_6$  و  $Ba_2GdTaO_6$  مستقران في الطور الحديدي المغناطيسي (FM) بينما المركب  $Ba_2YbTaO_6$  مستقر في الطور الحديدي المغناطيسي (FiM). بالنسبة للخصائص الإلكترونية، تشير نتائجنا إلى أن المركبين  $Ba_2GdReO_6$  و  $Ba_2YbTaO_6$  يقدمان صفة شبه معدنية مع فجوة طاقة مباشرة ( $\Gamma-\Gamma$ ) بينما المركب  $Ba_2GdTaO_6$  يقدم صفة شبه موصلة. بالنسبة للخصائص المغناطيسية، فإن العزم المغناطيسي الإجمالي يرجع بشكل أساسي إلى العزم المغناطيسي لذرات عناصر الأرض النادرة  $Gd$  و  $Yb$ . فيما يتعلق بالخصائص الضوئية للمركبات ( $B=Gd, Yb$ )،  $Ba_2BTaO_6$ ، تشير تنبؤاتنا التي تم الحصول عليها باتباع المنحنيات الممثلة لدالة العزل الكهربائي والامتصاص والانعكاس الضوئي، إلى أن هذه البيروفسكايتات ذات الأكسجين المزدوج لها إمكانيات تطبيقات مثيرة للاهتمام وفعالة في الأنظمة الإلكترونية الضوئية في مجال الأشعة فوق البنفسجية، بما في ذلك أجهزة استشعار الأشعة فوق البنفسجية وكذلك أجهزة الكشف الضوئي وعاكسات الأشعة فوق البنفسجية. كما قمنا بحساب الثوابت المرورية ( $C_{ij}$ )، ومعامل يونج ( $E$ )، ونسبة بواسون ( $\sigma$ )، وعامل تباين الخواص ( $A$ )، ومن خلال هذه النتائج أكدنا أن مركباتنا مستقرة، وقابلة للسحب، وصلبة بطبيعتها. أخيراً، باستخدام نظرية نقل بولتزمان كمرجع في كود BoltzTraP كما هو مطبق في كود Wien2k، قمنا بدراسة و تحليل الخصائص الحرارية الكهربائية، مثل التوصيل الكهربائي ومعامل Seebeck ومعيار الأداء (figure de Merit)، وبناء على هذه النتائج المهمة جداً، يمكن القول ان هذه المواد تتمتع بإمكانات واعدة في التطبيقات الحرارية.

**الكلمات المفتاحية:** الخواص الهيكلية، الخواص الحرارية، البيروفسكايت المزدوج، شبه المعدني، نصف أشباه الموصلات، mBJ، GGA، DFT.



# **REMERCIEMENTS**

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M) de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara, sous la direction de Monsieur **KHENATA Rabah** Professeur à l'Université de Mascara.*

*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 Monsieur **MATOUGUI Mohamed**, 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 BALTACH HADJ**, qui a bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse, ainsi qu'aux **Professeurs BELFEDAL Abdelkader et RIANE HOUARIA** d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche.*

*Je remercie vivement mes collègues qui m'ont soutenu pendant cette période ; **Mme. BOUHADJAR KHADIDJA** et **Mlle. MAKHETICHE Manale** pour leurs précieuse aide technique et scientifique autant que pour les discussions enrichissantes qui m'ont beaucoup aidé à bien maîtriser le code Wien2k. J'adresse mes profonds remerciements au **Professeur Samir BENTATA**, **Dr. LANTRI Tayeb**, **Dr. HOUARI Mohammed** et **Dr. HAID Slimane** pour leur discussions scientifiques et fructueuses et pour les avoir aidés à maîtriser le code Wien2k. C'est avec honneur, Je tiens aussi à remercier **Mme RIANE HOUARIA** professeur de l'Université de Mascara et le **Professeur SEDDIK Tayeb** ainsi qu'aux enseignant **M. MERABIHA Omar** 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. Et **spécialement ma famille** qui m'a encourager et soutenu sans fins. Enfin je ne saurais oublier tout l'équipe de notre **laboratoire LPQ3M** 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 **B.I .Yasmine**

## 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 sœurs et mon frère*

*À toute ma famille grande et petite.*

*À Tous mes amis et mes collègues*

*À tous ceux qui me sont chers et comptent pour moi.*

*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...*

*B.I. Yasmine*

## *TABLE DES MATIÈRES*

<b>Résumé</b>	<b>II</b>
<b>Remerciements</b>	<b>V</b>
<b>Dédicace</b>	<b>VI</b>
<b>Table des matières</b>	<b>VII</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>X</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>XI</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>VII</b>
<b>Introduction général</b>	<b>01</b>

### CHAPITRE.I :

#### **PRESENTATION DES MATERIAUX PEROVSKITES ET GENERALITESUR LE MAGNETISME**

I. 1.	Introduction .....	08
I. 2.	Présentation des Pérovskites .....	08
I.2.1	Description de la structure pérovskite simple .....	09
I. 2.2.	Du pérovskite simple à double pérovskite .....	10
I. 3.	Critères de stabilité d'une structure pérovskite .....	11
I.3.1.	Facteur de tolérance .....	11
I.3.2.	L'Ionicité des liaisons.....	12
I.3.3.	Coordination en fonction du rayon ionique .....	13
I. 4.	Les écarts à la structure prototype .....	13
I.4.1.	L'inclinaison des octaèdres « classification de Glazer » .....	14
I.4.2.	Distorsions d'origines électroniques .....	15
I. 5	Généralité sur le magnétisme .....	17
I 5.1.	L'origine de magnétisme.....	17
I. 5.2.	Les différents types de magnétisme .....	17
I.5.2.1	Le diamagnétisme.....	17
I.5.2.2	Le paramagnétisme.....	18
I.5.2.3	Le ferromagnétisme.....	19
I.5.2.4	L'antiferromagnétisme .....	19
I.5.2.5	Le ferrimagnétisme.....	20
I.6	Interactions d'échanges .....	20
I.6.1	Super échange .....	21
I.6.2	Double échange .....	22
I.7.	La Spintronique .....	22
I.7.1	Définition et historique .....	22
I.7.2	Application de le Spintronique.....	23
I. 8.	Phénomène de la Spintronique .....	24
I.8.1	La Magnétorésistance Géante (MRG).....	24
I.8.2	La Magnétorésistance Colossale (MRC).....	25
I.8.3	La Magnétorésistance Tunnel (MRT) .....	26
I. 9.	Thermoélectricité .....	27
I.9.1	Effets thermoélectriques.....	27
I.9.1.1	Effet Seebeck.....	27
I.9.1.2	Effet Peltier .....	28

## SOMMAIRE

I.9.1.3	Effets Thomson.....	29
I.9.2	Coefficients thermoélectriques.....	29
I.9.3	Applications thermoélectriques actuelles .....	30
I. 10.	Domaines d'application des pérovskites.....	31
I. 11.	Conclusion.....	32
I. 12.	Bibliographie .....	33

### **CHAPITRE.II :** **METHODE DE CALCULS ET** **FORMALISMES**

II . 1.	Introduction.....	38
II.2	l'équation de Schrödinger et l'Hamiltonian exact du cristal .....	38
II .3	Mise en œuvre des approximation .....	40
II. 3.1	L'approximation de Born-Oppenheimer .....	40
II .3.2	L'approximation de Hartree-Fock.....	42
II 4.	La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	43
II 4. 1	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	44
II. 4. 2	Les équations de Kohn-Sham.....	46
II. 4. 3	Résolution des équation de Kohn-Sham .....	47
II.5.	Les différents types de fonctionnelles d'échangcorrélation.....	49
II 5. 1	L'approximationde la densité locale (LDA).....	49
II. 5. 2	Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA.....	50
II. 5.3	L'approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	50
II.4.5	La résolution de l'équation de Poisson .....	48
II .1.	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total .....	54
II. 6. 1	La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	54
II. 7. 1	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) .....	56
II. 8. 1	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) ..	57
II. 9. 1	Les fenêtres d'énergie multiple .....	58
II. 10. 1	Développement en orbitales locale (La méthode LAPW+LO) .....	59
II. 11. 1	Description et utilisations du code WIEN2k.....	59
II. 12. 1	II.7.3. Calcul auto-cohérent.....	61
II. 13. 1	Détermination des propriétés.....	63
II. 14. 1	II.8. Conclusion.....	63
II. 15. 1	II.9 Références bibliographiques.....	64

**CHAPITRE.III: RESULTATS ET DISCUSSIONS**

III.1	Introduction .....	68
 <b>III.2 Partie 1 : Etude des propriétés physiques du matériau double pérovskite Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub></b>		
III.2.1	Détail de calcul.....	69
III 2.2.	Propriétés structurales.....	71
III.2.2.1	Facteur de tolérance et énergie de formation .....	71
III.2.3.	Propriétés électroniques.....	73
III.2.3.1.	Structure de bande.....	73
III.2.3.2.	Densité d'états.....	77
III.2.4.	Propriétés magnétiques.....	80
III.2.6.	Propriétés de transport.....	81
III.2.6.1.	Coefficient de Seebeck.....	81
III.2.6.2.	Conductivité électrique.....	83
III.2.6.3.	Conductivité Thermique.....	85
III.2.6.4.	Facteur de Mérite.....	87
III .2.7.	Propriétés élastiques .....	89
III.2.8.	Conclusion .....	93
III.2.9.	Références bibliographiques.....	95
 <b>III.3 Partie II : Etude des propriétés physiques de composé double pérovskites Ba<sub>2</sub>B'TaO<sub>6</sub> avec (B'= Gd, Ta)</b>		
III.3.1	Détail de calcul.....	97
III.3.2.	Propriétés structurales.....	98
III.3.2.1	facteur de tolérance et énergie de formation .....	98
III.3. 2.2.	Détermination des paramètres d'équilibres et stabilité magnétique.....	98
III.3.3.	Propriétés électroniques .....	99
III.3.3.1.	Structure de bande.....	101
III.3.3.2.	Densité d'états.....	104
III.3.3.3.	Propriétés magnétiques.....	107
III.3.4.	Propriétés optiques .....	108
III.3.4.1.	La fonction diélectrique complexe ( $\epsilon$ ) .....	108
III.3.4.2	Coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) .....	112
III.3.4.3.	La Réflectivité (R) .....	114
III.3. 5.	Propriétés thermoélectriques .....	116
III.3. 5.1.	Le coefficient Seebeck .....	117
III.3. 5.2	conductivité électrique.....	120
III.3. 5.3	conductivité thermique.....	122
III.3. 5.4.	Facteur de mérite.....	122
III.3.6.	Propriétés élastique .....	126
III.3.7.	Conclusion.....	127
III.2.8.	Références bibliographiques.....	129
	Conclusion général.....	132

# **LISTE DES TABLEAUX**

<b>TABLEAU I.1:</b> Évolution de la structure cristalline par rapport la valeur du facteur de tolérance ...	<b>12</b>
<b>TABLEAU II.1 :</b> Quelques inconvénients pour chaque approximation.....	<b>51</b>
<b>TABLEAU. III.2.1:</b> Les rayons atomiques des sphères muffin-tin (RMT) des composés Ba <sub>2</sub> GdReO <sub>6</sub> .....	<b>70</b>
<b>TABLEAU III.2.2:</b> Valeurs de facteur de tolérance et l'énergie de formation.....	<b>71</b>
<b>TABLEAU.III.2.3 :</b> Paramètres de réseau d'équilibre calculés : a (Å), module de compressibilité B GPa, sa dérivée par rapport à la pression B' et l'énergie de l'état fondamental E (eV) des doubles pérovskites cubiques Ba <sub>2</sub> GdReO <sub>6</sub> , en utilisant GGA et GGA+U méthodes, en comparaison avec les valeurs disponibles dans la littérature.....	<b>72</b>
<b>TABLEAU III.2.4:</b> Moment magnétique total, partiel et interstitiel des Ba <sub>2</sub> GdReO <sub>6</sub> double Pérovskite en (μ <sub>B</sub> ).....	<b>81</b>
<b>TABLEAU.III.2.3:</b> Les constantes élastiques et les divers modules (G, E et σ) du Ba <sub>2</sub> GdReO <sub>6</sub> .....	<b>92</b>
<b>TABLEAU III.3.1:</b> Les valeurs de facteur de tolérance et l'énergie de formation utilisées pendant nos calculs.....	<b>99</b>
<b>TABLEAU. III.3.2:</b> Présente les caractéristiques structurales : la constante de réseau d'équilibre a(Å), le module apparent B (GPa) et sa dérivée de pression B' .....	<b>101</b>
<b>TABLEAU III.3.3:</b> Valeur de l'énergie de la bande interdite en utilisant GGA, GGA+U et mBJ, en comparaison avec les valeurs disponibles dans autre travaux.....	<b>106</b>
<b>TABLEAU III.3.4:</b> Moments magnétiques totaux (μ <sub>cell</sub> ), locaux et interstitiels (μ <sub>inst</sub> ) pour la doubles pérovskites (DPs) Ba <sub>2</sub> BTaO <sub>6</sub> (B=Gd, Yb) en utilisant GGA,GGA+U(U=4 eV) et TB-mBj-GGA+U (U = 4 eV). .....	<b>107</b>
<b>TABLEAU. III.3.5:</b> Les constants élastiques calculés et les modules élastiques calculés en en utilisant l'approximation de GGA-PBE.....	<b>126</b>

# **LISTE DES FIGURES**

FIGURE. I.1: La pérovskite Titanate de Calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ).....	<b>09</b>
FIGURE. I.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite de type $\text{ABX}_3$ .....	<b>10</b>
FIGURE I.3 : Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ( $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ) .....	<b>11</b>
FIGURE I.4 : Comment calculé le facteur de tolérance. ....	<b>12</b>
FIGURE I.5 : Exemple de représentation de la notation de Glazer pour 3 groupes d'espace différents( $\text{Pm}\bar{3}\text{-m}$ , $\text{Pnma}$ et $14/\text{mcm}$ ) .....	<b>14</b>
FIGURE I.6: : 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 1er ordre. Les trois systèmes $\mathbf{a}^0\mathbf{b}+\mathbf{b}+$ , $\mathbf{a}-\mathbf{b}-\mathbf{b}-$ et $\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c}+$ ne sont pas observés dans les pérovskites à l'état massif .....	<b>15</b>
FIGURE I.7: Levée de la dégénérescence des orbitales d sous l'influence d'un champ cristallin de symétrie : <i>a</i> ) Octaédrique, <i>b</i> ) Tétraédrique.....	<b>16</b>
FIGURE. I.8: (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.....	<b>17</b>
FIGURE I.9 : Arrangement des moments magnétiques dans un corps diamagnétique.....	<b>18</b>
FIGURE I.10 : Arrangement des moments magnétiques dans un corps paramagnétique.....	<b>18</b>
FIGURE. I.11 : Arrangement des moments magnétiques dans un corps ferromagnétique.....	<b>19</b>
FIGURE. I.13: Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique.....	<b>20</b>
FIGURE. I.14: Mécanisme de double échange : transfert simultané d'un électron d'un ion $\text{Mn}^{3+}$ vers un ion $\text{Mn}^{4+}$ à travers l'oxygène.....	<b>21</b>

FIGURE. I.15: Principe de l'effet Seebeck.....	<b>28</b>
FIGURE. I.16: Principe de l'effet Peltier.....	<b>28</b>
FIGURE. II.1 : Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn Sham.....	<b>48</b>
FIGURE. II.2 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques .....	<b>55</b>
FIGURE II.3 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur .....	<b>58</b>
FIGURE II.4. Organigramme des Programmes dans WIEN2k.....	<b>62</b>
FIGURE III.2.1. Structure cristalline de la double pérovskite cubique $Ba_2GdReO_6$ .....	<b>70</b>
FIGURE III.2.2: Énergie totale calculée en fonction du volume pour la $Ba_2GdReO_6$ , en utilisant les approximations GGA et GGA+U pour différentes phases magnétiques. ....	<b>73</b>
FIGURE III.2.3: Structures de bandes : Spin-up et Spin-dn du composé $Ba_2GdReO_6$ en utilisant les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ. ....	<b>76</b>
FIGURE. III.2.4: Variation du gap énergétique en fonction du paramètre d'Hubbard U pour $Ba_2GdReO_6$ .....	<b>77</b>
FIGURE. III.2.5: Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la double pérovskite $Ba_2GdReO_6$ en utilisant l'approximation GGA, GGA+U et Tb-mBJ. Le niveau de Fermi est fixé à zéro. ....	<b>79</b>
FIGURE. III.2.6: <b>a.b.c.</b> Evolution coefficient de Seebeck en fonction de la température pour le matériau double pérovskites (DPs) $Ba_2GdReO_6$ . ....	<b>83</b>
FIGURE. III.2.7: Variation de la conductivité électrique par temps de relaxation $\sigma / \tau$ en fonction de la température pour $Ba_2GdReO_6$ : a) en utilisant l'approximation mBJGGA b)	



en utilisant l'approximation GGA+U (U = 2 eV) et c) Avec l'approximation GGA+U (U = 6 eV).....	<b>85</b>
FIGURE. III.2.8: Variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour Ba <sub>2</sub> GdReO <sub>6</sub> : a) en utilisant l'approximation mBJ- GGA, b) en utilisant l'approximation GGA+U (U = 2 eV) et c) avec l'approximation GGA+U (U = 6 eV). ....	<b>87</b>
FIGURE. III.2.9: Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour Ba <sub>2</sub> GdReO <sub>6</sub> : a) en utilisant l'approximation mBJ- GGA, b) en utilisant l'approximation GGA+U (U = 2 eV) et c) Avec l'approximation GGA+U (U = 6 eV). ....	<b>89</b>
FIGURE. III.3.1: Structure cristalline du composé double pérovskite Ba <sub>2</sub> BTaO <sub>6</sub> (B = Gd, Yb) .....	<b>97</b>
FIGURE III.3.2: L'énergie totale calculée (Ry) en fonction du volume de nos composés doubles pérovskites (DPs) Ba <sub>2</sub> BTaO <sub>6</sub> B= (Gd, Yb), pour différentes phases magnétiques en utilisant les approximations de GGA. ....	<b>100</b>
FIGURE. III.3.3: Structure cristalline de la 1 configuration (FM) et la configuration (FiM ) .....	<b>101</b>
FIGURE. III.3.4: Structure de bande de Ba <sub>2</sub> GdTaO <sub>6</sub> avec les approximations : GGA, GGA+U (U=4eV) et TB-mBj- GGA+U (U=4eV)....	<b>103</b>
FIGURE. III.3.5: Structure de bande de Ba <sub>2</sub> YbTaO <sub>6</sub> avec les approximations : GGA, GGA+U (U=4eV) et TB-mBj- GGA+U (U=4eV). ....	<b>104</b>
FIGURE. III.3.6: Densités d'états totales et partielles de Ba <sub>2</sub> BTaO <sub>6</sub> (B = Gd, Yb) via les approximations GGA, GGA+U, et TB-mBj.....	<b>106</b>
FIGURE. III.3.7: La variation des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique de composé Ba <sub>2</sub> GdTaO <sub>6</sub> en fonction de la longueur d'onde obtenue par les trois	

approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA+U.....	<b>111</b>
FIGURE. III.3.8: La variation des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique de composé $Ba_2YbTaO_6$ en fonction de la longueur d'onde obtenue par les trois approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA+U.....	<b>112</b>
FIGURE III.3.9: Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour la doubles pérovskites (DPs) $Ba_2BTaO_6$ (B=Gd,Yb) en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA+U (U=4eV) pour les deux directions de spin.....	<b>114</b>
FIGURE III.3.10: Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour les doubles pérovskites (DPs) $Ba_2BTaO_6$ (B = Gd, Yb) en utilisant les approximations GGA, GGA+U, et mBj-GGA+U (U=4eV) pour les deux directions de spin.....	<b>116</b>
FIGURE III.3.11: Variation du coefficient Seebeck S en fonction de la température pour : (a) $Ba_2GdTaO_6$ dn, (b) $Ba_2GdTaO_6$ up et (c) $Ba_2YbTaO_6$ up en utilisant les trois approximations : GGA, GGA+U et mBJ-GGA.....	<b>119</b>
FIGURE III.3.12: Variation de la conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température pour : (a) $Ba_2GdTaO_6$ dn, (b) $Ba_2GdTaO_6$ up et (c) $Ba_2YbTaO_6$ up en utilisant les trois approximations : GGA, GGA+U et mBJ-GGA.....	<b>121</b>
FIGURE III.3.13: Variation de la conductivité thermique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température pour : (a) $Ba_2GdTaO_6$ dn, (b) $Ba_2GdTaO_6$ up et (c) $Ba_2YbTaO_6$ up en utilisant les trois approximations : GGA, GGA+U et mBJ-GGA.....	<b>123</b>
FIGURE III.3.14: Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour : (a) $Ba_2GdTaO_6$ dn, (b) $Ba_2GdTaO_6$ up et (c) $Ba_2YbTaO_6$ up en utilisant les trois approximations : GGA, GGA+U et mBJ-GGA.....	<b>125</b>

# **NOMENCLATURE**

Abréviations les plus couramment utilisées :

**DPs** : double pérovskite

**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 ».

**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<sub>xc</sub>** : Energie d'échange-corrélation « En anglais : Exchange-Correlation energy ».

**LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées « En anglais : Linearized Augmented Planewave ».

**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 ».

**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 Générale

Face à l'augmentation de la demande énergétique au niveau mondial, les chercheurs orientent leurs travaux vers la découverte de nouveaux matériaux permettant un approvisionnement durable et propre en énergie. Dans cette optique, les pérovskites simples et complexes sont apparues comme une famille de matériaux prometteurs pour le stockage et la conversion d'énergie dans ce domaine.

En 1839, le minéralogiste allemand Gustav Rose avait utilisé le terme de pérovskite [1] pour désigner le titanate de calcium de formule  $\text{CaTiO}_3$ . Ce choix visait à rendre hommage au minéralogiste russe L.A. Pérovski (1792-1858). Par la suite, cette dénomination a été étendue à tous les oxydes de formule générale  $\text{ABO}_3$ , admettant la même structure que  $\text{CaTiO}_3$ . Depuis leur découverte, les oxydes pérovskites ont fait l'objet de nombreuses recherches, du fait de l'extrême diversité des propriétés que ces matériaux peuvent présenter. On leur a par exemple découvert des propriétés ferroélectriques [2-4], piézoélectriques [5, 6], diélectriques [7, 8] ou encore de demi-métallicité [9-11].

Certaines doubles pérovskites (DPs) de formule  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  (où A = métal alcalino-terreux ou terre rare ; B, B' = métaux de transition ou terres rares) présentent des propriétés de demi-métaux, c'est-à-dire métalliques dans un canal de spin électronique et semi-conducteur dans l'autre. C'est le cas par exemple de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [12, 13],  $\text{Ba}_2\text{HoReO}_6$  [14] et  $\text{Ba}_2\text{ErReO}_6$  [15].

Les propriétés physiques très intéressantes de ces composés peuvent être attribuées à de petites variations de leur composition chimique. Ainsi, selon le choix des cations A, B et B', une grande diversité de caractéristiques électriques et magnétiques peut être obtenue, telles que métallicité, demi-métallicité, multiferroïcité, ferromagnétisme (FM), ferrimagnétisme (FIM), antiferromagnétisme (AFM) et magnétorésistance colossale [16-22]. Cette variété ouvre la voie à un large éventail d'applications potentielles comme les réfrigérateurs magnétiques. Les résonateurs diélectriques, les oscillateurs commandés en tension, les filtres duplex dans les téléphones mobiles et les systèmes de communication fonctionnant dans la gamme des micro-ondes (300 MHz à 30 GHz) [23], ainsi que les dispositifs magnéto-optiques [24], constituent autant d'exemples d'applications envisageables pour ces matériaux.

Les méthodes de modélisation et de simulation sont des approches privilégiées pour l'étude des matériaux à l'échelle atomique, grâce aux avancées rapides en informatique qui facilitent la prédiction de nouveaux matériaux ou alliages aux propriétés prometteuses.

Actuellement, grâce aux modèles de premiers principes, il est possible de calculer les propriétés d'un matériau non encore synthétisé en ne connaissant que les atomes le constituant. Les méthodes ab initio font partie des approches de modélisation et simulation les plus reconnues pour obtenir la quantité d'informations sur l'origine microscopique des caractéristiques des matériaux. L'objectif de cette thèse est d'étudier théoriquement par des méthodes ab initio les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, optiques, élastiques et thermoélectriques des composés  $Ba_2GdReO_6$  et  $Ba_2BTaO_6$  ( $B = Gd$  et  $Yb$ ). Pour cela, nous utilisons la méthode des ondes planes linéairement augmentées sous un potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange-corrélation est traité via l'approximation GGA-PBE du gradient généralisé de Perdew-Burke-Erzerhof et GGA+U, U représente le coefficient d'Hubbard. Ce dernier prend en considération les effets d'écrantage dus aux électrons des couches internes des atomes possédant des orbital d et f partiellement remplies et qui ont pour effet de réduire la portée des interactions effectives entre les électrons. Nous avons également appliqué la correction de Becke-Johnson modifiée par Tran et Blaha (TB-mBJ) sur l'approximation GGA+U dans le but de se rapprocher au mieux des résultats de gap expérimentaux.

Succédant à une introduction générale, ce mémoire adopte le plan suivant :

Dans le premier chapitre, nous présenterons certaines généralités relatives aux matériaux pérovskites. Puis nous y rappellerons également quelques notions de base propres au magnétisme ainsi que les différents types existants dans cette catégorie ; nous aborderons brièvement le sujet de la Spintronique et leur application actuelle. Par la suite nous détaillerons le concept de thermoélectricité ainsi que ses effets associés, avant d'aborder certaines applications découlant des propriétés de ces composés dans les technologies actuelles.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du cadre théorique ayant servi de fondement à ce travail. On y trouvera ainsi un exposé des principes essentiels de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec un accent particulier mis sur la composante d'échange-corrélation dont dépend dans une large mesure la qualité des résultats produits. Sera également détaillée la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), de même qu'une description succincte du code Wien2k auquel il a été fait appel.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus lors de l'étude des diverses propriétés des double pérovskites. Ce chapitre se compose de deux parties :

Dans la première, nous exposant les résultats obtenus concernant le composé  $Ba_2GdReO_6$

Tandis que dans la deuxième, nous présentons ceux obtenus du composé  $Ba_2BTaO_6$  (B = Gd et Yb).

En conclusion, ce travail se termine par une synthèse générale récapitulant les principaux résultats obtenus avec les interprétations physiques correspondantes. Nous proposerons également quelques perspectives pouvant faire l'objet de travaux ultérieurs.

**Références bibliographiques**

- [1] E. C. C. d. Souza et al, Materials Research, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [2] J. Scott et al, Applied Physics Letters, vol. 76, pp. 3801-3803, 2000.
- [3] J. J. Urban et al, Journal of the American Chemical Society, vol. 124, pp. 1186-1187, 2002.
- [4] A. Dejneka et al, Scientific Reports volume 9, 3677 (2019)
- [5] S. A. Khan et al. Ferroelectrics, vol. 541, pp. 54-60, 2019.
- [6] R. Song et al. Available at SSRN 3406952, 2019.
- [7] B. Garbarz-Glos et al. Integrated Ferroelectrics, vol. 196, pp. 70-77, 2019.
- [8] R. Gotardo et al. Ferroelectrics, vol. 534, pp. 95-102, 2018.
- [9] B. Bouadjemi et al. Solid State Communications, vol. 168, pp. 6-10, 2013.
- [10] G. Chen et al, International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering (MEIC-14), 2014.
- [11] A. Sajawal et al. Materials Research Express, vol. 5, p. 116103, 2018.
- [12] D. Sarma. Current Opinion in Solid State and Materials Science **5** 261 (2001),
- [13] K. I. Kobayashi et al. Nature, **395** 677, 27167 (1998)
- [14] Haid, S et al, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 34: 2893-903(2021).
- [15] S;Haid et al. Solid state communications, 294: 29-35 (2019).
- [16] . G. Vaitheeswaran et al. Applied Physics Letters, **86** 032513 (2005),
- [17] W. E. Pickett,. Physical review B **57** 10613, (1998) E. Carvalho et al. Computational materials science. **40** 417 (2007),
- [18] S. Kumar, et al. Physical Review B **82** 134429 (2010), M. Azuma et al. Journal of the American Chemical Society **127** 8889 (2005),



- [19] C. Meneghini et al. Physical Review Letters **103** 046403 (2009),
- [20] S. Lv et al .Computational materials science **49** 266 (2010),
- [21] H. Das et al. Applied Physics Letters **92** 201912 (2008),
- [22] I. Gorodea, M. Goanta et al. Journal of Alloys and Compounds **632** 805 (2015),

# **Chapitre I : Généralités sur les matériaux Pérovskites simples et doubles**

## I.1. Introduction

Ces derniers temps, un intérêt croissant a émergé parmi les chercheurs pour les familles de composés pérovskites simples et complexes en tant que matériaux prometteurs pour la Spintronique. Cela est dû à leurs propriétés hautement intéressantes, notamment leur demi-métallicité, qu'il s'agisse de demi-métal ferromagnétique ou de demi-métal ferrimagnétique [1].

Dans ce chapitre, nous débiterons par une présentation générale des Pérovskites en abordant leur historique, leurs structures associées ainsi que leur classification en pérovskites simples ou doubles. Par la suite, nous entamerons une étude plus approfondie dans le domaine du magnétisme et celui de la Spintronique. Pour conclure ce chapitre, nous aborderons brièvement le sujet de la thermoélectricité et les nombreux autres domaines d'application des pérovskites.

### 1. 2. Présentation des Pérovskites

Les pérovskites, une famille particulière de solides cristallins inorganiques, sont célèbres pour leurs propriétés physiques diverses. Le terme "pérovskite" a été inspiré du minéral naturel  $\text{CaTiO}_3$ , également connu sous le nom de titanate de calcium. Ce minéral a été découvert en 1839 par le géologue Gustav Rose et a été nommé en l'honneur du minéralogiste russe Lev Alekseevich Von-Perovsky [2]. Par la suite, le terme "pérovskite" a été élargi pour englober tous les oxydes qui ont la formule générale  $\text{ABO}_3$ . Ces oxydes sont réputés pour leurs propriétés fascinantes et leur large éventail d'applications dans des domaines tels que les semi-conducteurs et les ferroélectriques. Dans la structure des pérovskites, le cation A présente un cation de grande taille à faible charge (généralement monovalent), le cation B est un cation de petite taille ou un métal de transition, tandis que X est un anion (souvent O ou un halogène).

Au cours de la dernière décennie, les structures cristallines des pérovskites ont suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés physiques étendues. Ces propriétés comprennent la ferroélectricité [3,4], les propriétés diélectriques [5] ainsi que les propriétés d'isolation diélectrique [5]. De plus, les pérovskites ont également montré des propriétés de supraconductivité [6-7] et d'autres caractéristiques intéressantes [8 - 10]. Ces matériaux se présentent sous forme de deux structures : les pérovskites simples et les pérovskites complexes.



Figure. I.1. La pérovskite Titanate de Calcium ( $\text{CaTiO}_3$ )

### I. 2. 1. Description de la structure pérovskite simple

La structure pérovskite est décrite comme cubique à faces centrées, appartenant au groupe spatial  $Pm\bar{3}m$  (#221), avec un paramètre de réseau  $a^0$  d'environ 4 Å [11]. Dans cette structure cristalline, les sommets du cube sont occupés par des atomes A, qui sont entourés de 12 anions disposés en formes cubiques et octaédriques. L'atome B est situé au centre du cube, entouré de six anions disposés en octaèdre. De plus, une face du cube contient un atome d'oxygène, qui est entouré de deux cations B et de quatre cations A. La cellule unitaire pérovskite de cette structure contient un total de 5 atomes, dont un atome cation A et un atome Cation B et trois atomes d'oxygène. Cela crée un arrangement compact dans lequel les atomes occupent jusqu'à 74 % de l'espace dans une cellule unitaire cubique à faces centrées. La disposition de base des oxydes de pérovskite de type  $\text{ABX}_3$  est représentée à la Figure I.2. Les positions des atomes A, B et X sont les suivantes : A (0.0.0), B (0.5, 0.5, 0.5),  $X_1$  (0.5, 0.5, 0),  $X_2$  (0.5, 0, 0.5) et  $X_3$  (0, 0.5, 0.5) et le groupe spatial associé à cette structure est désigné N°221.

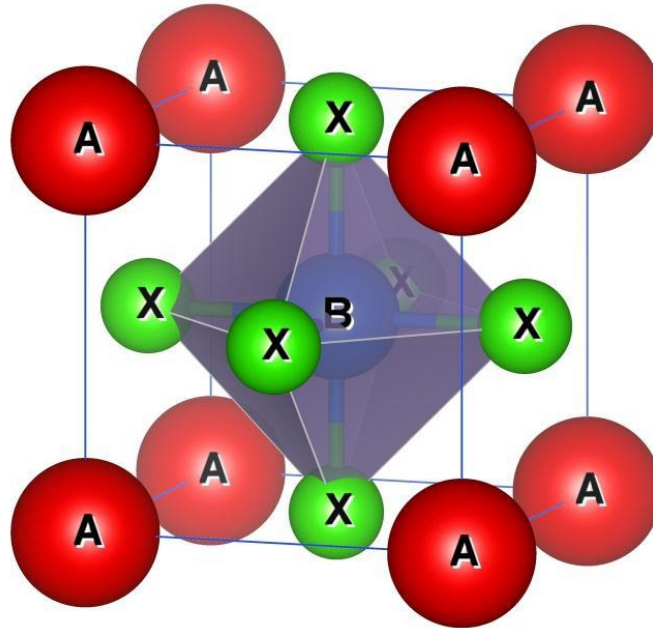


Figure.I.2 : Maille élémentaire de la structure pérovskite de type  $ABX_3$ .

## I. 2.2. Du pérovskite simple au double pérovskite

La structure cristalline du pérovskite double est similaire à celle de la pérovskite simple, mais sa composition chimique est différente, étant du type  $A_2BB'O_6$ . Par conséquent, la maille unitaire d'une pérovskite double est deux fois plus grande que celle d'une pérovskite simple. Cette structure résulte de l'association de deux matériaux aux structures de type pérovskite (l'un est de type  $ABO_3$  et l'autre de type  $AB'O_3$ ). La structure ordonnée du pérovskite double  $A_2BB'O_6$  est représentée sur la figure I.3 [12]. Dans cette structure, chaque atome du cation B ou B' est entouré d'octaèdres d'oxygène, tandis que chaque atome B est entouré de 6 atomes B', et vice versa. S'il existe une différence significative de taille ou de valence entre les ions B et les ions B', ils occuperont des positions cristallines alternées. Les atomes de type B sont en contact uniquement avec les atomes de type B' et vice versa, ce qui donne lieu à deux arrangements de sous-réseaux entrelacés d'octaèdres  $BO_6$  et  $B'O_6$ . D'autres arrangements de pérovskites doubles sont également possibles, par exemple :  $AA'B_2O_6$  ou  $AA'BB'O_6$ .

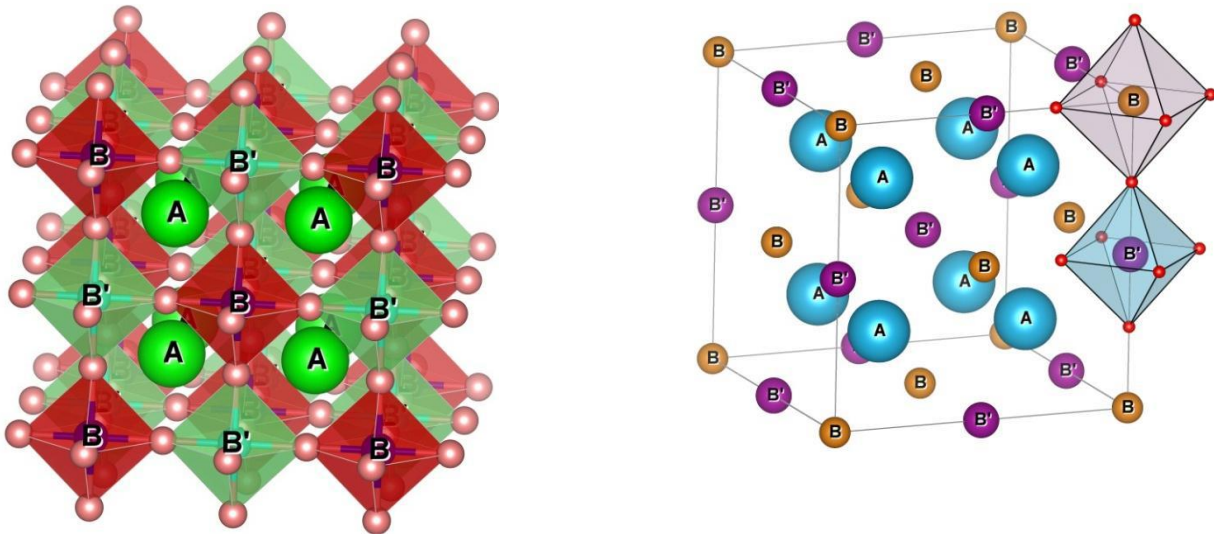


Figure. I.3: Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ( $A_2BB'O_6$ ).

### I. 3. Critères de stabilité d'une structure pérovskite

#### I. 3. 1. Facteur de tolérance

La structure des pérovskites  $ABO_3$  présente une grande flexibilité, offrant un large éventail d'applications en fonction de la position des atomes A et B. La relation entre les longueurs  $A-O$  et  $B-O$  est essentiel pour déterminer les différentes propriétés de ces matériaux. Une structure cristalline cubique idéale est caractérisée par une distance entre les ions B et O égale à  $a/2$  (où  $a$  est la constante de réseau) et une distance entre les ions A et O égale à  $a/\sqrt{2}$ . Les atomes de A et B obéissent à la relation :

$$R_A + R_O = \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad \text{I.1}$$

Cependant, dans les composés de type pérovskite  $ABO_3$ , cette équation n'est pas toujours vérifiée. En 1926, Victor Moritz Goldschmidt [13] a proposé ce qui est devenu connu sous le nom de « facteur de tolérance » pour évaluer la stabilité structurale des pérovskites en fonction des distances interatomiques  $R-A$  et  $R-O$  [14]. Le facteur de tolérance ( $t$ ) est calculé comme suit :

$$t = R_A + R_O / \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad \text{I.2}$$

Où  $R-A$ ,  $R-B$  et  $R-O$  représentent respectivement les rayons ioniques des cations A, B et O. Les valeurs de rayon ionique utilisées pour calculer «  $t$  » ont été déterminées

empiriquement et sont répertoriées dans le tableau de Shannon et Prewitt [15]. En fonction de la valeur de «  $t$  », des changements structuraux sont observés par rapport à la structure cubique prototype.

Lorsque «  $t$  » s'approche de 1, la structure cristalline cubique de type pérovskite est conservée. Tant que la valeur «  $t$  » est comprise entre  $0,75 < t < 1,06$ , le matériau conserve une structure de type pérovskite [16]. Le tableau I.1 répertorie les différentes structures cristallines possibles, variant selon la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt.

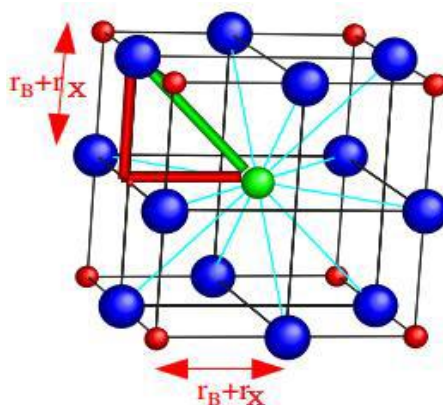


Figure. I.4 : Comment calculé le facteur de tolérance.

Tableau.I.1 : Évolution de la structure cristalline par rapport la valeur du facteur de tolérance

$t < 0.75$ ilménite			
<b><math>0.75 &lt; t &lt; 1.06</math></b> Pérovskite	$0.75 < t < 0.90$	$0.90 < t < 0.95$	$0.95 < t < 1.06$
	Distorsion <b>Orthorhombique</b>	Distorsion <b>Rhomboédrique</b>	<b>Cubique</b>
$t > 1.06$ Hexagonal			

### I. 3. 2. Ionicité des liaisons

La stabilité thermique des structures pérovskites  $ABO_3$  peut être évaluée sur la base de l'ionicité des liaisons anion-cation ou de l'ionicité moyenne de la structure. Cette ionicité est quantifiée par l'équation I.3, basée sur la différence d'électronégativité sur l'échelle de Pauling [17]. Une valeur  $\bar{\chi}$  plus élevée indique un composé avec une meilleure stabilité thermique :

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

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

Pour les pérovskites doubles, la relation I.3 peut être reformulée comme suit :

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

### I. 3.3. Coordination en fonction du rayon ionique

Dans la structure pérovskite  $ABO_3$ , plusieurs éléments du tableau périodique de Mendeleïev peuvent occuper les positions A et B, mais l'important est que  $A^{m+}$  représente un cation d'un métal alcalino-terreux ou d'un groupe de métal de transition, tandis que  $B^{n+}$  doit être un cation d'un métal de transition. Un métal ou un groupe de métaux des terres rares. La stabilité de la structure pérovskite peut également être évaluée sur la base de la coordination des cations A et B.

Dans ce cas, il est crucial que le rayon ionique du cation B soit d'au moins 0,51 Å pour maintenir la coordination de 6. De plus, le rayon ionique doit être d'au moins 0,9 Å pour que le cation A maintienne une coordination de 12 [18].

### I. 4. Les écarts à la structure prototype

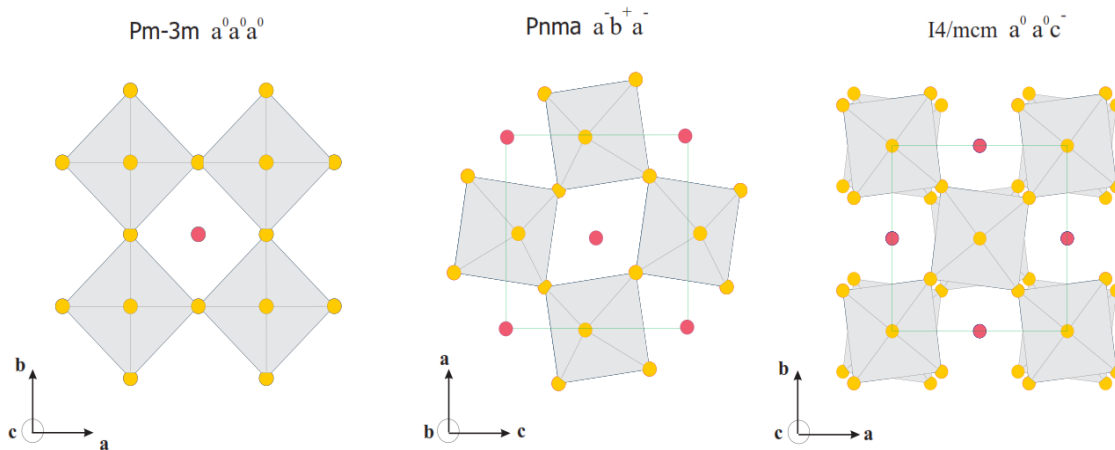
La plupart des pérovskites présentent différentes transformations structurales lorsque des paramètres externes tels que la température et la pression changent. À température ambiante, la plupart des oxydes de pérovskite n'ont pas de structure cubique. Les structures déformées sont obtenues en supprimant un ou plusieurs éléments de symétrie du groupe spatial  $Pm\bar{3}m$  [19,20]. Ces suppressions sont motivées par les raisons suivantes :

- Rotation ou inclinaison de l'octaèdre due à la taille du cation A, qui peut être trop grande ou trop petite pour une position donnée [21, 22-28].
- Augmentation covalente des liaisons A-O et/ou B-O.
- Le cation B sort du centre octaédrique [29].
- Distorsion octaédrique ( $BO_6$ ) due à l'effet Jahn-Teller [29-32].



### I.4.1 - L'inclinaison des octaèdres selon la classification de Glazer

En 1972, Glazer a proposé 23 systèmes potentiels pour faire tourner les octaèdres autour des trois axes d'un prototype de structure pérovskite cubique. Ces systèmes se distinguent par une représentation symbolique descriptive dans laquelle les trois directions principales du prototype de grille cubique servent d'axes de rotation. Chaque rotation autour d'un axe est décrite par deux symboles. Le premier symbole, représenté par les lettres a, b et c, représente l'ampleur (ou l'angle) de la rotation autour de cet axe par rapport à la rotation autour d'autres axes. Le deuxième symbole (+) ou (-) indique si les sens de rotation des octaèdres dans les couches adjacentes sont identiques ou opposés. De plus, un indice de « 0 » signifie qu'il n'y a pas de rotation autour de l'axe considéré. La figure I.5 illustre les trois systèmes les plus couramment utilisés.



**Figure. I.5 :** Exemple de représentation de la notation de Glazer pour 3 groupes d'espace différents (**Pm3-m**, **Pnma** et **14/mcm**).

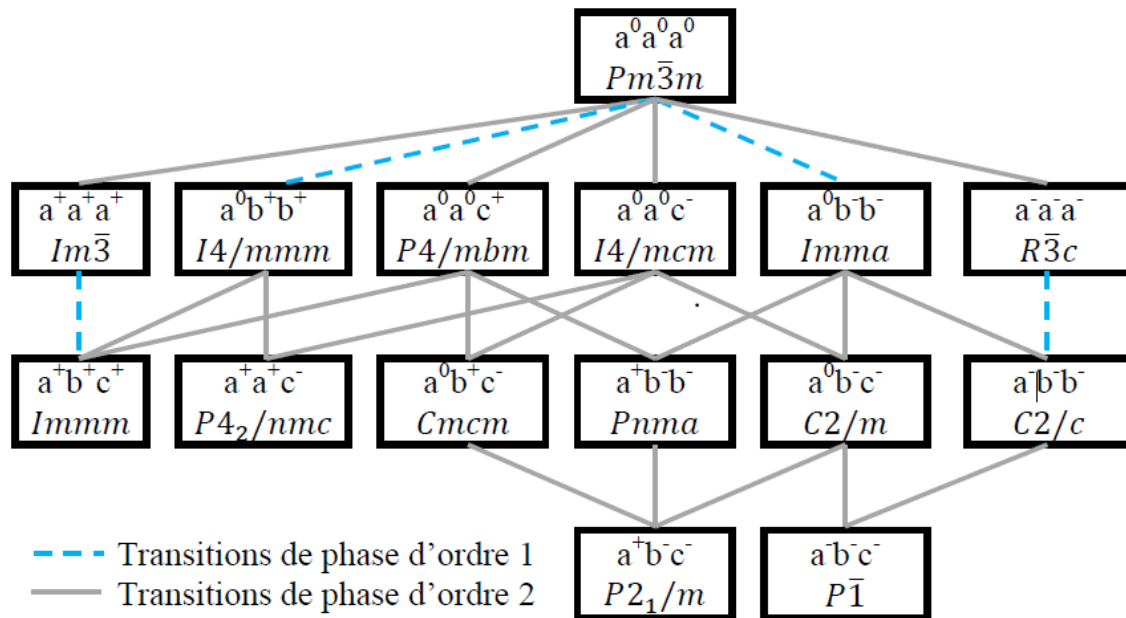
Où :

$a^\circ a^\circ a^\circ$ : décrit la pérovskite idéale cubique avec un groupe d'espace **Pm3-m**

$\bar{a} b+ a-$ : 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**.

$a^\circ a^\circ c-$ : représente l'amplitude de rotation, elle 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 **14/mcm**.

Récemment, Howard et Stokes [33] ont démontré que les cristaux de pérovskite n'ont en réalité que 15 modes de rotation différents. Ils ont fait cette déduction en utilisant une analyse basée sur la théorie des groupes et en établissant des relations de groupes entre ces modèles, comme le montre la figure I.6.



**Figure. I.6 :** Diagramme des relations groupe au sous-groupe décrivant les rotations d'octaédres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions de phases de groupe au sous-groupe qui sont nécessairement de 1er ordre [33]. Les trois systèmes  $a^0b^+b^+$ ,  $a^-b^-b^-$  et  $a^+b^+c^+$  ne sont pas observés dans les pérovskites à l'état massif [34].

## I. 4.2. Distorsions d'origines électroniques

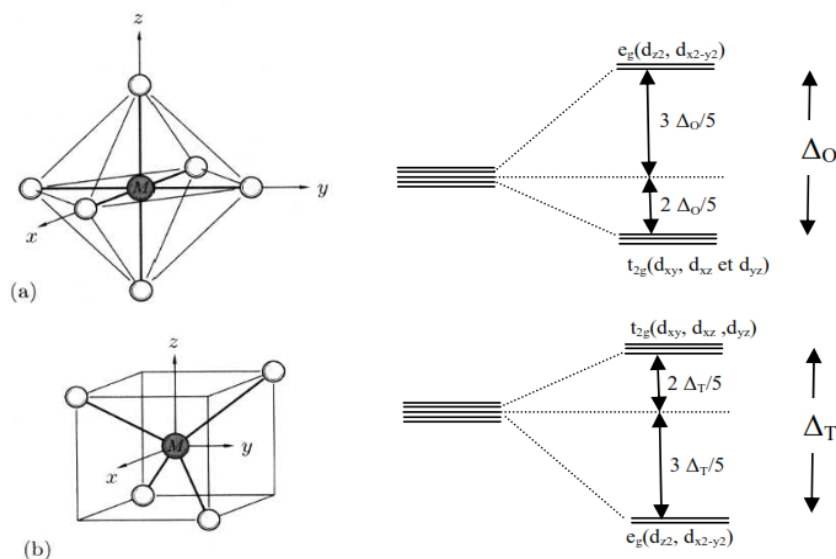
Les structures pérovskites subissent des déformations structurales dues à deux principaux facteurs : les effets de taille des cations et les distorsions liées à l'instabilité électronique. Ces distorsions peuvent être attribuées à l'allongement ou à la compression des octaédres  $BO_6$ .

### I. 4.2. a : La dégénérescence des orbitales d

En 1930, Hans Bethe et John Hasbrouck Van Vleck [34] ont développé un modèle basé sur des interactions purement électrostatiques pour expliquer la distribution électronique dans les orbitales centrales des ions métalliques dans des environnements présentant des symétries différentes. Ils ont démontré qu'un champ électrique, appelé champ cristallin, détruit la symétrie sphérique des ions gazeux. Cette violation de la dégénérescence des orbitales d dépend de la géométrie des ions du complexe (Figure I. 7 : a et b).

Pour les composés de type pérovskite, le cation B (métal de transition) est situé au centre d'un

octaèdre formé d'atomes d'oxygène. Dans cette configuration, ces cations sont affectés par la symétrie octaédrique du champ cristallin (Oh), provoquant l'augmentation de la dégénérescence des orbitales d de la manière suivante (Figure I.7 : a) : énergies de formation orbitale dxz, dxy et dyz Niveau t<sub>2g</sub> (troisième dégénérescence), tandis que les orbitales dz<sup>2</sup> et dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> forment par exemple un niveau d'énergie (deuxième dégénérescence).

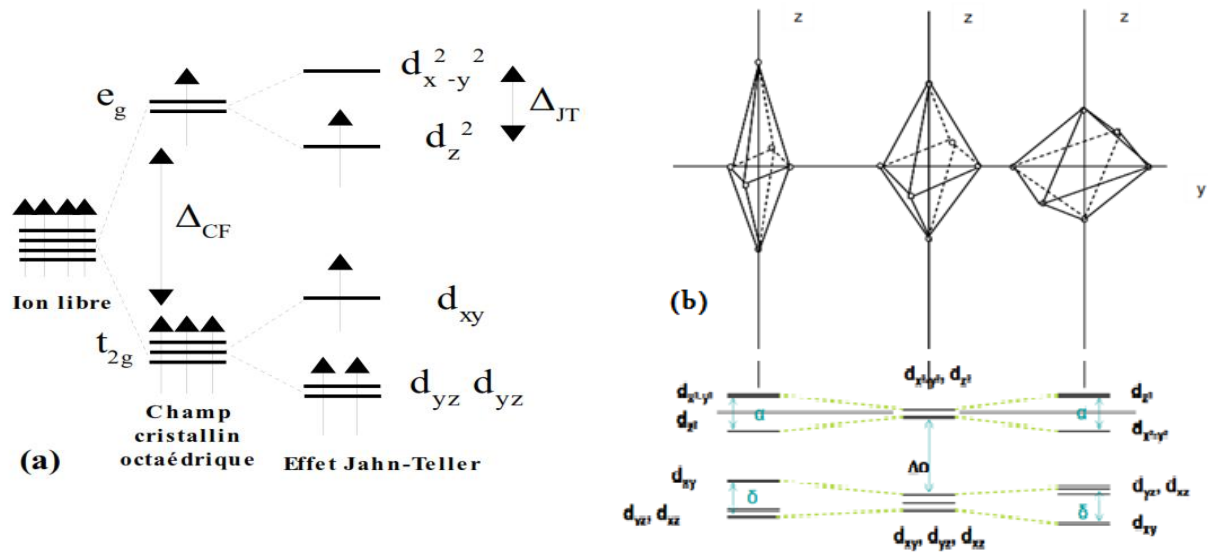


**Figure. I.7 :** Levée de la dégénérescence des orbitales d sous l'influence d'un champ cristallin de symétrie : **a)** Octaédrique, **b)** Tétraédrique [35]

#### I. 4.2. b. Effet Jahn-Teller

Lorsque les orbitales d dégénérées sont occupées de manière asymétrique, il n'est pas clair quelle orbitale est occupée préférentiellement. Cette situation peut être traitée par le théorème de Jahn-Teller [36], qui stipule que pour toute molécule non linéaire, le système électronique dégénéré est instable et passe à des états de symétrie inférieure et d'énergie inférieure. Par conséquent, leur dégénérescence sera levée. (Figure I.8 a).

Il en résulte une distorsion de l'octaèdre BO<sub>6</sub>, généralement de deux types. Le premier type de distorsion est l'allongement de l'octaèdre après avoir occupé l'orbitale dz<sup>2</sup>, et le second est la compression de l'octaèdre lors de l'occupation de l'orbitale dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> (Fig. I.8 b). Ces torsions interagissent pour minimiser l'énergie élastique du réseau cristallin, créant ainsi un ordre orbital qui entraîne des changements significatifs dans la structure cristalline et les propriétés physiques. C'est ce qu'on appelle la distorsion coopérative de Jahn-Teller. Pour les manganates, l'ion Mn<sup>3+</sup> présente cet effet en raison de son état électronique 3d<sup>4</sup>. [37]



**Figure. I.8 :** (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. [37]

## I. 5. Généralité sur le magnétisme

### I. 5.1. L'origine de magnétisme

Le magnétisme des matériaux découle de l'interaction entre les électrons en mouvement autour du noyau de la matière. Les électrons en rotation autour du noyau constituent des charges mobiles qui engendrent un champ magnétique. En conséquence, le mouvement orbital et le spin des électrons créent un dipôle magnétique, qui est caractérisé par un moment magnétique. Ce moment magnétique peut être influencé par un champ magnétique externe.

### I. 5.2. Les différents types de magnétisme

Les principaux types de comportements magnétiques, sont les suivants :

- Diamagnétisme
- Paramagnétisme
- Antiferromagnétisme
- Ferromagnétisme
- Ferrimagnétisme

#### I. 5.2.1 Le diamagnétisme

Dans les matériaux diamagnétiques, les atomes ne possèdent pas de moment magnétique intrinsèque. Selon l'approche semi-classique, lorsque ces matériaux sont soumis à un champ magnétique externe, le mouvement orbital des électrons est modifié. En conséquence, cela entraîne une polarisation magnétique et une aimantation faible qui s'oppose au champ externe (voir Figure. I.9). Les matériaux diamagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique négative, qui ne dépend pas de la température. Le phénomène de diamagnétisme est de faible intensité et généralement négligeable par rapport à d'autres phénomènes magnétiques, mais il est présent dans tous les matériaux.

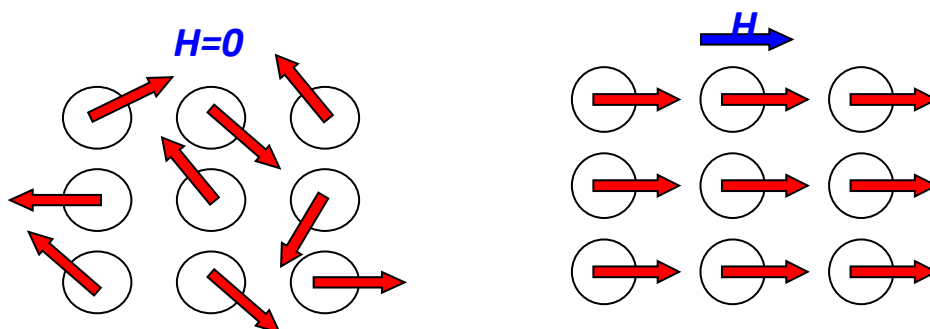


**Figure 1.9 :** Arrangement des moments magnétiques dans un corps diamagnétique [38].

### I. 5.2.2 Le paramagnétisme

Dans le cas des matériaux paramagnétiques, en l'absence d'un champ magnétique, le moment magnétique total est nul. Chaque atome dans le matériau possède un moment magnétique, mais à température ambiante, ces moments sont orientés de manière aléatoire en raison de l'agitation thermique. Cependant, lorsque l'on applique un champ magnétique externe, les moments magnétiques des atomes commencent à s'aligner dans la direction du champ magnétique. Cela induit une susceptibilité magnétique positive pour ces matériaux.

Il est important de noter que le paramagnétisme et le diamagnétisme ne sont observés que lorsque le matériau est soumis à un champ magnétique externe. En l'absence de champ magnétique, ces phénomènes ne se manifestent pas.

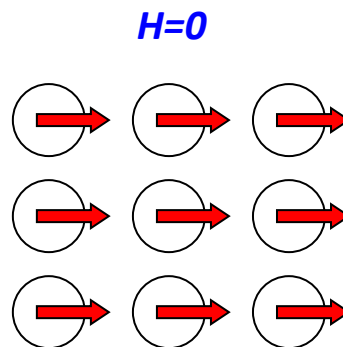


**Figure 1.10 :** Arrangement des moments magnétiques dans un corps paramagnétique. [38]

### I. 5.2.3 Le ferromagnétisme

Un matériau ferromagnétique présente une aimantation spontanée, ce qui signifie que le moment magnétique n'est pas nul, même en l'absence d'un champ magnétique externe. Dans ces substances ferromagnétiques, les moments magnétiques sont alignés de manière ordonnée et parallèle dans la structure cristalline. L'aimantation de ces matériaux est particulièrement forte en dessous d'une température de transition appelée la température de Curie ferromagnétique [39]. Dans les matériaux ferromagnétiques, trois types d'interactions jouent un rôle crucial : les interactions d'échange, les interactions avec le réseau cristallin et les interactions dipolaires [40]. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive et élevée, ce qui signifie qu'ils sont fortement magnétiques ( $\mathbf{M} > \mathbf{0}$ ).

En résumé, les matériaux ferromagnétiques possèdent une aimantation spontanée, une forte susceptibilité magnétique, et leurs moments magnétiques sont ordonnés et alignés, ce qui les rend fortement magnétiques en dessous de leur température de Curie ferromagnétique.



**Figure I.11** : Arrangement des moments magnétiques dans un corps ferromagnétique. [38]

### I. 5.2.4 L'antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est un phénomène observé dans certaines substances où l'interaction entre les spins voisins est coopérative, similaire au ferromagnétisme. Cependant, dans l'antiferromagnétisme, les moments magnétiques sont orientés de manière antiparallèle [41], ce qui conduit à une aimantation macroscopique totale nulle. Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué, l'antiferromagnétisme peut disparaître si la température dépasse une certaine valeur critique appelée température de Néel (TN).

À des températures élevées, au-dessus de la température de Néel, l'agitation thermique devient prédominante, et le matériau montre un comportement similaire à celui d'un matériau paramagnétique, avec une variation thermique de la susceptibilité. Cependant, la susceptibilité dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport à l'alignement des moments

magnétiques voisins [42]. En d'autres termes, l'orientation relative du champ magnétique externe par rapport aux moments magnétiques antiparallèles détermine la réponse magnétique du matériau.

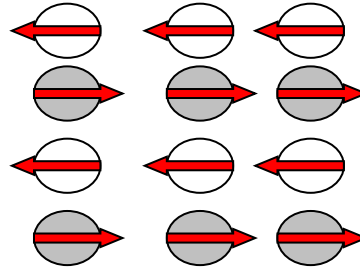


Figure I.12 : Réseau de spin d'un matériau antiferromagnétique. [38]

### I. 5.2.5 Le ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques se caractérisent par le fait que leurs deux sous-réseaux (voir Fig. I.13) n'ont pas la même aimantation dans le domaine magnétique. Les moments de spin des atomes situés dans les deux sous-réseaux adjacents sont orientés de manière opposée. En conséquence, les moments magnétiques individuels peuvent être positifs, négatifs ou nuls.

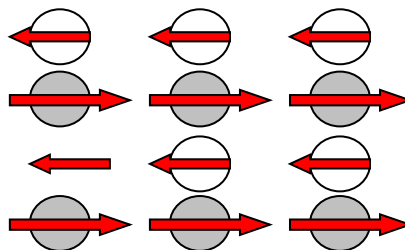


Figure I.13 : Réseau de spin d'un matériau ferrimagnétique. [38]

Le parallélisme ou l'antiparallélisme des moments de spin dans les matériaux ferrimagnétiques est déterminé par la condition d'énergie d'échange minimale, qui dépend de la valeur de l'intégrale d'échange. Tout ce qui a été précédemment expliqué à propos du ferromagnétisme est également applicable à l'étude des matériaux ferrimagnétiques [43 - 45].

## I. 6. Interactions d'échanges

Dans la matière, les moments magnétiques ne sont pas isolés, mais ils interagissent les uns avec les autres et avec leur environnement. Cette interaction collective donne lieu à l'apparition d'ordres magnétiques tels que le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme ou

l'antiferromagnétisme, qui se manifestent en dessous d'une température critique spécifique. En revanche, à des températures plus élevées, l'agitation thermique prédomine, conduisant à un comportement paramagnétique. Parmi les interactions discutées précédemment, deux d'entre elles sont particulièrement influentes et responsables des comportements magnétiques microscopiques observés dans la plupart des matériaux : il s'agit de l'interaction d'échange et des interactions associées à l'anisotropie magnéto-cristalline. D'autres interactions existent également mais elles ne perturbent que légèrement les propriétés magnétiques.

L'interaction magnétique dipolaire classique entre les moments magnétiques est également présente, mais son effet est généralement faible en comparaison des autres interactions. Cependant, en raison de sa portée plus étendue, elle joue un rôle crucial dans les processus d'aimantation des matériaux ferromagnétiques et est fondamentale dans de nombreuses applications techniques.

Au cours de ce chapitre, nous nous concentrerons sur la description de l'interaction d'échange et de ses effets, car elle est prépondérante dans l'émergence de l'ordre magnétique dans de nombreux types de substances.

## I. 6.1 Super échange

Le super-échange est un modèle d'échange magnétique qui a été proposé en 1934 par le physicien néerlandais Hendrik Anthony Kramers. Il a remarqué que dans certains cristaux, tels que l'oxyde de manganèse (II) ( $\text{MnO}$ ), il existe une interaction entre les atomes de manganèse, même en présence d'atomes d'oxygène non magnétiques. Le super-échange décrit une situation où les spins magnétiques ne s'interagissent pas directement les uns avec les autres, mais passent par l'intermédiaire d'un atome non magnétique.

En 1954, le physicien américain Philip Warren Anderson a amélioré ce modèle. En général, le super-échange correspond à un couplage antiferromagnétique fort entre deux cations qui sont des seconds voisins à travers un ion non magnétique. Ce phénomène d'échange magnétique résulte du fait que les électrons proviennent du même atome donneur et sont couplés aux spins des ions accepteurs. Ce modèle permet de prédire la nature des interactions magnétiques entre les cations en fonction des orbitales cationiques de part et d'autre de l'ion oxygène.

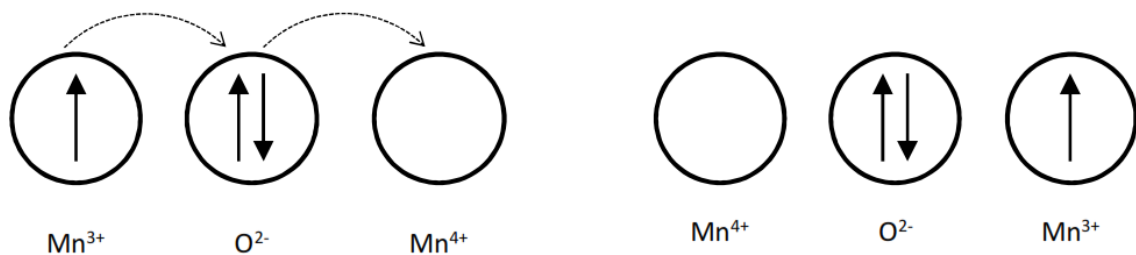
Dans les années 1950, John B. Goodenough et Junjiro Kanamori ont développé des règles semi-empiriques, appelées les règles GKA, qui permettent d'interpréter qualitativement les propriétés magnétiques d'une large gamme de matériaux. Ces règles sont basées sur les relations de symétrie et les nombres d'électrons occupant les orbitales atomiques en



chevauchement. Elles supposent 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. Selon ces règles, les interactions magnétiques dépendent de l'état de remplissage des orbitales et du type d'orbitales impliquées, ce qui peut conduire à des couplages antiferromagnétiques ou ferromagnétiques.

## I. 6.2 Double échange

En 1951, le physicien américain Clarence Melvin Zener a avancé ce mécanisme d'échange en réponse à des corrélations significatives entre la nature métallique et ferromagnétique observée dans certains manganites dopés, tels que  $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ , où D représente un cation alcalino-terreux divalent. Zener a interprété ce ferromagnétisme comme étant le résultat d'un couplage indirect entre les cations manganèse portant des charges  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  à travers les orbitales 2p de l'oxygène. En d'autres termes, bien que la distance entre les cations manganèse ( $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ ) soit considérable, ce qui annule l'échange direct (cation-cation), il existe une mobilité simultanée des électrons entre ces cations manganèse grâce à la médiation des ions oxygène, qui assurent le transport des électrons. [46,47]



**Figure. I.14** : Mécanisme de double échange : transfert simultané d'un électron d'un ion  $\text{Mn}^{3+}$  vers un ion  $\text{Mn}^{4+}$  à travers l'oxygène.

## I. 7. La Spintronique

### I. 7.1 Définition et historique

La Spintronique, également appelée électronique de spin, a vu le jour en 1988, année marquée par la découverte de la Magnéto Résistance Géante par les équipes d'Albert Fert en France [48] et de Peter Grünberg en Allemagne. Cette découverte leur a valu le prix Nobel en 2007. La Spintronique est un domaine de la physique qui ne se contente pas d'exploiter la charge des électrons, mais également leur propriété de spin pour le stockage et le codage de l'information. Le concept fondamental de la Spintronique consiste à intégrer des matériaux

ferromagnétiques sur la trajectoire des électrons, exploitant l'influence du spin sur leur mobilité au sein de ces matériaux. Cette influence, qui avait été suggérée pour la première fois par Mott en 1936, a ensuite été démontrée expérimentalement et théoriquement décrite à la fin des années 70 [49,50]. En général, les phénomènes liés à la Spintronique ne se manifestent que lorsque les dimensions caractéristiques sont respectées ; par exemple, l'épaisseur des couches doit être inférieure à la distance moyenne parcourue par les électrons, ce qui conduit souvent à des épaisseurs inférieures à 10 nm. L'une des premières applications technologiques importantes de la Spintronique a été la création d'un capteur de champ magnétique, ouvrant la voie à un nouveau type de tête de lecture pour les disques durs d'ordinateur.

Dans les matériaux non magnétiques, le nombre de bandes électroniques pour les spins majoritaires et les spins minoritaires est identique. En revanche, dans les matériaux ferromagnétiques tels que le fer (Fe), le cobalt (Co), le nickel (Ni) et leurs alliages, les bandes d'orbitales d'électrons avec spins majoritaires et minoritaires présentent une asymétrie, ce qui signifie que la densité d'états électroniques diffère entre les spins majoritaires et les spins minoritaires. Cette disparité conduit à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul dans ces matériaux. En conséquence, un électron traversant un matériau ferromagnétique a une probabilité de diffusion différente en fonction de son état de spin, ce qui se traduit par une différence de résistivité électrique entre les spins majoritaires et les spins minoritaires. Dans les matériaux magnétiques, les électrons responsables du magnétisme sont les mêmes que ceux impliqués dans le transport électrique. Ainsi, lorsqu'un courant électrique traverse un matériau ferromagnétique, la quantité d'électrons avec des spins majoritaires et des spins minoritaires est modifiée, ce qui signifie que le courant est polarisé en termes de spin. Cet effet est à la base des phénomènes de Magnéto Résistance Géante (GMR) et de Magnéto Résistance Tunnel (TMR).

## I. 7.2 Application de le Spintronique

La Spintronique joue un rôle essentiel dans l'évolution de la technologie de l'information, et elle continue de faire des progrès significatifs pour répondre aux besoins croissants de l'informatique moderne. La capacité de manipuler le spin des électrons ouvre la porte à une gamme de dispositifs électroniques plus rapides, plus économes en énergie et dotés de nouvelles fonctionnalités. Effectivement, la découverte de la Magnéto Résistance Géante (GMR) a révolutionné l'industrie des disques durs d'ordinateurs et a eu un impact majeur sur le stockage de données. La GMR a ouvert la voie à la création de têtes de lecture

magnétiques plus sensibles et plus précises pour les disques durs. Cette avancée a également conduit à des disques durs plus rapides et plus fiables. Les têtes de lecture de disques durs utilisent actuellement la GMR, ce qui a permis d'augmenter la capacité de stockage tout en réduisant la taille des disques durs. La découverte de la magnétorésistance des jonctions tunnels magnétiques (MRT) a permis l'observation de nouveaux types de mémoires magnétiques et de composants logiques. De nombreux avantages sont attendus de cette nouvelle discipline en termes de consommation électrique, de nouvelles fonctionnalités et de rapidité. Quelques-unes des applications et avantages majeurs de la Spintronique sont les suivants : Mémoires magnétiques non volatiles, Composants logiques magnétiques, Capteurs magnétiques sensibles, Réduction de la consommation électrique et Amélioration de la vitesse de traitement de l'information...etc.

## **I. 8. Phénomène de la Spintronique**

En 1857, William Thomson a fait une découverte remarquable en observant que certains matériaux modifient leur résistance électrique en présence d'un champ magnétique. En d'autres termes, la résistance électrique d'un matériau peut varier de quelques pourcentages en fonction de l'intensité du champ magnétique auquel il est exposé, un phénomène appelé magnétorésistance. Suite à cette découverte, il est devenu envisageable de créer des dispositifs permettant de mesurer la valeur d'un champ magnétique en se basant sur la variation de la résistance électrique. Cela a conduit à la création d'instruments de mesure, de détecteurs et de capteurs magnétiques. Cependant, un inconvénient majeur de cette découverte initiale était que les matériaux ne pouvaient modifier leur résistance électrique que de manière limitée, généralement jusqu'à environ 5 %. Des recherches récentes sur les matériaux ont toutefois permis de découvrir des phénomènes de magnétorésistance beaucoup plus importants, tels que la magnétorésistance géante, la magnétorésistance colossale et la magnétorésistance à effet tunnel.

### **I.8.1 La Magnétorésistance Géante (GMR)**

La magnétorésistance géante, également connue sous le nom de GMR (Giant Magneto-Resistance) est un phénomène quantique observé dans les structures de couches ultra-minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques constituées de matériaux tels que le fer ou le nickel, et de couches non magnétiques généralement appelées multicouches. Cet effet se manifeste par une variation significative de la résistance électrique lorsque ces

structures sont soumises à un champ magnétique externe. Ce champ magnétique externe provoque un renversement de l'aimantation, alignant les aimantations respectives des deux couches, ce qui entraîne une brusque diminution de la résistance de la multicouche. En d'autres termes, cela crée un composant dont la résistance varie en fonction de l'intensité du champ magnétique environnant, et c'est précisément le principe de la magnétorésistance géante. Ce phénomène a été expérimentalement observé en 1988 dans des couches monocristallines par deux équipes de chercheurs indépendantes : Albert Fert de l'Université de Paris-Sud-Orsay en France et Peter Grünberg au Centre de Recherche de Jülich en Allemagne. Leurs découvertes ont été récompensées par le prix Nobel de physique en 2007 [51].

IBM a marqué un jalon en commercialisant le tout premier dispositif basé sur la magnétorésistance géante (GMR) en 1997. Ce dispositif est rapidement devenu la norme technologique dans le domaine, comme tête de lecture. À l'heure actuelle, les techniques de lecture les plus avancées découlent des développements ultérieurs de la GMR. La magnétorésistance géante sert également de choix pour la détection de champs magnétiques. Les applications de cette technologie sont en pleine croissance, notamment pour la détection de champs magnétiques extrêmement sensibles, notamment dans les secteurs de l'automobile et de l'aéronautique. Cependant, la principale application de la GMR demeure dans les dispositifs de stockage et de traitement de l'information, où elle a joué un rôle majeur dans le développement de technologies de stockage de données plus performantes et de dispositifs de lecture plus sensibles.

## I. 8.2 La Magnétorésistance Colossale (CMR)

En 1989 Kusters et ses collègues ont découvert la magnétorésistance colossale, ou CMR (Colossal Magneto Resistance en anglais) [52], et qui est un phénomène intrinsèque de magnétorésistance. Elle se manifeste lorsque des champs magnétiques d'une ampleur exceptionnelle sont appliqués, entraînant une modification radicale de la résistance électrique des matériaux. Ce phénomène est principalement observé dans les oxydes de manganèse, appelés manganites, qui ont une structure de type pérovskite. L'utilisation de la magnétorésistance colossale revêt une importance majeure dans l'avancement des technologies contemporaines, en particulier dans le domaine de la mémoire magnétique à haute capacité et de l'électronique de spin. Le mode de fonctionnement de la magnétorésistance colossale est semblable à celui de la magnétorésistance géante, à la

différence près que la CMR se manifeste uniquement en présence de champs magnétiques d'une ampleur exceptionnellement élevée.

En exploitant ce phénomène, les chercheurs ont pu concevoir des dispositifs de mémoire magnétique avec une capacité de stockage accrue et une sensibilité magnétique élevée. Ces dispositifs trouvent des applications dans le stockage de données, tels que les disques durs haute capacité, ainsi que dans les capteurs magnétiques de pointe. La découverte de la CMR a contribué de manière significative à l'avancement de la Spintronique en ouvrant de nouvelles possibilités pour la conception de composants électroniques plus performants et plus efficaces, ce qui est essentiel pour les technologies modernes de l'information et de la communication.

### I. 8.3 La Magnétorésistance Tunnel (MRT)

L'électronique de spin, en tant que concept à part entière, tire ses origines de la découverte de l'effet de magnétorésistance tunnel (MRT). Cet effet, similaire à la magnétorésistance géante, a été observé dans des systèmes composés de deux électrodes ferromagnétiques, une couche libre et une couche piégée, séparées par une fine couche isolante appelée barrière tunnel, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. La couche piégée sert de référence, son aimantation étant figée soit par un couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit en raison de sa plus grande dureté magnétique (champ coercitif plus élevé). L'autre couche ferromagnétique conserve la possibilité de changer son orientation en réponse à un champ magnétique appliqué.

Dans cette configuration, la couche isolante ou semi-conductrice très fine permet le transport électronique par effet tunnel, créant ainsi une jonction tunnel magnétique. Une jonction tunnel magnétique est constituée de deux couches ferromagnétiques séparées par un isolant ou un semi-conducteur. Les aimantations des deux couches ferromagnétiques peuvent être soit parallèles, ce qui entraîne une faible résistance entre elles, soit antiparallèle, ce qui induit une résistance élevée. La variation de la résistance électrique de la jonction en réponse à un changement de l'orientation relative des aimantations des couches ferromagnétiques est appelée magnétorésistance tunnel (MRT). Cette propriété a été décrite pour la première fois par Jullière en 1975. Cependant, ce n'est que lorsque la magnétorésistance tunnel a pu être obtenue à des températures ambiantes élevées que la communauté scientifique s'est davantage intéressée à l'effet tunnel polarisé en spin. [53].

## I. 9 Thermoélectricité

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique spécifique qui se manifeste dans certains matériaux et qui permet la conversion directe de la chaleur en électricité ou le déplacement de la chaleur en appliquant un courant électrique. Cette propriété a des applications significatives dans la production d'électricité et la technologie de réfrigération.

### I. 9.1 Effets thermoélectriques

#### I. 9.1.1 Effet Seebeck

En 1821, Thomas Johann Seebeck a découvert cet effet thermoélectrique. Il a observé que lorsqu'une aiguille métallique est placée entre deux matériaux conducteurs de natures différentes, soudés à leurs extrémités et maintenus à des températures différentes, l'aiguille est déviée. Cette découverte a marqué le début de l'étude des matériaux thermoélectriques, qui ont la capacité de convertir directement la chaleur en électricité. L'une des applications les plus connues de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple.

Le principe de l'effet Seebeck est illustré dans la **figure I.15**. Lorsqu'un gradient de température ( $\Delta T$ ) est appliqué aux extrémités d'une barre conductrice, il crée spontanément une différence de potentiel ( $\Delta V$ ) proportionnelle à la différence de température. Cette constante de proportionnalité est ce que l'on appelle le coefficient de Seebeck, noté  $S$ .

Lorsqu'un métal est soumis à un gradient de température  $\Delta T$ , les électrons ont une énergie moyenne plus élevée du côté chaud que du côté froid. Cela crée un gradient énergétique qui entraîne la diffusion des électrons du côté chaud vers le côté froid. Cette diffusion entraîne la polarisation du matériau, avec l'accumulation des porteurs majoritaires négatifs du côté froid et des porteurs majoritaires positifs du côté chaud. Cette polarisation induit un champ électrique, dont l'effet est d'aider les électrons froids à diffuser vers le côté chaud.

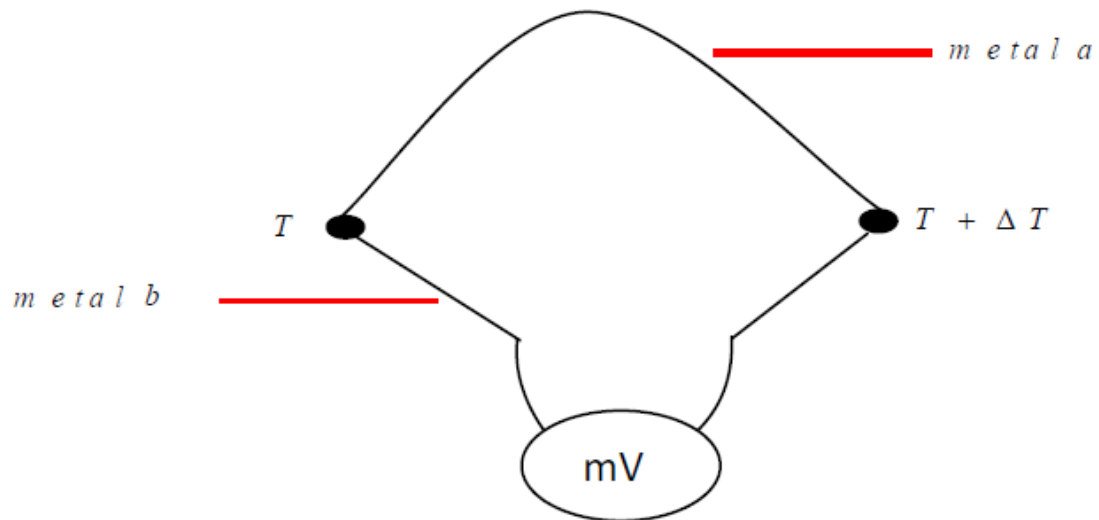


Figure I.15 : Principe de l'effet Seebeck. [53]

### I. 9.1.2 Effet Peltier

L'effet Peltier est le deuxième effet thermoélectrique découvert par Jean Peltier en 1834. Cet effet se traduit par une différence de température aux jonctions de deux matériaux de natures différentes (un matériau de type n et un matériau de type p) lorsqu'ils sont soumis à un courant électrique. L'effet Peltier permet de générer du froid ou de la chaleur en fonction du sens du courant électrique appliqué. Lorsque les porteurs de charge passent d'un niveau d'énergie bas à un niveau d'énergie élevé, la jonction se refroidit, tandis que lorsque les porteurs de charge passent d'un niveau d'énergie élevé à un niveau d'énergie bas, la jonction s'échauffe. Ce couplage entre les phénomènes électriques et thermiques ouvre la voie à des applications telles que la réfrigération et la génération électrique.

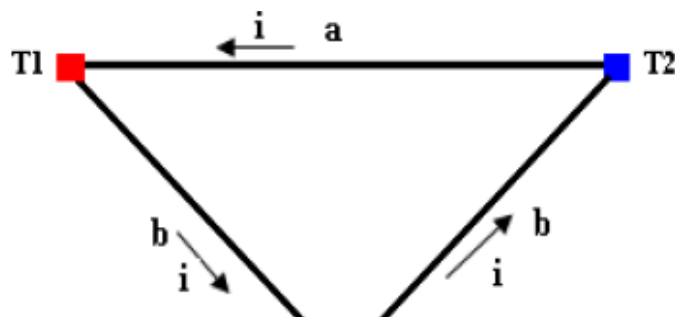


Figure I.16 : Principe de l'effet Peltier [53]

### I. 9.1.3 Effets Thomson

En 1851, le physicien William Thomson (également connu sous le nom de Lord Kelvin) a démontré que les effets Seebeck et Peltier sont liés. Cette relation a été mise en évidence lorsque l'on applique simultanément un gradient de température et un courant électrique à un matériau. L'effet Thomson, contrairement aux deux premiers effets, concerne un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction. En d'autres termes, l'effet Thomson décrit la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par unité de temps lorsqu'un courant électrique ( $I$ ) traverse une région d'un matériau présentant un gradient de température.

### I. 9.2 Coefficients thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres principaux :

1. Le coefficient de Seebeck (exprimé en volts par kelvin, V/K) - Il mesure la capacité du matériau à générer une tension électrique en réponse à un gradient de température. Un coefficient de Seebeck élevé est souhaitable pour les applications thermoélectriques.

2. La conductivité électrique (exprimée en ohms inverse mètre,  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) - Elle indique à quel point le matériau permet la conduction électrique. Pour maximiser l'efficacité de la conversion thermoélectrique, une conductivité électrique élevée est nécessaire.

3. La conductivité thermique (exprimée en watts par mètre kelvin, W/m. K) - Elle mesure la capacité du matériau à conduire la chaleur. Pour une bonne performance thermoélectrique, il est important que la conductivité thermique soit faible, car cela permet de maintenir une différence de température significative aux bornes du matériau.

La qualité globale d'un matériau thermoélectrique est souvent évaluée à l'aide du facteur de mérite ( $ZT$ ), qui est un nombre sans dimension. Le facteur de mérite est calculé en utilisant les valeurs du coefficient de Seebeck ( $S$ ), de la conductivité électrique ( $\sigma$ ), de la conductivité thermique ( $k$ ) et de la température absolue ( $T$ ) selon la relation suivante :

$$ZT = (S^2 \sigma T) / K \quad 1.5$$



Un facteur de mérite élevé indique que le matériau est particulièrement performant pour la conversion d'énergie thermique en électricité, ce qui en fait un matériau thermoélectrique de haute qualité.

### I. 9.3. Applications thermoélectriques actuelles

Il est intéressant de noter que les matériaux thermoélectriques ont un large éventail d'applications, notamment dans le domaine de la réfrigération thermoélectrique à basse température, le matériau le plus couramment utilisé est actuellement le bismuth telluride ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), qui cristallise dans le système hexagonal avec un groupe d'espace **R 3- m**. On obtient des performances améliorées en le combinant avec le tellure d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ), qui partage la même structure cristalline [54]. De légères variations de composition permettent d'obtenir des matériaux de type p et de type n, présentant des valeurs de facteur de mérite **ZT** proches de l'unité : **1** autour de la température ambiante [55]. La conductivité thermique  $\lambda$  est alors d'environ **1 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>**. Un autre matériau thermoélectrique basé sur le mélange de bismuth et d'antimoine ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ) présente des propriétés thermoélectriques relativement modestes (**ZT = 0,6**) de type n dans la plage de température de 150 à 200 K. Une caractéristique intéressante est que le facteur de mérite double en présence d'un champ magnétique [56].

Pour des températures intermédiaires (550-750 K), le matériau le plus couramment utilisé est le tellure de plomb (**PbTe**) et ses dérivés (**Pb, Sn**) Te. La formation d'une solution solide entre le **PbTe** et le **SnTe** permet d'ajuster la bande interdite semi-conductrice selon les besoins. Les meilleurs matériaux obtenus présentent des valeurs de **ZT** proches de **1** vers 700 K [57]. Cependant, ces valeurs ne sont réalisées que dans des matériaux de type n. La branche p est généralement constituée d'un matériau de type **TAGS** (**Tellure-Antimoine-Germanium-Argent**), qui atteint des facteurs de mérite supérieurs à 1 à 700 K, mais uniquement en type p [58]. Il devient donc essentiel de développer un nouveau matériau capable de fonctionner à la fois en type p et en type n dans cette plage de température, ce qui éliminerait également le besoin du tellure, un matériau toxique.

Pour les hautes températures, les alliages à base de silicium et de germanium possèdent d'excellentes propriétés thermoélectriques au-dessus de 1000 K et sont principalement utilisés dans les applications de génération d'électricité spatiale. Toutefois, ces matériaux sont coûteux en raison de leur teneur en germanium [59, 60].

## I. 10. Domaines d'application des pérovskites

Les pérovskites, qu'elles soient à base d'oxydes ou d'halogénures, sont effectivement devenues des matériaux extrêmement prometteurs pour une large gamme d'applications optoélectroniques et électroniques. Leur combinaison de propriétés, y compris leur semi-conductivité, leur permittivité diélectrique, leur ferroélectricité et leur thermoélectricité, les rend adaptées à de nombreux domaines technologiques. Voici quelques exemples d'applications et de domaines où les pérovskites sont actuellement explorées ou utilisées :

**Applications médicales** : Les pérovskites, en particulier les fluoro-pérovskites, sont utilisées dans le domaine médical pour mesurer les doses de rayonnement pendant la radiothérapie. Elles peuvent également être employées dans la fabrication de plaques d'imagerie radiologique pour les rayons X. [61].

**Capteurs** : Les pérovskites sont utilisées dans la fabrication de capteurs pour diverses applications, notamment la détection de gaz, la mesure de la pression, et bien d'autres. [62,63].

**Magnétorésistance** : Les pérovskites peuvent présenter des propriétés de magnétorésistance, ce qui les rend utiles dans la conception de capteurs magnétiques hautement sensibles et de dispositifs de stockage magnétique [64,65].

**Transistors** : Les pérovskites ont été explorées pour être utilisées dans les transistors, ce qui pourrait potentiellement améliorer les performances des dispositifs électroniques.

**Cellules solaires** : Les cellules solaires à base de pérovskites ont suscité un grand intérêt en raison de leur efficacité énergétique élevée et de leur faible coût de fabrication. Elles sont étudiées pour être utilisées dans la production d'énergie solaire. [66].

**Condensateurs haute tension** : Les pérovskites sont également utilisées dans la fabrication de condensateurs haute tension, qui sont essentiels dans de nombreuses applications électriques et électroniques, notamment dans l'industrie de l'énergie. [67,68].

**Propriétés supraconductrices** : Certaines pérovskites à base d'oxydes présentent des propriétés supraconductrices, ce qui les rend utiles dans des applications telles que les trains à lévitation magnétique. [69].

La recherche sur les pérovskites se poursuit activement pour découvrir de nouvelles applications et améliorer leurs performances. En raison de leurs propriétés exceptionnelles et de leur coût relativement bas, ces matériaux ont le potentiel de révolutionner de nombreux aspects de l'électronique moderne et de contribuer à la résolution de problèmes technologiques clés.

## I. 11. Conclusion

Ce chapitre commence par une exploration des pérovskites, en présentant d'abord leur structure simple, puis leur structure double, ainsi que leurs stabilités structurales respectives. Dans la deuxième partie, nous avons amorcé la définition du terme "magnétisme" et décrit les divers effets magnétiques. Nous avons également examiné les différents comportements magnétiques des matériaux, notamment le diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme. Ensuite, nous avons abordé brièvement la Spintronique, une discipline qui exploite les propriétés de spin des électrons pour créer des dispositifs électroniques avancés. La Spintronique est une technologie d'actualité qui présente de nombreuses applications potentielles dans nos vies modernes.

Dans la troisième partie, nous avons présenté divers concepts généraux concernant liés à La thermoélectricité tels que l'effet thermoélectrique (Seebeck, Peltier et Thomson), ainsi que les principales grandeurs physiques impliquées, notamment le facteur de mérite ZT. Enfin, nous avons examiné les applications thermoélectriques actuelles, suivies par les applications potentielles des matériaux pérovskites.

## I. 12. Références bibliographiques

- [1]. S.Haid, et al . Solid State Commu. **322**, 114052 (2020)
- [2] E. C. C. d. Souza et al , Materials Research, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [3] C. Azahaf et al. Opt. Quantum Electron. **48**, 386 (2016).
- [4] H. Fu et al. Phys. Rev. Lett. **91**, 257601 (2003).
- [5] K.Sajwan et al. Opt. Quantum Electron. **49**, 344 (2017).
- [6] Nelson et al . Science **306**, 1151–1154 (2004)
- [7] G. Volonakis, Phys. Chem. Lett. **10**, 1722–1728 (2019)
- [8] R .Ubic et al . Alloys Compd. **488**, 374–379 (2009)
- [9] J.Even et al. Phys. Status Solidi (RRL) Rapid Res. Lett. **8**, 31–35 (2014)
- [10] S. Haid et al .Solid State Commun. **294**, 29–35 (2019).
- [11] R. H. Mitchell, Ontario, Canada : Almaz Press Inc., 2002.
- [12] M .Houari Thèse de Doctorat : « Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d’halogènes»\_Université Abdelhamid Ibn Badis\_Mostaganem UMAB\_2019.
- [13] V. M. Goldschmidt, Die Naturwissenschaften **21**, 477-485 (1926).
- [14] S.Amisi, Thèse de doctorat : « Étude ab-initio d’oxydes antiferroélectriques de structure Pérovskite », Université de Liège (2013).
- [15] R. D. Shannon .Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [16] J. Goodenough et al , "Landolt–Bornstein, Group III," in Magnetic and other properties of oxides and related compounds. vol. 4, ed: Springer-Verlag New York, 1970.
- [17] L. Pauling, "The nature of the electrostatic bond," ed: Cornell University Press: Ithaca, NY, 1967.
- [18] J. B. Goodenough et al , Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a, Springer

Verlag, Berlin (1970).

[19] P. M. Woodward, *Acta Crystallographica*. B 53, 32-43 (1997).

[20] F. S. Galasso, Gordon & Breach Science Pubs., New York, USA, (1990).

[21] N. W. Thomas, *Acta Crystallographica*. B 54, 337-344 (1989).

[22] A. M. Glazer. *Acta Crystallographica*, B 28: p. 3384-3392 (1972).

[23] A. Glazer, *Acta Crystallographica*. A 31, 756-762 (1975).

[24] H. D. Megaw, W.B. Saunders Co., Philadelphia, PA, USA (1973).

[25] K. S. Aleksandrov, *Ferroelectrics* 14, 801 -805 (1976).

[26] N. W. Thomas, *Acta Crystallographica*. B 52, 16-31 (1996).

[27] N. W. Thomas, *Acta Crystallographica*. B 52, 939-953 (1996).

[28] K. Leinenweber et al , *J. Solid State Chem*. 114, 1235-1245 (1995).

[29] P. C. Burns et al , *Phys. Chem. Minerals* 23, 141-150 (1996).

[30] V. Kaiser et al , *Zetschifte für Anorganische und Allgemeine Chemie* 585, 93-104 (1990).

[31] P. Norby et al , *J. Solid State Chem*.119,191-196(1995).

[32] H. D. Megaw, *Nature* 155, 484-485 (1945).

[33] C.J. Howard et al. *Acta Crystallographica*. B54: p. 782-789 (1998).

[34] N. A. Benedek et al , *J. Phys. Chem. C* 117, 13339 (2013).

[35] S.HAID \_Thèse de Doctorat: « Etude Ab – Initio des Propriétés Structurales, Electroniques et Thermodynamiques des Matériaux Doubles Pérovskite »\_ UMAB\_2019.

[36] H.A. Jahn et al . I-Orbtal Degenerancy. *Proc. Roy. Soc. London*. A161 :220. 1937.

[37] A. SOUIDI Thèse de Doctorat: «Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO6» 2017.

[38] O.Merabiha. Mémoire de Magister «Etude de nouveaux matériaux III-V les applications optoélectroniques »2009

- [39] P. M. Woodward, Acta Crystallographica. B 53, 32-43 (1997).
- [40] B. Bouadjemi, 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.
- [41] N. Ashcroft et al , Solid State Physics. Saunders, 1976.
- [42] H. A. Kramers, Physica 1, 182 (1934).
- [43] Maurice Gerl et al . Physique des matériaux (TM volume 8). Presses Polytechniques et Universitaires Romandes CH 1015 Lausanne ; première édition, 1997.
- [44] S. Mallegol. Thèse de doctorat STIC 'Caractérisation et application de matériaux composites nanostructures à la réalisation de dispositifs hyperfréquences non réciproques', 2003.
- [45] M. Verite. Thèse de Doctorat IRCOM 'Etude de dépôts de ferrite pour dispositifs intégrés micro-ondes non réciproques ', 2002.
- [46] M. Oshikiri et al, J. Phys. Soc. Jpn. 69 2123 (2000).
- [47] A. Mang et al , Solid State Commun. 94, 251 (1995)
- [48] M.N. Baibich, et al. Physical review letters 61.21: 2472-2475 (1988) .
- [49] M. Julliere. Physics Letters A, 54: pp. 225–226 (1975).
- [50] M. Johnson et al . Physical Review Letters, (54): 1790–1793 (1985).
- [51] A. Fert, Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics, Rev. Mod. Phys. 80, 1517-30 (2008).
- [52] R. Kusters et al . Physica B : Condensed Matter 155, 362 (1989).
- [53] M. Bennani. Thèse de Doctorat: «étude de premier principe des propriétés physiques, thermodynamiques et élastiques des demi heuslers» 2021
- [54] O. Yamashita et al , Japanese Journal of Applied Physics 42 492 (2003).
- [55] H. J Goldsmid, Thermoelectric Refrigeration; Plenum Press (1964).

- [56] W. M. Yim et al , Solid-State Electron 15 10 1141 (1972).
- [57] Z. H. Dughaish, Physica B 322 205 (2002).
- [58] J. W. Sharp. Proc 22nd International Conference on Thermoelectrics, La Grande Motte; France 267 (2003).
- [59] B. Abeles et al , Physical Review 125 44 (1962).
- [60] O. Yamashita et al , Journal of Applied Physics 88 1 245 (2000).
- [61] G. Murtaza et al .Physica B: Condensed Matter, vol. 410, pp. 131-136, 2013.
- [62] J. W. Fergus. Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 123, pp. 1169-1179, 2007.
- [63] K. Wang et al. Advanced Materials, vol. 30, p. 1801481, 2018.
- [64] B. Raveau et al . Chemistry of materials, vol. 10, pp. 2641-2652, 1998.
- [65] K.-I. Kobayashi et al. Nature, vol. 395, p. 677, 1998.
- [66] S. D. Stranks et al . Nature nanotechnology, vol. 10, p. 391, 2015.
- [67] S. Liu et al. Journal of Alloys and Compounds, vol. 457, pp. L12-L14, 2008.
- [68] E. Mete et al Physical Review B, vol. 68, p. 035119, 2003.
- [69] G. Xing et al. Science, vol. 342, pp. 344-347, 2013.

# **Chapitre II: Méthodes de calculs et formalismes**



## II. 1. Introduction

Les progrès technologiques et informatiques combinés ont conduit à des avancées considérables dans la recherche des sciences des matériaux, permettant de résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs corps grâce à certaines approximations de nature technique. Ces approximations indispensables sont nécessaires à prévoir des propriétés prometteuses pour des applications technologiques idoines et à découvrir des nouveaux matériaux performants. Pour l'étude de ces propriétés, on peut distinguer trois approches fondamentales :

- 1- **Les méthodes empiriques** : Elles se basent sur l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres des matériaux étudiés.
- 2- **Les méthodes semi-empiriques** : Nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- 3- **Les méthodes ab-initio**: Utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Cependant, toutes les approximations utilisées dans ce contexte sont de type ab-initio.

L'objectif des études ab-initio est donc triple: aider à comprendre les données expérimentales, servir de guide pour l'expérimentation et faire des prédictions pour des nouveaux matériaux.

## II. 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 <sup>[1]</sup>, 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 «  $\psi$  ». L'équation de Schrödinger <sup>[2]</sup> indépendante du temps ou l'équation de Schrödinger des états stationnaires qui décrit ce mouvement des électrons et des noyaux est sous la forme (II.1) :

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

Où  $\Psi$  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:

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

Où chaque terme est définit sous la forme suivante :

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

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

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

- Energie de répulsion électrons- électrons :  $U_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  (II. 6)

- Energie de répulsion noyaux - noyaux :  $U_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$  (II. 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

$\nabla$  : L'opérateur gradient de la particule

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

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

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.

### II. 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.

#### II. 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 (II.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 ( $^1\text{H}$ ), 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 (II.2) On définit le nouvelle Hamiltonien nommé l'Hamiltonien électronique, comme suit :

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

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

Donc, l'équation de Schrödinger se résumera à :

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

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  $\psi$  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.

### II. 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 (II.11), elle était introduite par Hartree en 1928 <sup>[10]</sup>, 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  $\psi_e$  à  $N$  électrons se ramène à un produit de  $n$  fonctions d'ondes mono-électroniques  $\psi_i$  à un seul électron, où la fonction résultante est appelée la fonction d'onde de Hartree  $\psi_H$  donnée par l'expression suivante :

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

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 :

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

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] traitées 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*).

## II. 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.

## II. 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 :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II. 14})$$

Où :

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

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 :

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

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.

$$\text{De l'autre côté :} \quad U_{n-e}[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (\text{II. 17})$$

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

- a. *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  $\rho$  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 :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho_0(r)] \quad (\text{II. 19})$$

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 :

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

Où :

$T_{gaz}$  est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité  $\rho$  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 pris 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):

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

On trouve (I.22) :

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

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.



## II. 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 <sup>[24]</sup> 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 :

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

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 ( $\varphi_i$ ) :

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

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

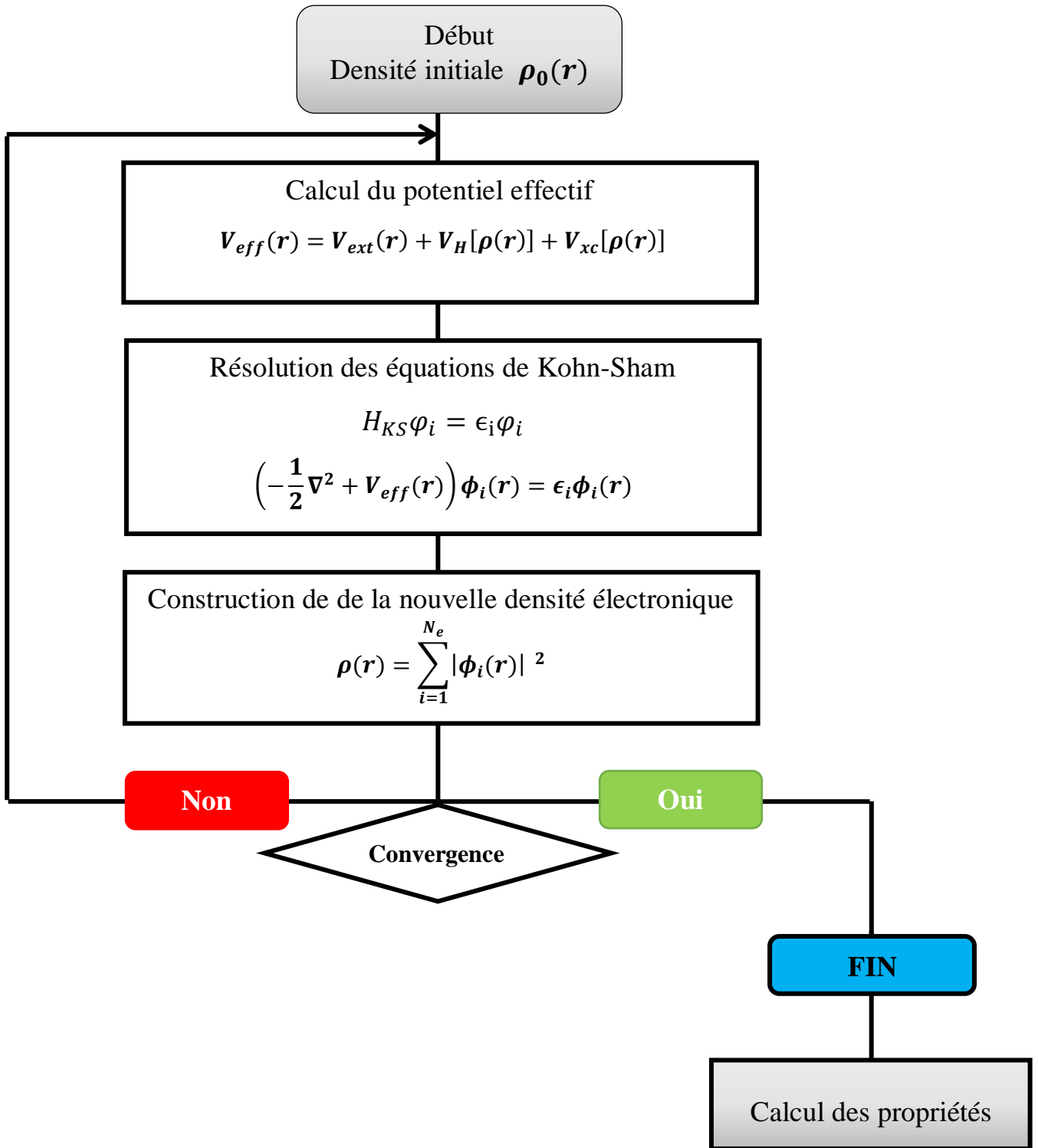
**La troisième** indique comment accéder à la densité à partir des  $N$  fonctions mono électroniques  $\varphi_i$  :

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

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 (II.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 (II.23) et  $\varphi_i(r)$  peuvent être utilisés pour déterminer la densité d'électrons.

### II. 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 (II.23) comme deuxième étape, cette dernière nous permet de résoudre l'équation différentielle (II.24) pour  $\varphi_i$ , dans la dernière procédure, les solutions  $\varphi_i$  sont réinjectées dans l'équation (II.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. II.1 :** Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn Sham.

## II. 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).

### II. 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 <sup>[24]</sup>, 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 <sup>[31]</sup>:

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

$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  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 :

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

En plus de ça, le terme  $\epsilon_{xc}^{LDA}$  est ressemblé de deux termes ; un terme relatif à l'échange  $\epsilon_x$  et un terme relatif à la corrélation  $\epsilon_c$  comme suit :

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

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

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

Dans lequel nous pouvons exprimer ce dernier analytiquement, tandis que la partie corrélation  $\epsilon_c$  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].

### II. 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  $\rho_\uparrow$  et bas  $\rho_\downarrow$ ), 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]:

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

### II. 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 :

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

Où  $\epsilon_{xc}^{GGA}$  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:

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

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 II.1 nous regroupons quelques inconvénients pour chaque approximation.

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

**Tableau II.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<sup>[36]</sup>. Donc pour améliorer les résultats, une tentative a été proposée par Dudarev et al<sup>[37]</sup> 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 s'écrit sous la forme suivante :

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

$\hat{n}_{m,\sigma}$  est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre

quantique magnétique  $m$  et de spin  $\sigma$  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 :

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

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 :

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

$m, \sigma$  : Le nombre d'occupation des orbitales 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.

## II. 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 :

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

Avec :

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

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

Le paramètre  $c$  est donné par la relation suivante :

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

Avec:  $V_{cell}$  est le volume de la maille élémentaire,  $\alpha$  et  $\beta$  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 (II.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 :

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

Où : Le terme  $x_\sigma$  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 :

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

## II. 1. 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 :



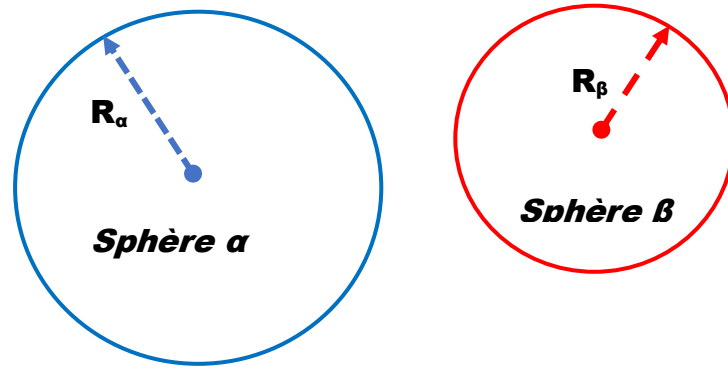
- 1- Choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états mono-électroniques de Kohn-Sham, ces bases de fonctions d'ondes sont classées dans trois types comme suit :
- Combinaison linéaire d'orbitales atomiques « *linear combination of atomic orbitals LCAO* »
  - Ondes planes « *plane waves 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).

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

En 1937, Slater <sup>[42]</sup> 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 <sup>[13.43]</sup>. 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  $R_\alpha$   $R_\beta$ , 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. II.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 :

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

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

Où  $\Omega$  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 :

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

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 :

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

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 (II.40) et (II.42) soient continuées 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 :

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

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].

## II. 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.

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

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:

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

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].

### II. 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 :

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

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

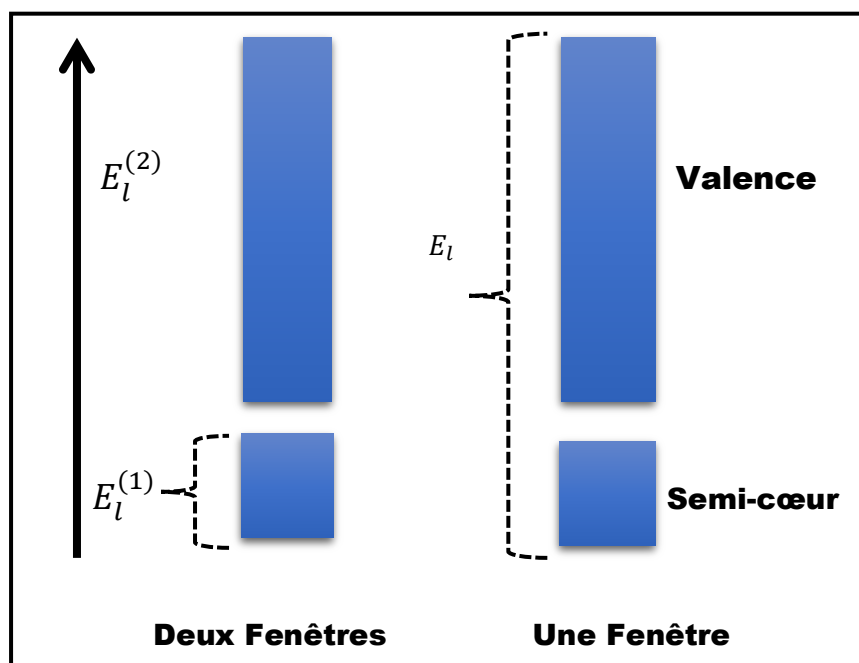
$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 48})$$

Dans cette méthode, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférablement 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 II.3.



**Figure II.3 :** Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

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

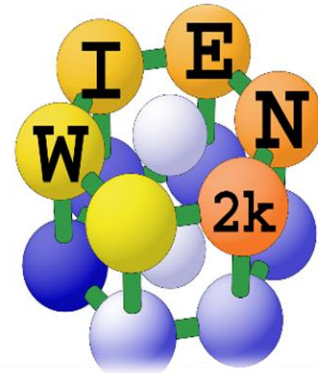
Est une méthode plus efficace, proposé par Singh en 1991 [57]. Il a proposé des orbitales, notées « LO », sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions, qui correspond à l'utilisation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

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

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.

## II. 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 :

**II. 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 ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ).
- ∞ Les positions des atomes à l'intérieur de la cellule (x, y et z).
- ∞ Les rayons de muffin-tin ( $R_{mt}$ ), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr).

**II.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 <sup>[60]</sup>:

- **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<sup>ère</sup> 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)*».

### II.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.



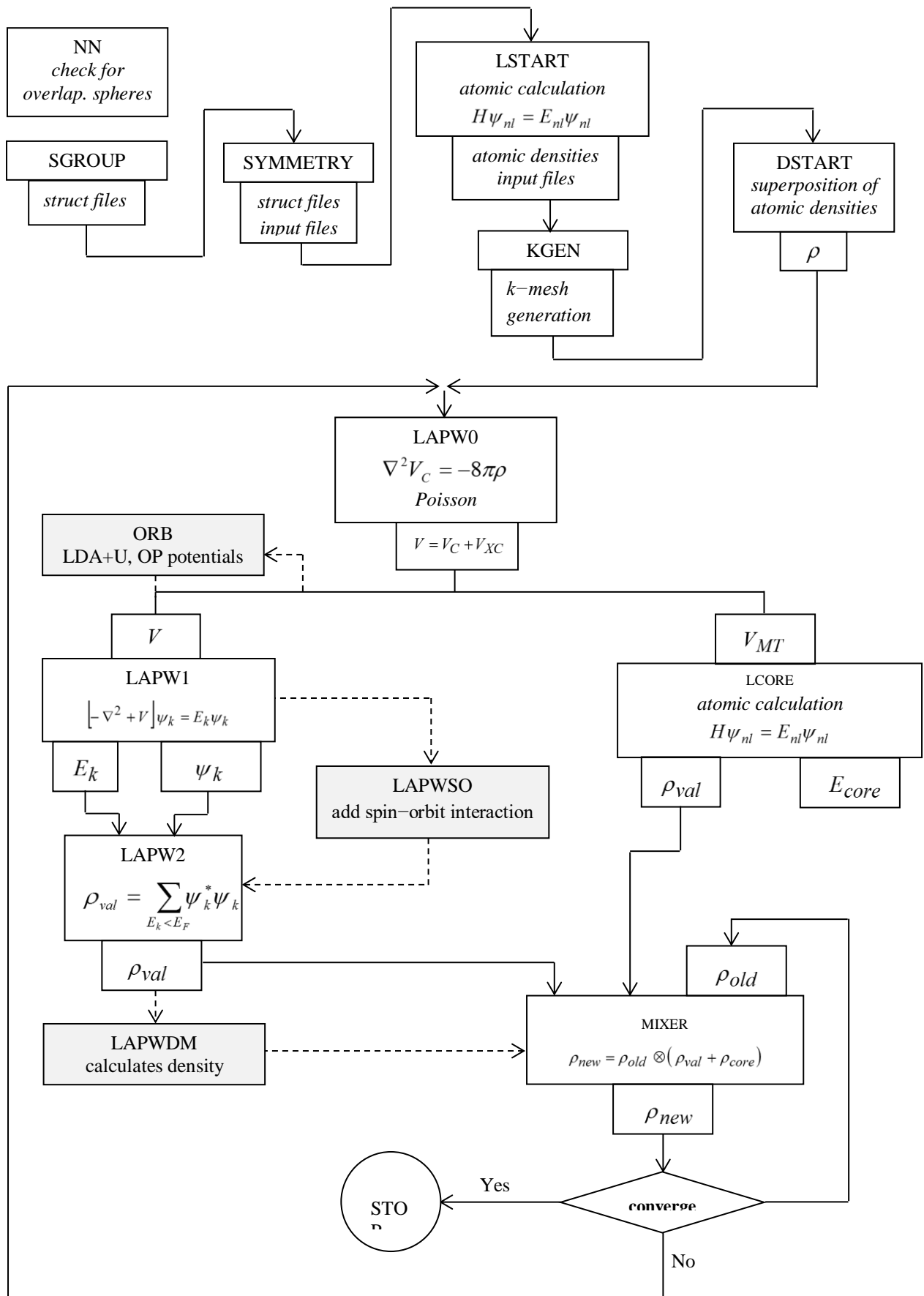


Figure II.3. Organigramme des Programmes dans WIEN2k [60].

### II.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.

## II.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, mécaniques et thermoélectriques de nos matériaux doubles Pérovskites (DPs) dans le chapitre suivant.

## II.9 Références bibliographiques

- [1] Gerl M. et al, Traité des Matériaux volume 8, Physique des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes ,1997.
- [2] E. Schrödinger , Phys. Rev., vol. 28, 1926, p. 1049-1070.
- [3] O. Burrau, Kgl. Danske, Videnskab . Selskab. 7, 1 (1927).
- [4] S.Amisi, Thèse de Doctorat, « **Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite** », Université de Liège, Belgique, Novembre 2013.
- [5] W.Benstaali, 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 et al . Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [7] M. E. Lines et al , Clarendon Press edition, Oxford (1977).
- [8] K.Wolfram et al , A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Second Edition (Wiley-VCH Verlag,Germany 2001).
- [9] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids, 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 et al .Phys. Rev. B, 36 : 57, (1930).
- [13] T. Ouahrani, thèse de doctorat, Ccalcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la methode FP-(L) APW », université Abou Bakr bel-kaïd –Tlemcen-Algérie, Tlemcen, le 20 Janvier 2011.
- [14] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, NewYork (1999).
- [15] H. Chermette, Coord. Chem. Rev. 178-180, 699 (1998).
- [16] W. Koch et al. Holthausen, 2<sup>nd</sup> 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 et al. Phys. Rev. B, 136 :864-870, (1994).
- [24] W. Kohn et al. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [25] L. J. Sham et al. Phys. Rev. 145, 561 (1966).
- [26] J. Harris et al, J. Phys. F4, 1170 (1974).
- [27] R. A. Harris et al. Phys. 81, 2403 (1984).
- [28] O. Gunnarson et al, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
- [29] C. O. Alonbladh et al, Phys. Rev. A 29, 2322 (1984).
- [30] A. Savin et al. Chim. Acta. 70, 407 (1986).
- [31] S. Cottenier, , (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7 2002-2013
- [32] D.M. Ceperly et al, Phys. Rev. Lett, vol. 45, 566, (1980).
- [33] P. M. Marcus. Int. J. Quant. Chem. Symp. **1**, 567(1967).
- [34] N. Elyashar et al , Phys. Rev. B. **13**, 5362 (1976).
- [35] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665 (1985).
- [36] V. ANISIMOV et al , Springer 2010, ISBN 978-3-642-04825-8.
- [37] S.L. Dudarev et al , phys. Rev. B(57), 1505-1509 (1998).
- [38] M. Shishkin et al , Phys. Rev. Lett. Vol. 99, 246403, (2007).
- [39] A. D. Becke et al . Phys. 124, 221101 (2006).
- [40] F. Tran et al, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [41] A. D. Becke et al , Phys. Rev. A39, 3761 (1989).
- [42] O.K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060-3083 (1975).
- [43] H. Zenasni, 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 et al . Lee. Phys. Rev. Lett 27, 811 (1970).
- [46] W. C. Topp et al , Phys. Rev. B7, 1295 (1974).
- [47] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1985).
- [48] T. Starkloff et al, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977).
- [49] D. D. Koelling et al , J. Phys. F5, 2041 (1975)
- [50] G. Kresse, et al , J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [51] T. Takeda et al, J. Phys. F5, 661 (1979).
- [52] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662-665 (1979).

- [53] A. Souidi, thèse de doctorat «**Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type  $ABCO_6$**  », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2017.
- [54] A. Abbad, 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] F. Boutaiba, 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. Springer (2006), ISBN 0-387-29684-0. 2<sup>ème</sup> Edition.
- [57] D. Singh, Phys. B 43, 6388(1991)
- [58] P. Blaha et al. WIEN97, Technical University. Vienna, (1997).
- [59] P. Blaha et al Techn. Universitat. Wien, Austria, (2001).
- [60] P. Blaha, et al : WIEN2k userguide (2013).

# Chapitre III :

## *Résultats et discussions*

### III.1 INTRODUCTION

En effet, on a utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les méthodes ab-initio, pour étudier différentes propriétés physico-chimiques des matériaux solides. Cette théorie est basée sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique. Elle permet de résoudre l'équation électronique de Schrödinger et déterminer la distribution électronique et les propriétés associées des matériaux. La recherche scientifique sur les matériaux doubles pérovskites d'oxyde a suscité un intérêt considérable, en particulier suite à la découverte des phénomènes de magnétorésistance géante (CMR) à température ambiante et de semi-métallicité (HM) à partir des calculs de premiers principes des matériaux doubles pérovskites (DPs)  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [1-2].

Ce chapitre est constitué en deux parties : La première est consacrée à l'étude des propriétés physiques des matériaux doubles pérovskite (DPs) :  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  et la deuxième partie a pour objectif de déterminer les différentes propriétés de DPs :  $\text{Ba}_2\text{BTaO}_6$  (avec  $B = \text{Gd}$  et  $\text{Yb}$ ). Parmi ces propriétés étudiées : les propriétés structurales, électroniques magnétiques, thermoélectriques, mécaniques et optiques. Ces études sont menées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) implémentée dans le code de calcul Wien2k, que nous avons décrit dans le chapitre précédent. On a traité le terme échange et corrélation par les approximations GGA-PBE, GGA+U et TB-mBJ.

## III.2 Partie 1 : Etude des propriétés physiques du matériau double pérovskite $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$

Cette partie est basée sur l'étude des propriétés structurales, électroniques magnétiques, mécaniques et thermoélectriques des matériaux doubles pérovskite (DPs) :  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ .

### III.2.1 Détail de calcul

Pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectriques de la double pérovskite (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ , on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) [3] dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) telle que mise en œuvre dans le code Wien2K [4]. En outre, différentes méthodes d'approximation ont été envisagées, telles que l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE [5], l'approximation du gradient généralisé et par l'approximation GGA+U où : U représente le coefficient d'Hubbard. Ce dernier prend en considération les effets d'écrantage dus aux électrons des couches internes des atomes possédant des orbital d (métal de transition ; Re ( $5d^5$ )) et f (terres rares ; Gd ( $4f^7 5d^1$ )) partiellement remplies et qui ont pour effet de réduire la portée des interactions effectives entre les électrons. Pour mieux décrire les propriétés électronique, nous avons également utilisé l'approche de Tran et Blaha (mBJ) [6], cette approximation peut calculer les gaps énergétiques avec une précision similaire de l'expérimental [7]. 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 ( $R_{\text{MT}}$ ) pour chaque composé. Dans ce chapitre, on a étudié l'effet de la variation du paramètre U : 2, 4, 6 et 8 eV sur les propriétés électroniques, magnétiques et de transport du composé étudié [8, 9]. Les rayons atomiques des sphères muffin-tin RMT sont regroupés dans le tableau.III.2.1. Le moment angulaire maximum pour l'expansion de la fonction d'onde dans la sphère de muffin-tin était limité à  $l_{\text{max}} = 10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans cette région interstitielle, les fonctions d'onde plane sont limitées à  $R_{\text{mt}}K_{\text{max}} = 8$  où  $R_{\text{mt}}$  indique le plus petit rayon de la sphère atomique et  $K_{\text{max}}$  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  $G_{\text{max}} =$

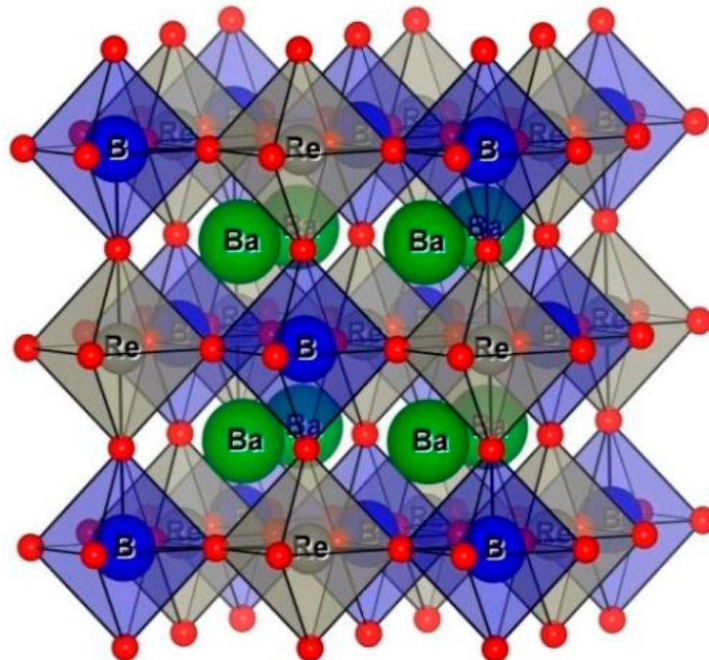


12. Le nombre de k-points dans la première zone de Brillouin (BZ) est réalisé pour 84 k-points de  $12 \times 12 \times 12$  mailles ce qui équivaut à 2000 k-points dans BZ. Les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale du cristal converge vers  $10^{-4}$  Ry. La cellule unitaire de la double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  cristallise dans le groupe espace de structure cubique **Fm-3m** (la structure cristalline est illustrée à la figure III.2.1).

Comme les calculs des paramètres thermoélectriques sont sensibles à l'échantillonnage dense des points k, une densité élevée de 100000 points k est utilisée pour calculer les propriétés thermoélectriques, ces dernières sont déterminées à l'aide du code BoltzTrap [10, 11] implémenté dans le package Wien2k. Le temps de relaxation est pris égal autour de  $10^{-15}$  s comme le suggère le manuel d'utilisation de BoltzTraP.

**Tableau.III.2.1** Les rayons atomiques des sphères muffin-tin (RMT) des composés  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$

Elément	Rmt
Ba	2,20
Gd	1,71
Re	1,68
O	1,40



**Figure III.2.1.** Structure cristalline de la double pérovskite cubique  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$

## III 2.2. Propriétés structurales

### III.2.2.1 Facteur de tolérance et énergie de formation

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

$$t = R_{Ba} + R_O / \sqrt{2} (R_{Gd} + R_{Re} + R_O) \quad \text{III.2.1}$$

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

$$E_f^{Ba_2BB'O_6} = E_{tot}^{Ba_2BB'O_6} - (2E^{Ba} + E^B + E^{B'} + 6E^O) \quad \text{III.2.2}$$

Après les calculs manuels, nous avons présenté dans le tableau **III.2.2** la valeur de chaque facteur "t" correspondant à chaque composé. Selon les valeurs obtenues de ce facteur, la structure cristalline de nos composés est cubique sans aucune déformation, car t est comprise entre **0.75 ≤ t ≤ 1.06**.

D'après ce tableau **III.2.2** La valeur négative très proche de zéro obtenue pour chaque composé indique que ces composés sont stables et nous pouvons les synthétiser expérimentalement et sont comparés avec d'autres résultats théoriques trouvés par HAID et al **[12]**, on constate que ces résultats sont les mêmes, ce qui indique que ces composés existent et sont stables.

Composé	Facteur de tolérance (t)	Energie de formation ( Ry)
Ba <sub>2</sub> GdReO <sub>6</sub>	<b>0.952</b>	-3,681160
Ba <sub>2</sub> HoReO <sub>6</sub>	<b>1.002</b>	- 4,013 677 <b>[12]</b>

### III.2. 2.2. Détermination des paramètres d'équilibres et stabilité magnétique

L'objectif de cette section est de trouver l'état stable adéquat du composé Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub>. Les calculs des énergies totales pour différents volumes ont été effectués en utilisant les approximations GGA et GGA+U, suivant trois configurations : la

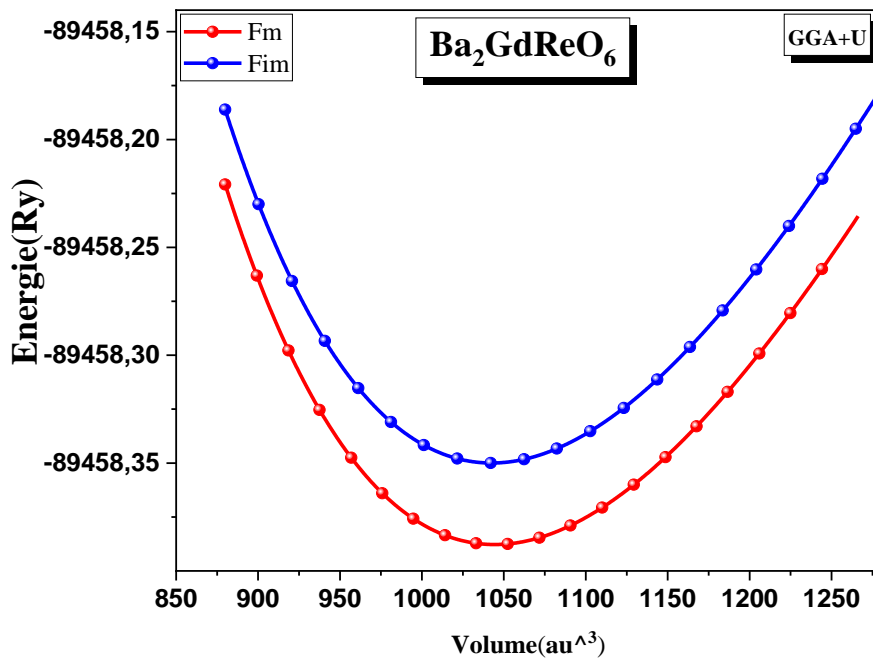
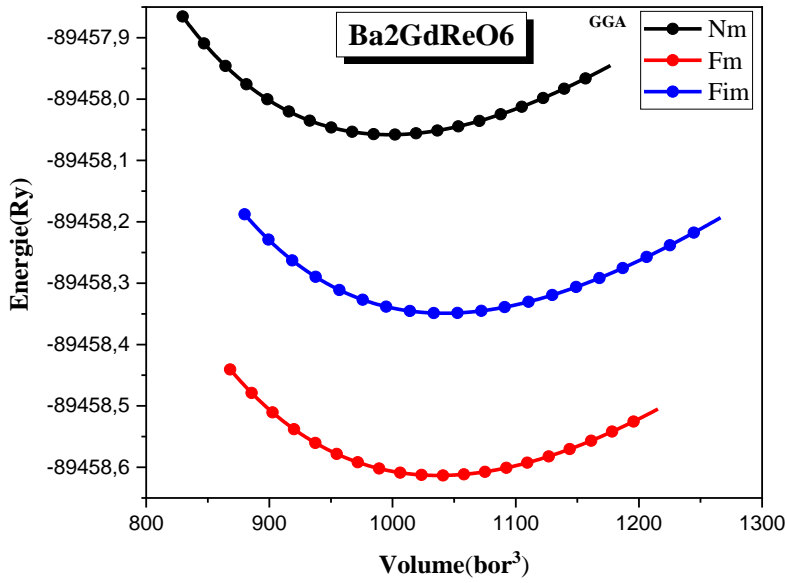
configuration ferromagnétique (FM), la configuration non magnétique (NM) et la configuration ferrimagnétique (FiM).

Les résultats obtenus de la **figure III.2.2** représentent les énergies totales en fonction du volume pour les deux approximations (GGA et GGA+U). Ces résultats révèlent que la phase FM à une énergie plus faible que les autres phases (NM et FiM), par conséquent, la double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  dans l'état ferromagnétique est le plus stable par rapport aux autres phases. En outre, cet état fondamental permet de déterminer les valeurs d'équilibre des différents paramètres tels que la constante de réseau « a », le module de compressibilité « B » et sa dérivée « B' » (**Tableau III.2.3**). Rappelons que les énergies totales calculées pour les pérovskites doubles  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  ont été ajustées par l'équation de Birch Murnaghan [13].

On peut clairement voir que les valeurs des constantes de Paramètres de réseau d'équilibre en utilisant les approximations GGA et GGA+U sont en excellent accord avec celles trouvées dans la littérature [14, 15]. Pour le module de compressibilité « B », les données expérimentales et théoriques ne sont pas disponibles.

**Tableau. III.2.3** Paramètres de réseau d'équilibre calculés : a (Å), module de compressibilité B GPa, sa dérivée par rapport à la pression B' et l'énergie de l'état fondamental E (eV) des doubles pérovskites cubiques  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ , en utilisant GGA et GGA+U méthodes, en comparaison avec les valeurs disponibles dans la littérature.

Paramètres structurelles	Calcul actuel		Autre calcul
	GGA	GGA+U	
Calcul actuel			
Autre calcul			
Paramètres de réseau a (Å)	8.431	8.431	8.43 [14] 8.37 [15]
Le module de compressibilité B GPa	136.33	136.94	/
La dérivée du module de compressibilité B'	4.096	4.706	/
Energie Totale E ( eV )	-1217143.229	-1266646.543	/



**Figure III.2.2.** Énergie totale calculée en fonction du volume pour la  $Ba_2GdReO_6$ , en utilisant les approximations GGA et GGA+U pour différentes phases magnétiques.

### III.2.3. Propriétés électroniques

#### III.2.3.1. Structure de bande

Dans cette partie ; nous allons présenter les propriétés électroniques tel que : La structure de bande électronique calculée pour le matériau double pérovskites (DPs)

$\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  (Voire la figure III.2. 3) au premier lieu et les densités d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  (figure III.2. 5).

Dans cette étude, On va exposer la nature et la valeur de l'énergie de gap, les contributions orbitales de chaque atome dans la bande de conduction et la bande de valence et les états responsable de la conduction dans la double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ .

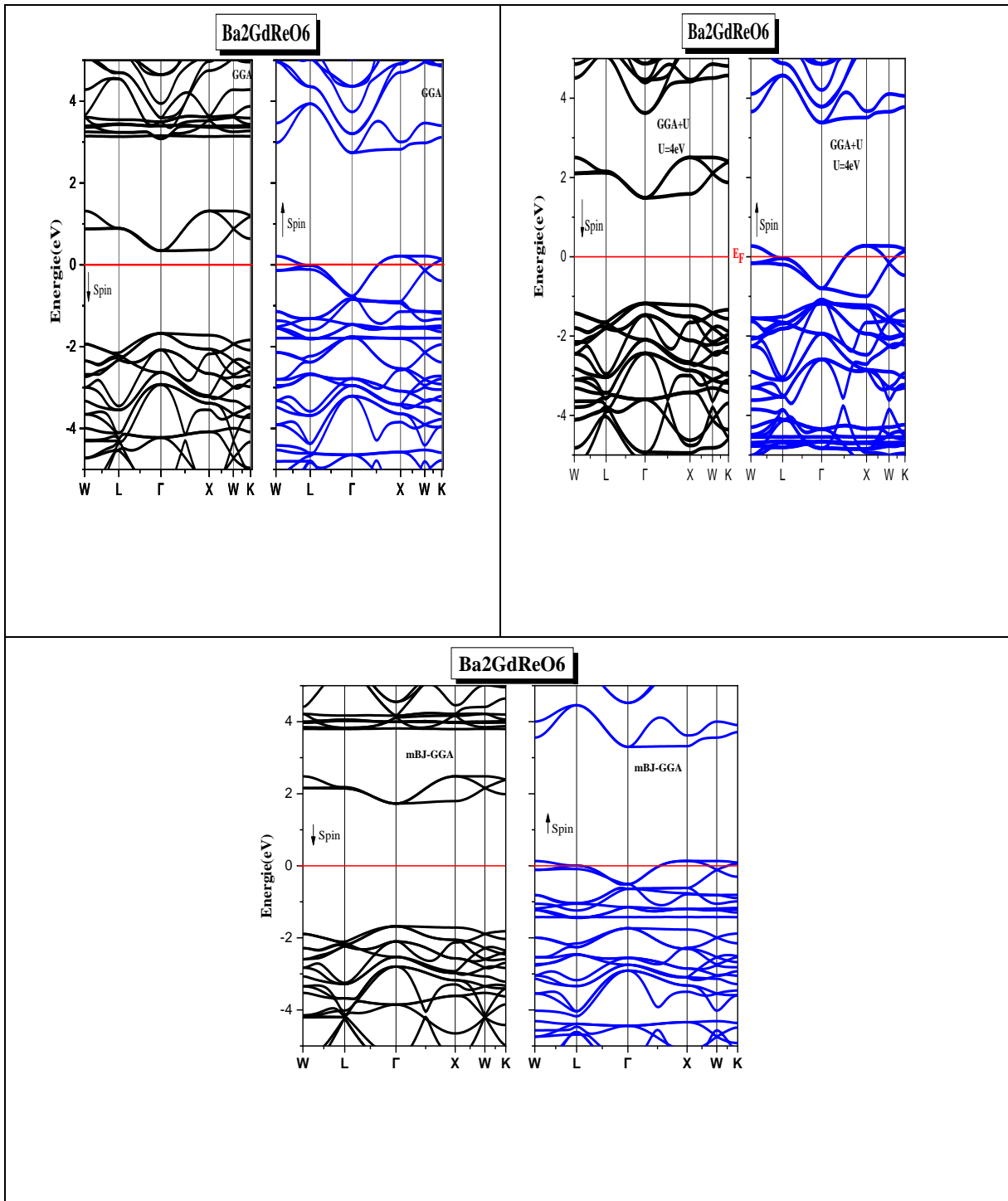
D'où le matériau double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  étudié est magnétique, l'apparition les spins polarisés dans deux directions caractérisé par des points et des lignes hautes symétries :  $\Gamma$ ,  $L$ ,  $U$ ,  $X$ ,... En utilisant le concept des électrons à spin-haut (spin  $-up$ ) et spin-bas (spin-down) indépendamment dans la zone de Brillouin (BZ).

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 par rapport à la littérature, 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 ( $U = 4$  eV), la constante U Hubbard étant un paramètre de répulsion électrostatique. Le problème habituel de la sous-estimation de l'écart en DFT a encouragé les chercheur 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 (gap) en meilleur accord avec la valeur expérimentale. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures (figure III.2. 3) et (figure III.2. 4) pour les deux directions de spins (spin  $-up$  et spin-down).

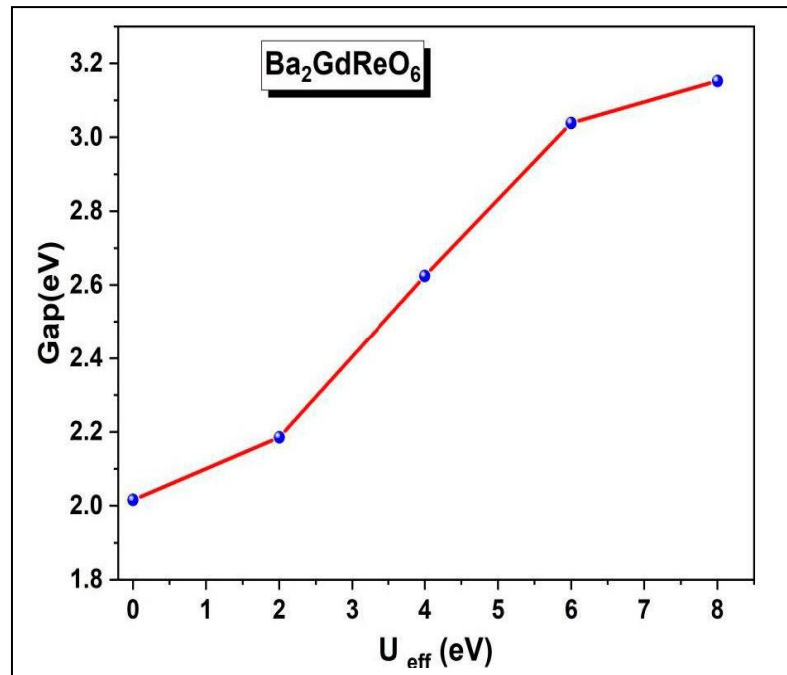
Selon ces figures, on peut voir clairement que, notre matériau double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ , utilisant les approximations de GGA, GGA + U ( $U = 4$  eV) et TB-mBJ-GGA, et dans le canal spin-up, on observe que les bandes se chevauchent au niveau de Fermi (c.-à-d. que notre composé présente un comportement métallique). Pour les spins minoritaires (Spin-dn), le matériau double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  possède une énergie de bande interdite ;(un gap d'énergie ( $E_g$ )), donc ce composé présente un comportement semi-conducteur. De ces résultats, on peut déduire que le matériau double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  a un caractère demi-métallique. En outre, le gap énergétique entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de

conduction sont situés au même point de haute symétrie  $\Gamma$ , c'est-à-dire une bande interdite directe au point  $\Gamma$ , égale à 2,00 eV, 2,624 eV et 2,670 eV, pour les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ-GGA respectivement.

En utilisant l'approximation GGA +U (avec  $U = 2, 4, 6$  et  $8$  eV), la dépendance de la structure de bande avec ce paramètre pour le matériau double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  est montrée sur la **figure III.2. 4**. D'après cette figure, on remarque l'augmentation de la bande interdite avec l'incrément du paramètre de Hubbard, avec une augmentation linéaire entre  $U = 2$  eV et  $U = 6$  eV. Cette figure montre l'effet du paramètre  $U$  sur les valeurs de la bande interdite.



**Figure III.2. 3.** Structures de bandes : Spin-up et Spin-dn du composé  $Ba_2GdReO_6$  en utilisant les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ.



**Figure III.2. 4.** Variation du gap énergétique en fonction du paramètre d'Hubbard  $U$  pour  $Ba_2GdReO_6$ .

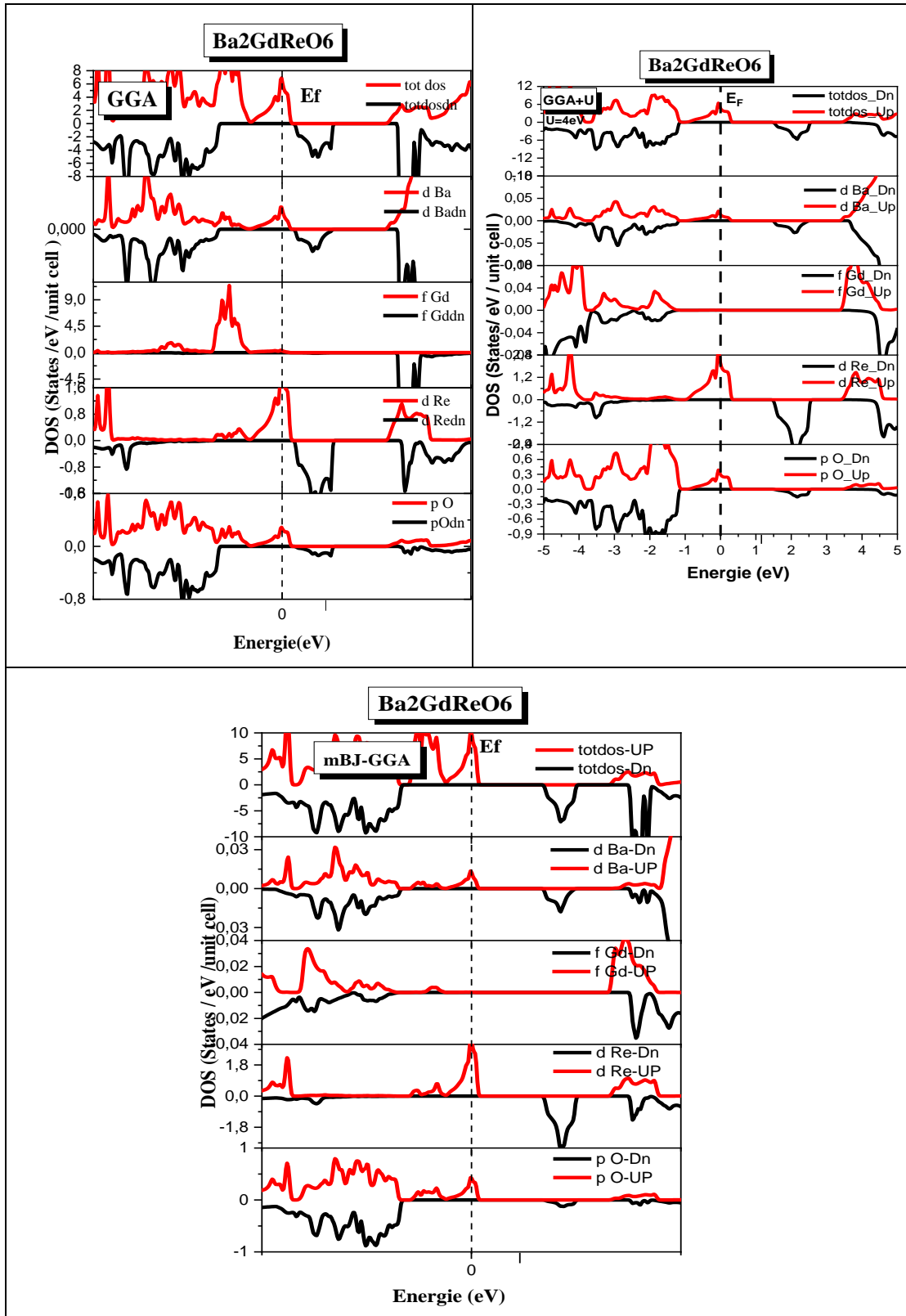
### III.2.3.2. Densité d'états

Parmi les propriétés électroniques les plus intéressantes dans la physique du solide, la densité d'état électronique quantifié le nombre d'états électroniques. Pour une étude plus approfondie en considérant la contribution des orbitales ou bien la contribution de chaque atome dans la maille unitaire d'une façon ; on parle alors de la densité de charge partielle (PDOS), ou bien d'une manière globale, dans ce cas on parle de la densité de charge totale (TDOS).

Nous avons calculé les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) dans la phase magnétique stable de notre composé double pérovskite (DPs)  $Ba_2GdReO_6$  en utilisant la GGA, GGA+U ( $U = 4$ ) et la TB-mBJ-GGA. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III.2. 5, L'énergie du niveau de Fermi ( $E_F$ ) est représentée par une ligne verticale discontinue située à 0.0 eV ( $E_F = 0.0$  eV). On observe clairement que toutes ces composées présentent un caractère métallique dans les spins majoritaires, cette dernière présente un aspect similaire trouvé par toutes les approximations la GGA, GGA+U ( $U = 4$ ) et la TB-mBJ-GGA. Alors que pour les spins minoritaires, ces matériaux présentent un comportement de semi-conducteur avec différent valeurs de la bande interdite et un décalage des pics différentes d'une approximation à l'autre ainsi



qu'un éclatement des bandes d'énergie relatif à la méthode utilisée GGA, GGA+U et mBJ-GGA. Ce qui rend notre composé double pérovskite (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  semi-métalliques, D'après la forme des courbes TDOS, il est clair que la double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  présente un caractère demi-métallique ; dans le sens spin-up, la nature métallique est essentiellement attribuée à une forte hybridation des orbitales 5d de l'élément Gd et 2p de l'atome O. La présence d'atomes d'oxygène autour des sites Gd et Re dans le composé double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  entraîne un état doublement ou triplement dégénéré de l'atome Re (d-d par exemple et d-t<sub>2g</sub>) ; une forte hybridation de ces états est à l'origine de la lacune dans le canal du spin down. Il convient de noter qu'il existe une lacune entre les états O (2p) occupés et les états inoccupés du Re (d-t<sub>2g</sub>) dans le canal de spin down dans le composé double pérovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ . En outre, le maximum de la bande de valence est dominé par les états O (p) avec une contribution minimale de Re (d-t<sub>2g</sub>), tandis que le minimum de la bande de conduction est dominé par l'état Re (d-t<sub>2g</sub>) ainsi que par les états des atomes de Gd. La nature demi-métallique de ce composé en fait une bonne opportunité pour les applications Spintroniques.



**Figure III.2.5.** Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de la double pérovskite  $Ba_2GdReO_6$  en utilisant l'approximation GGA, GGA+U et Tb-mBJ. Le niveau de Fermi est fixé à zéro.

### III.2.4. Propriétés magnétiques

Afin de calculer les propriétés magnétiques de ce composé double pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ , on a optimisé nos calculs dans différentes phases magnétiques comme : La phase ferromagnétique ainsi que dans les phases ferrimagnétique et non magnétique. L'état stable étant dans la phase ferromagnétique, ce composé double pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  est donc ferromagnétique par optimisation plusieurs types magnétismes (**voire la figure III.2.2**). Pour l'effet de spin, on a utilisé l'approximation GGA avec l'inclusion du paramètre de Hubbard U ; les résultats obtenus des moments magnétiques atomiques interstitiels et totaux par cellule unitaire en magnéton de Bohr  $\mu_B$  sont donnés dans le **tableau III.2.4**.

D'après les calculs qui ont été effectués sur le matériau double pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ , en utilisant les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ-GGA. Les valeurs trouvées sont englobées dans le **tableau III.2.4**, on peut remarquer que les atomes de Re et de Gd dans la double pérovskite (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  jouent un rôle important à différents degrés dans le magnétisme du composé étudié. Cette contribution essentielle provient évidemment de la transition d-d dans les atomes de Re et de Gd. De plus, une contribution mineure des autres atomes ainsi que des sites interstitiels est également incluse dans le moment magnétique total de la cellule ; ce dernier a une valeur intégrale positive égale à  $9,00 \mu_B$ . Cette valeur entière du moment magnétique total confirme le ferromagnétisme et la demi-métallicité de ce composé. Notons ensuite que les valeurs positives des moments magnétiques des sites interstitiels et des atomes de Gadolinium confirment leur alignement parallèle aux moments magnétiques de Ba. Les valeurs des moments magnétiques totaux selon les méthodes GGA, GGA+U et TB-mBJ-GGA sont respectivement de  $8,969 \mu_B$ ,  $9,005 \mu_B$  et  $8,999 \mu_B$ . Ces moments proviennent de l'ion Gd avec une petite contribution du site O.

**Tableau III.2.4.** Moment magnétique total, partiel et interstitiel des  $Ba_2GdReO_6$  double Pérovskite en ( $\mu_B$ )

		$\mu(\text{tot})$	$\mu(\text{Ba})$	$\mu(\text{Gd})$	$\mu(\text{Re})$	$\mu(\text{O})$
<b>GGA</b>		<b>8,96885</b>	0,00389	6,53192	0,98197	0,02105
<b>GGA+U</b>	U=2eV	<b>8,99969</b>	0,00511	6,86898	0,009	0,77617
	U=4 eV	<b>8,99947</b>	0,00371	6,9270	1,60247	-0,01333
	U=6 eV	<b>9,00552</b>	0,00832	6,84241	1,34263	0,00465
	U=8 eV	<b>8,99355</b>	0,00671	6,78286	1,23481	0,00098
<b>MBJ</b>	GGA	<b>9.00002</b>	0.00148	6.56872	1.18545	0.00503

### III.2.6. Propriétés de transport

La thermoélectricité ou la conversion de l'énergie électrique à partir de la chaleur est en plein essor avec l'intérêt croissant pour la récupération de l'énergie thermique perdue. La conversion de l'énergie thermique en énergie électrique est l'une de ces nouvelles sources d'énergie renouvelable et revêt une importance absolue car des millions de tonnes d'énergie fossile sont sacrifiées chaque jour pour obtenir l'énergie électrique indispensable à nos différents besoins (domestiques et industriels). Les propriétés thermoélectriques est basé sur quatre paramètres important sont : Le Coefficient Seebeck, La Conductivité Thermique ( $\kappa$ ), La Conductivité Électrique ( $\sigma$ ) et Le Facteur de Mérite(ZT). Les modules thermoélectriques, grâce à Coefficient de Seebeck, sont capables de générer un courant électrique à partir d'un gradient thermique, permettant ainsi d'exploiter les sources de chaleur résiduelle [16, 17]. Toutefois, les matériaux adaptés aux applications thermoélectriques doivent avoir : Un coefficient Seebeck élevé, une conductivité électrique élevée, une faible conductivité thermique et un facteur de mérite proche de l'unité ou supérieur à l'unité [18-19]. Les propriétés de transport du composé double pérovskites (DPs)  $Ba_2GdReO_6$  ont été déterminées à l'aide du code BoltzTrap [20], introduit dans du programme Wien2k. Le temps de relaxation  $\tau$  ; est mise en œuvre dans le code BoltzTraP est fixée à  $0,8 \times 10^{-14}$  s, comme le suggère le manuel d'utilisation de BoltzTraP, tous ces paramètres thermoélectriques indiqués ci-dessus sont calculés et analysés dans l'état de spin down, et dans le cas notre matériau double pérovskites (DPs)  $Ba_2GdReO_6$  est de caractère semi-conducteur avec des valeurs de gap de 2 eV, 2.18 eV et 3,03 eV, utilisant les approximations : mBJ-GGA, GGA+U (U = 2 eV) et GGA+U (U = 6 eV) respectivement.

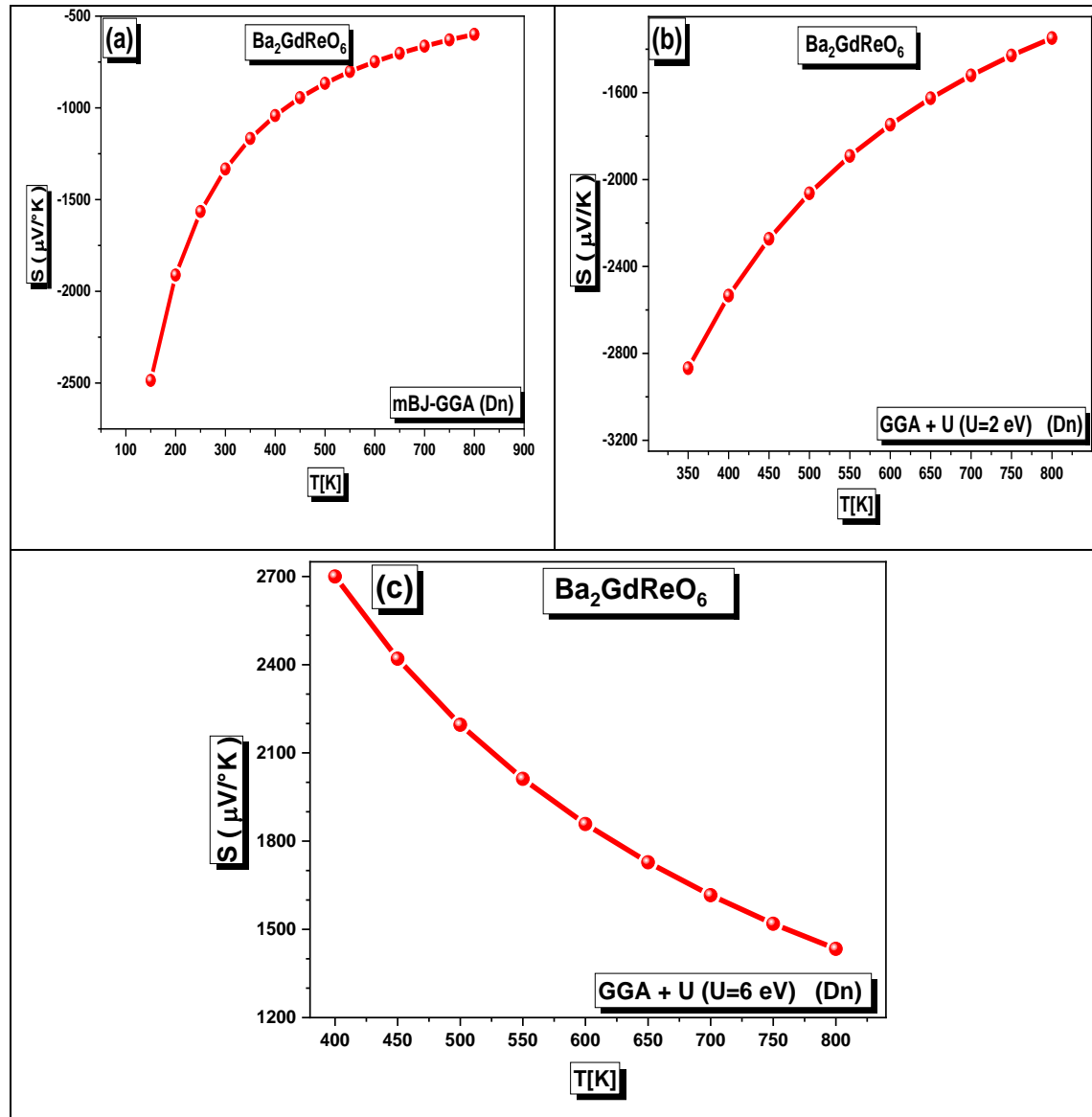
### III.2.6.1. Coefficient de Seebeck

L'effet Seebeck est un phénomène qui consiste en l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence (ou un gradient) de température, cette différence de potentiel étant générée par les mouvements d'électrons libres de la région à haute température vers la région à basse température, dans les matériaux où les porteurs de charge dominants sont des trous (type p), Les valeurs positives du coefficient Seebeck signifient que les trous sont les porteurs de charge dominants. L'utilisation de matériau à un coefficient Seebeck élevé est importante pour assurer une bonne performance des générateurs thermoélectriques et des refroidisseurs thermoélectriques, c'est-à-dire que pour de bonnes prédispositions thermoélectriques, le matériau doit avoir un coefficient Seebeck élevé  $S$ .

La **figure III.2.6** montre la variation du coefficient Seebeck  $S$  en fonction de la température pour le matériau double pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  utilisant les trois approximations mBJ-GGA, GGA+U ( $U = 2$  eV) et GGA+U ( $U = 6$  eV). Notons tout d'abord les valeurs élevées du coefficient Seebeck pour les trois approximations, ceci est un fait dû à des bandes fortement dégénérées dans la structure de bande de ce composé ; Selon la **figure III.2.6.a** (avec l'approximation mBJ-GGA) le coefficient Seebeck augmente avec la température, passant d'un seuil minimal de  $-2485,75 \mu\text{V/K}$  (150 K) à un seuil maximal de  $-599,29 \mu\text{V/K}$  (800 K), De même façon avec l'utilisation la GGA+U méthode (Voire la **figure III .2.6.b**) avec  $U = 2$  eV, le coefficient Seebeck augmente d'un seuil minimal de  $-2868,44 \mu\text{V/K}$  (350 K) à une valeur maximale de  $-1348,26 \mu\text{V/K}$  (800 K), tandis que à l'égard de GGA+U [est illustrée dans la **figure III .2.6.c**] avec  $U = 6$  eV, le coefficient Seebeck diminue avec la température d'une valeur maximale de  $2699,63 \mu\text{V /K}$  (400 K) à une valeur minimale de  $1433,63 \mu\text{V /K}$  (800 K). les valeurs des coefficients Seebeck utilisant les trois approximations de ce composé sont assez élevées, ce qui est de bon candidat pour les applications thermoélectriques, notamment en ce qui concerne sa valeur à température ambiante (330 K) selon l'approximation mBJ-GGA et qui est de  $:-1333:01 \mu\text{V/K}$

En outre, les valeurs de  $S$  obtenues s'avèrent négatives pour les deux approximations : mBJ-GGA et GGA+U ( $U = 2$  eV) pour l'ensemble de la gamme de température pour le matériau double pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ , ce qui implique la présence de porteurs de charge de type N (électrons) comme porteurs principaux, tandis que celles obtenues

par l'approximation GGA+U ( $U = 6$  eV) s'avèrent positives pour l'ensemble de la gamme de température, ce qui suggère la présence de porteurs de charge de type P comme porteurs principaux.



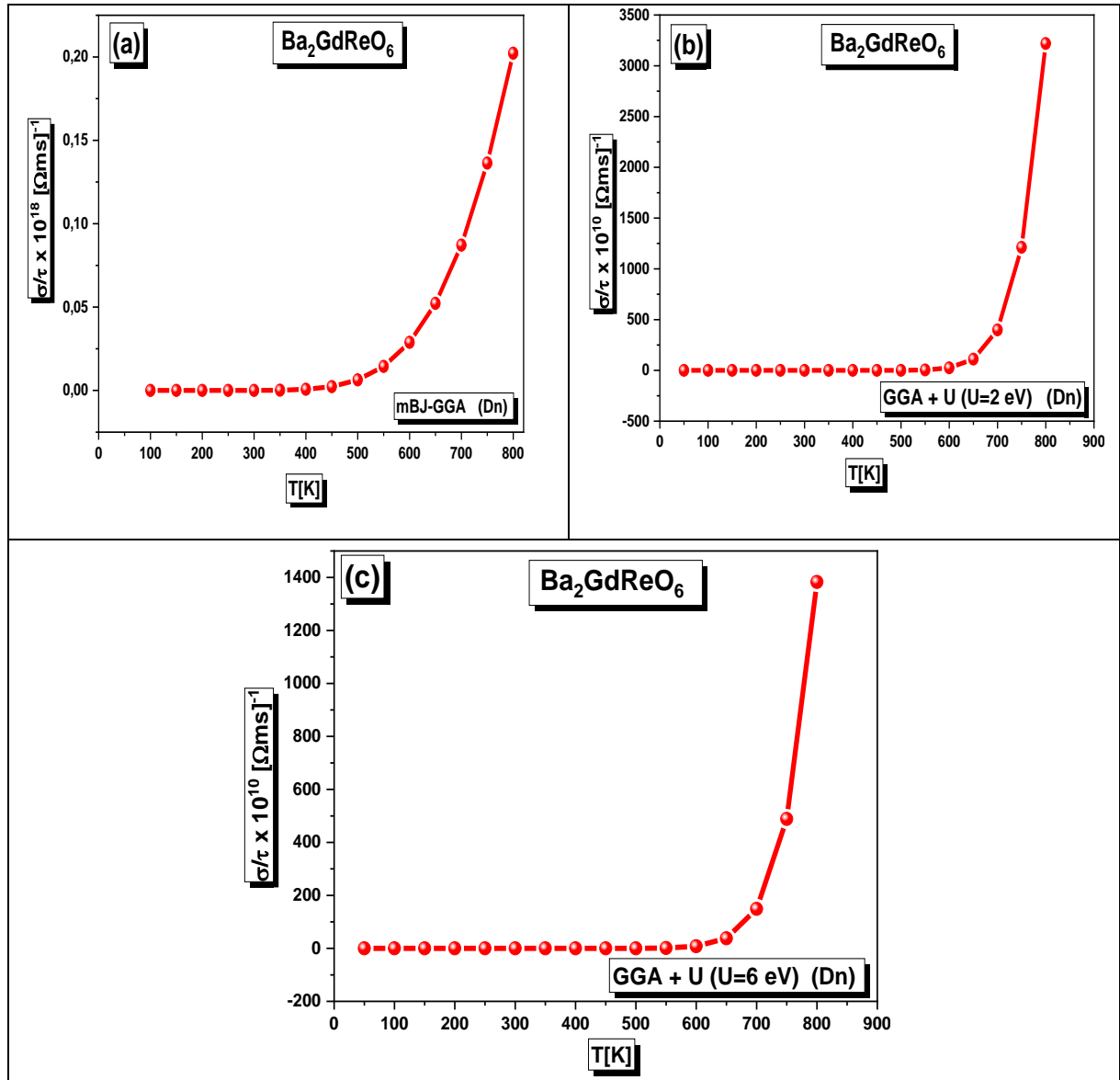
**Figure III.2.6.a.b.c.** Evolution coefficient de Seebeck en fonction de la température pour le matériau double pérovskites (DPs)  $Ba_2GdReO_6$ .

### III.2.6.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique définit la capacité d'un matériau à laisser passer librement les charges électriques. Elle s'oppose à la résistivité, qui ralentit le mouvement de ces charges en y résistant. Le temps de relaxation dans la conductivité électrique conceptualise la relation entre les porteurs de charges libres et le courant électronique,

décrivant la période pendant laquelle les charges se déplacent avant de subir des collisions ou des interactions avec la structure du matériau double pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ .

La variation de la conductivité électrique par le temps de relaxation  $\sigma / \tau$  en fonction de la température pour ce matériau est représentée dans la **figures (III.2. 7. a, b et c)** avec les trois approximations mBJ-GGA, GGA+U ( $U = 2$  eV) et GGA+U ( $U = 6$  eV). On peut clairement remarquer que la conductivité électrique  $\sigma / \tau$  est pratiquement linéaire (une droite horizontale constante et parallèle à l'axe du température) avec l'augmentation de la température jusqu'à un certain seuil (approximativement jusqu'à  $T = 550$  K pour l'approximation mBJ-GGA et  $T = 650$  K pour les deux autres approximations GGA+U avec  $U = 2$  et  $6$  eV), il augmente ensuite fortement au-delà de ce seuil de température, ce qui reflète un comportement semi-conducteur du matériau, comme le prévoient la structure de bande et le TDOS. les porteurs de charge (ici les électrons) acquièrent une plus grande mobilité lorsque la température augmente considérablement. Les valeurs maximales de  $\sigma / \tau$  dans le matériau double pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  sont suivantes  $0.2 * 10^{18} (\Omega\text{ms})^{-1}$  (800 K),  $3.2 * 10^{13} (\Omega\text{ms})^{-1}$  (800 K) et  $1.3 * 10^{13} (\Omega\text{ms})^{-1}$  (800 K) pour les approximations mBJGGA, GGA+U ( $U = 2$  eV) et GGA+U ( $U = 6$  eV) respectivement. On peut remarquer que l'approximation ayant le plus petit gap (dans ce cas l'approximation mBJ-GGA ayant un gap de 2 eV), présente la plus grande valeur de la conductivité électrique, ceci est dû au fait que, plus la valeur du gap est faible, plus grande est la concentration des porteurs, ce qui implique une plus grande mobilité de ces porteurs et par conséquent une plus grande conductivité électrique. Ces résultats indiquent une très grande conductivité électrique et par conséquent une très faible résistivité de ce matériau, ce qui implique un transport de charges électriques à très faibles pertes par effet Joule ; ceci est indéniablement un avantage majeur pour être un bon matériau thermoélectrique.



**Figure III.2. 7.** Variation de la conductivité électrique par temps de relaxation  $\sigma / \tau$  en fonction de la température pour  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  : a) en utilisant l'approximation mBJGGA b) en utilisant l'approximation GGA+U ( $U = 2 \text{ eV}$ ) et c) Avec l'approximation GGA+U ( $U = 6 \text{ eV}$ ).

### III.2.6.3. Conductivité Thermique

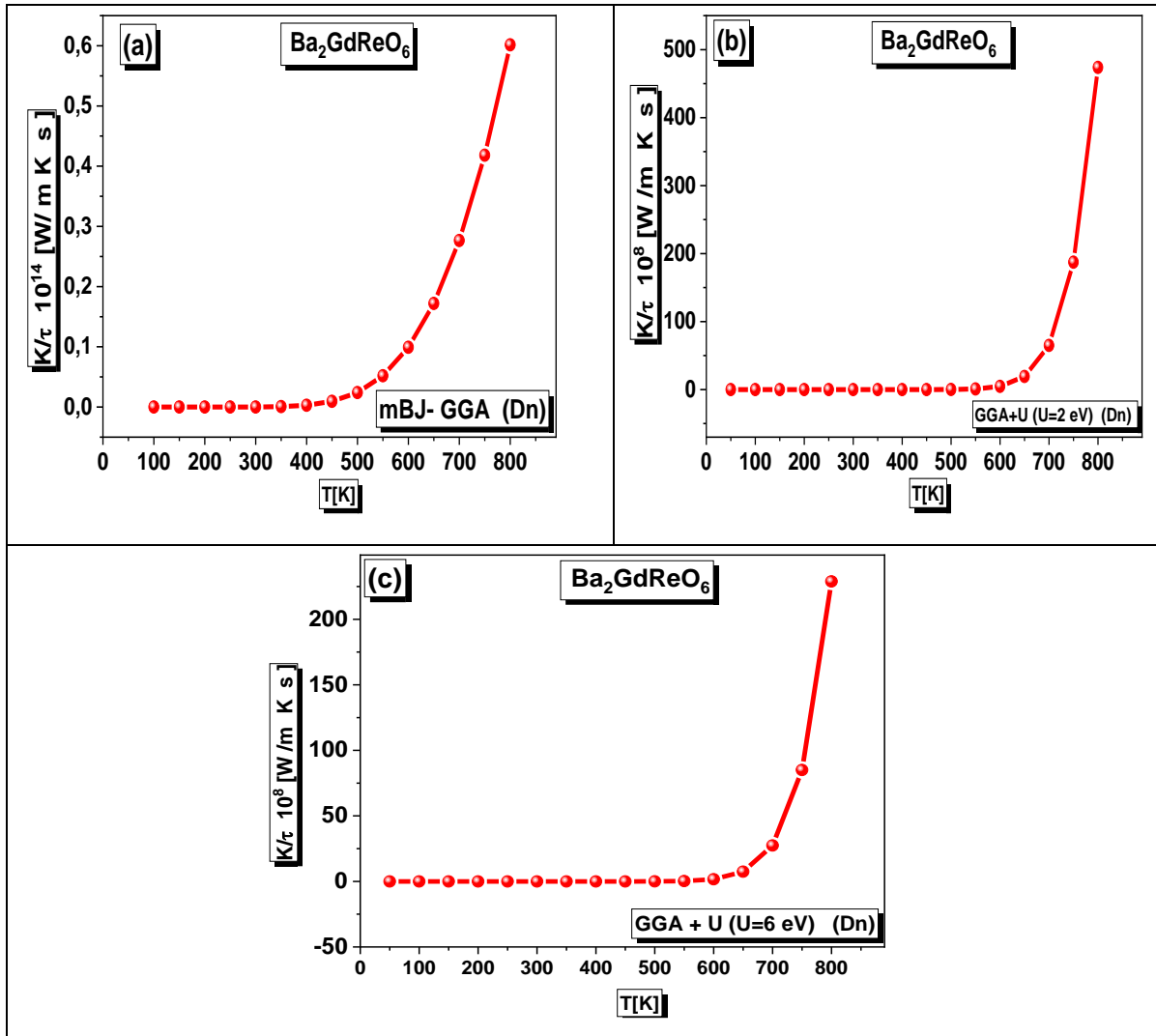
La conductivité thermique est un paramètre important qui contribue à l'optimisation des matériaux thermoélectriques. Une bonne conductivité thermique aurait une tendance à s'opposer à l'établissement d'un gradient thermique, la chaleur traverserait le matériau sans rencontrer de résistance, il faudrait donc pour optimiser un matériau thermoélectrique, réduire la conductivité thermique sans dégrader la conductivité électrique, étant donné que la conductivité thermique dans les matériaux



semi-conducteurs provient de la contribution des électrons  $K_e$  et des phonons tels que où et sont respectivement la partie électronique (électrons et trous transportant la chaleur) et la partie vibration du réseau (contribution des phonons) ; c'est la contribution des vibrations du réseau qui doit être réduite et non la contribution due aux porteurs de charges (électrons et trous). La loi de Wiedemann-Franz [21] exprime une relation fondamentale entre la conductivité thermique ( $K$ ) et la conductivité électrique ( $\sigma$ ) des métaux. Le rapport de ces deux grandeurs, lorsqu'il est multiplié par la température ( $T$ ), est égal au nombre de Lorenz ( $L$ ), qui est une constante de proportionnalité. La loi s'exprime par l'équation :

$$K = \sigma LT \quad \text{III.2.3}$$

La figure 8 montre l'évolution de la conductivité thermique par le temps de relaxation  $k_e/\tau$  en fonction de la température pour le matériau double pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  selon les trois approximations précitées, par ces courbes, la conductivité thermique pour le matériau étudié, augmente avec l'augmentation de la température. Il est à noter que les tracés des conductivités thermiques et électroniques ont un aspect très similaire, en effet, ces résultats sont en accord avec la loi de Wiedemann-Franz qui énonce une proportionnalité entre ces deux grandeurs. La valeur de la conductivité thermique est d'environ  $9.35 \cdot 10^{-5}$  [W/mKs] à température ambiante ( $T = 300$  K) pour l'approximation mBJ-GGA.



**Figure III.2.8.** Variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour  $Ba_2GdReO_6$  : a) en utilisant l'approximation mBJ- GGA, b) en utilisant l'approximation GGA+U ( $U = 2 \text{ eV}$ ) et c) avec l'approximation GGA+U ( $U = 6 \text{ eV}$ ).

### III.2.6.4. Facteur de Mérite

Le facteur de mérite  $ZT$  est un paramètre sans dimension mesure l'efficacité d'un matériau thermoélectrique. Donné par la relation :

$$Z = \frac{S^2 T}{\sigma K} \tag{III.2.4}$$

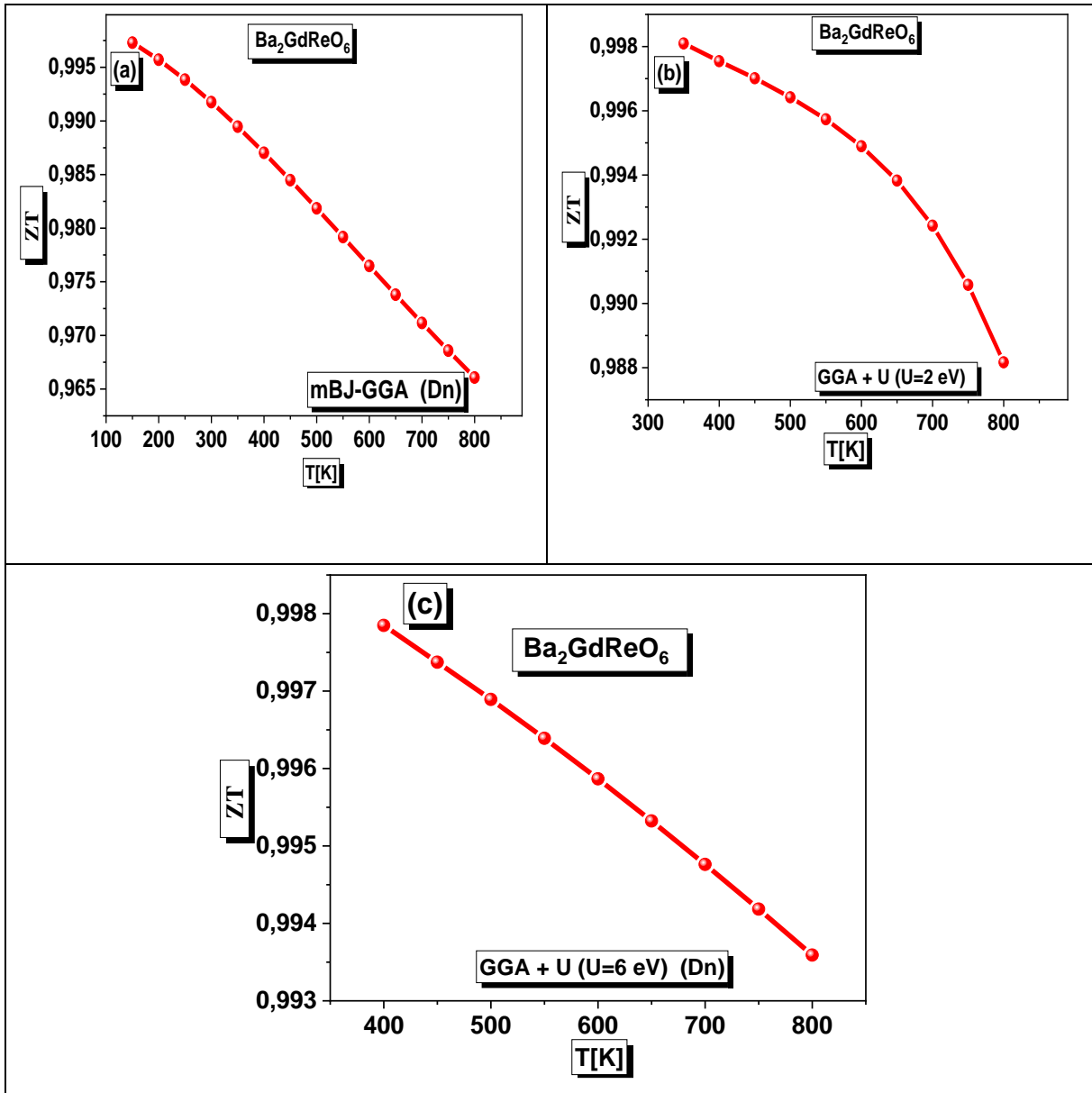
Où  $T$  la température absolue,  $S$  le coefficient Seebeck,  $\sigma$  la conductivité électrique et  $K$  la conductivité thermique.

Afin d'optimiser les propriétés de transport d'un matériau, le facteur de mérite  $ZT$  doit être aussi élevé que possible (proche ou supérieur à l'unité), ce qui implique que le

coefficient Seebeck  $S$  et la conductivité électrique doivent être aussi élevés que possible, tandis que la conductivité thermique doit être réduite au minimum sans affecter le transport électronique des charges.

La figure III .2.9 représente la variation du facteur de mérite  $ZT$  en fonction de la température  $T$ , par l'évolution de ces courbes, le facteur de mérite  $ZT$  diminue avec la température, passant d'une valeur maximale de 0.99 (150 K) à une valeur minimale de 0.96 (800 K) pour l'approximation mBJ-GGA, par rapport à l'approximation GGA+U ( $U = 2$  eV), il passe de 0,99 (350 K) à la valeur de 0,98 (800 K) tandis que pour l'approximation GGA+U ( $U = 6$  eV), il diminue de 0,997 (400 K) à 0,993 (800 K). Cependant, cette diminution n'implique pas une dégradation significative du facteur de mérite  $ZT$ , car il conserve des valeurs très convenables (proches de l'unité) et donc très intéressantes pour les applications thermoélectriques. À température ambiante (300 K), la valeur du facteur de mérite  $ZT$  est de 0,991 pour l'approximation mBJ-GGA. En raison de la valeur relativement importante de la figure de mérite  $ZT$ , le matériau double pérovskites (DPs)  $Ba_2GdReO_6$  a une excellente prédisposition dans le domaine thermoélectrique.

En introduisant le paramètre de Hubbard dans l'approximation GGA ( $U = 2$  et 6 eV), outre les courbes représentatives des conductivités électrique et thermique en fonction du temps de relaxation, toutes similaires pour les trois approximations considérées (mBJ-GGA, GGA+U ( $U = 2$  eV) et GGA+U ( $U = 6$  eV)), les différences notables proviennent de la forme des courbes du coefficient Seebeck et du facteur de mérite, en ce qui concerne le coefficient Seebeck, il a été affecté par rapport à l'approximation mBJ-GGA, en raison des valeurs positives acquises pour  $U = 6$  eV. De plus, le coefficient Seebeck et le facteur de mérite dans l'approximation GGA+U ( $U = 2$  eV et 6 eV), sont observables et quantifiables à partir d'un certain seuil de température, en l'occurrence  $T = 350$  K pour les deux valeurs du paramètre de Hubbard, ce qui rend ce matériau thermoélectriquement efficace pour les moyennes et hautes températures, contrairement à l'approximation mBJ-GGA où ce matériau est efficace pour toute la gamme de température, en privilégiant l'approximation GGA+U. Aucune étude expérimentale n'ayant été réalisée sur ce matériau, il serait très bénéfique de le faire pour confirmer ces résultats.



**Figure III.2.9.** Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour  $Ba_2GdReO_6$  : a) en utilisant l'approximation mBJ- GGA, b) en utilisant l'approximation GGA+U ( $U = 2$  eV) et c) Avec l'approximation GGA+U ( $U = 6$  eV).

### III .2.7. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des solides sont en effet étroitement liées à divers aspects fondamentaux de l'état solide, notamment l'équation d'état (EOS), la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion. Ces propriétés élastiques fournissent des informations cruciales sur le comportement mécanique des matériaux, ainsi que sur leur stabilité structurale et leur réponse aux

contraintes. Les constantes élastiques jouent un rôle essentiel dans la description des propriétés mécaniques des matériaux soumis à des contraintes, en fournissant des informations cruciales sur la nature de la liaison entre les plans atomiques adjacents, l'anisotropie de la liaison et la stabilité structurale. Bien qu'il existe des constantes élastiques indépendantes notées  $C_{ij}$ , la symétrie du cristal cubique réduit ce nombre à seulement trois constantes élastiques indépendantes, à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

Les constantes élastiques d'un cristal cubique peuvent être regroupées en deux catégories [22]. La première catégorie c'est le module de rigidité  $B$  donné par l'expression suivante :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad \text{III.2.5}$$

Et la deuxième classe est les deux modules de cisaillement tel que

$$C_s = (C_{11} + C_{12})/2 \quad \text{III.2.6}$$

Le module de rigidité est associé à la courbure  $E(V)$ , pouvant être déterminée à l'aide de l'équation de Murnaghan [23]. Pour le module de cisaillement, il est nécessaire de connaître la dérivée de l'énergie par rapport à la déformation du réseau [24]. Cette déformation peut être choisie de manière à maintenir constant le volume de la cellule unitaire. Ainsi, dans le calcul de  $C_{11}$ - $C_{12}$ , nous avons employé le tenseur des contraintes orthorhombiques, défini par l'expression suivante :

$$\delta = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{pmatrix} \quad \text{III.2.7}$$

L'application d'une telle contrainte entraîne une modification de l'énergie. L'énergie prend alors la forme suivante :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})6V\delta^2 + O[\delta^4] \quad \text{III.2.8}$$

Où  $V$  est le volume élémentaire et  $E(0)$  est l'énergie à l'équilibre.

Concernant le module élastique  $C_{44}$ , on a utilisé le tenseur monoclinique de conservation de contrainte, dont la définition est la suivante :

$$\vec{\delta} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2\delta} & 0 \\ \frac{1}{2\delta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^4)} \end{pmatrix} \quad \text{III.2.9}$$

À la suite de cette modification, l'énergie subit une transformation et adopte une nouvelle expression, telle qu'indiquée dans la relation III.2.10 :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + O[\delta^4] \quad \text{III.2.10}$$

Les constantes élastiques sont souvent associées au module de cisaillement  $G$  et au module de Young  $Y$ , ces derniers étant couramment mesurés pour les matériaux polycristallins afin d'obtenir des informations sur leur dureté. Le module de Reuss  $G_R$  est exprimé par :

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad \text{III.2.11}$$

Et le module de Voigt est déterminé par :

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad \text{III.2.12}$$

Le module de cisaillement  $G$  s'exprime à l'aide  $G_R$  et  $G_V$  par l'expression suivante :

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad \text{III.2.13}$$

Le module de Young, également appelé module d'élasticité longitudinale ou module de traction, est une constante qui relie la contrainte de traction ou de compression et la déformation pour un matériau homogène isotrope. Il caractérise la raideur de la matière. À contrainte égale, un matériau ayant un module d'élasticité élevé subira une déformation plus faible qu'un matériau ayant un module d'élasticité petit. Il est déterminé par

$$E = 9GB/(3B + G) \quad \text{III.2.14}$$

Le rapport de Poisson  $\sigma$  est une autre grandeur élastique qui est souvent liée au module de Young. Il est donné par l'expression :

$$\sigma = (3B - E)/6B \quad \text{III.2.15}$$

Où B est le module de compression et E est le module de Young.

Les résultats obtenus pour les constantes élastiques et les divers modules (G, E et  $\sigma$ ) du matériau double pérovskites (DPs)  $Ba_2GdReO_6$  sont synthétisés dans le tableau III.2.5.

$Ba_2GdReO_6$	<b>C11(GPa)</b>	<b>247,543</b>
	<b>C12(GPa)</b>	<b>79,534</b>
	<b>C44(GPa)</b>	<b>55,350</b>
	<b>Cv(GPa)</b>	<b>66.8118</b>
	<b>GR(GPa)</b>	<b>64.0466</b>
	<b>G(GPa)</b>	<b>65 ,4292</b>
	<b>B(GPa)</b>	<b>135,537</b>
	<b>Cs(GPa)</b>	<b>163,5385</b>
	<b>E(GPa)</b>	<b>169,080</b>
	<b><math>\sigma</math></b>	<b>0,292</b>
	<b>A</b>	<b>0,7684</b>
	<b>B/G</b>	<b>2,0715</b>

**Tableau III.2.5.** Les constantes élastiques et les divers modules (G, E et  $\sigma$ ) du  $Ba_2GdReO_6$

Les résultats obtenus démontrent une stabilité mécanique notable pour le composé  $Ba_2GdReO_6$ , car les constantes élastiques calculées ( $C_{ij}$ ) satisfont aux critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques, à savoir que les inégalités suivantes sont respectées [25]

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad \text{III.2.16}$$

À partir des constantes élastiques, le paramètre d'anisotropie A est obtenu selon l'équation :

$$A = (2C_{44} + C_{12})/C_{11} \quad \text{III.2.17}$$

Tout d'abord, si on recherche la nature ductile ou fragile de notre matériau, on doit calculer deux paramètres qui nous fournissent la différence : le rapport  $B/G$  et la pression de Cauchy ( $C_{12}-C_{44}$ ) donnée par [26, 27]. Si  $(C_{12}-C_{44}) < 0$ , le matériau est considéré comme fragile. Alors que si  $((C_{12}-C_{44}) > 0)$ , le matériau est ductile, ce qui est le cas de notre composé. On sait qu'il existe une valeur limite du rapport  $B/G$  qui sépare la ductilité de la fragilité. En règle générale, le matériau sera fragile (ductile) si le rapport  $B_0/G$  est inférieur (supérieur) à 1,75. La valeur du rapport  $B/G$  pour  $Ba_2GdReO_6$  en phase cubique est de 2,0715, ce qui indique que notre matériau est de nature ductile. La valeur du coefficient de Poisson  $\sigma$  fournit des informations sur les caractéristiques de la nature de liaison des matériaux solides, il a été rapporté par Haines et al [28] que pour les solides à force centrale, les valeurs limites inférieure et supérieure sont respectivement de 0,25 et 0,5. Le coefficient de Poisson  $\sigma$  pour les matériaux covalents a une faible valeur, 0,1, et est supérieur ou égal à 0,25 pour les composés ioniques. La valeur de  $\sigma$  calculée pour le composé  $Ba_2GdReO_6$  est de **0,292**, ce qui confirme la liaison ionique pour ce composé. On a également calculé le facteur d'anisotropie élastique  $A$ . Si sa valeur est égale à l'unité, le matériau est isotrope, tandis que toute valeur inférieure ou supérieure à l'unité indique une anisotropie. Le tableau III.2.5 montre que la valeur du facteur d'anisotropie  $A$  est de **0,7684** avec l'approche GGA. Cela indique que notre matériau est de nature anisotrope. En outre, nous avons le module de Young ( $E$ ) (indique **169,080 GPa**), qui est utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide, plus la valeur du module de Young ( $Y$ ) est élevée, plus le composé est rigide.

### III.2.8. Conclusion

On se base sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), et en préconisant comme potentiels d'échange et de corrélation les trois approches suivantes : l'approximation du gradient généralisé (GGA), l'approximation du gradient généralisé avec la modification de Becke-Johnson modifiée par Tran-Blaha (TB-mBJGGA) et l'approximation du gradient généralisé avec le paramètre  $U$  de Hubbard (GGA+ $U$ ), nous avons effectué des recherches approfondies pour calculer et évaluer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermoélectriques du composé double pérovskite (DPs) à base de terres rares  $Ba_2GdReO_6$ . D'après les résultats obtenus, nous pouvons déduire que ce matériau est stable dans la phase ferromagnétique. De plus, par l'analyse des propriétés



électroniques, il s'avère que ce composé est de nature semi-métallique : nature métallique dans le spin majoritaire et semi-conductrice dans le spin minoritaire avec un gap direct égal à 2.00 eV, 2.624 eV et 2.670 eV pour les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ-GGA respectivement, et présente donc un intérêt évident pour les applications spintroniques. En outre, ce composé double perovskite (DPs), du fait de la valeur importante du facteur de mérite (proche de l'unité pour les trois approximations) montre des prédispositions thermoélectriques très intéressantes dans le canal du spin minoritaire ou du spin down. Notons cette singularité dans l'approximation GGA+U ( $U = 2$  et  $6$  eV), et où le coefficient Seebeck et le facteur de mérite sont appréciables et quantifiables à partir d'un certain seuil de température, dans ce cas  $T = 350$  K, par conséquent, ce matériau est un excellent matériau thermoélectrique TE pour les moyennes et hautes températures. Enfin, les constants élastiques calculés obéissent aux conditions de stabilité cubique et, selon le rapport  $B_0/G$ , notre matériau est de nature ductile.

### III.2.9. Références bibliographiques

- [1] O. K. Andersen, et al. Physical Review Letters, **53** 2571 (1984).
- [2] K. Mun Wong et al. Journal of Applied Physics **113** 014304 (2013).
- [3] K. Mun Wong et al. Journal of Applied Physics **114** 034901 (2013).
- [4] P. Blaha et al., wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties **60** 1 (2001).
- [5] W. Zhigang et al. Cohen. Phys. Rev. B **73**, 235116 (2006).
- [6] F. Tran et al. Physical Rev. Lett. **102**, 226401 (2009).
- [7] D. Koller et al, Physical Rev. B **85**, 155109 (2012).
- [8] P. Perdew et al. Physical review letters **77** 3865 (1996).
- [9] T. Rezkallah et al. Chinese journal of physics **55** 143 (2017).
- [10] G. K. Madsen et al Computer Physics Communications **175** 67 (2006).
- [11] A. Bouadi et al. Physica Scripta **97** 105710 (2022).
- [12] S. Haid et al. State Communications, **294** 29-35 (2019).
- [13] F. D. Proceedings of the National Academy of Sciences **30** 244 (1944).
- [14] S. Dimitrovska et al. Central European Journal of Chemistry **3** 198 (2005).
- [15] R. Ullah et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **546** 168816 (2022)
- [16] S. A. Sofi et al. International Journal of Quantum Chemistry **121** e26538 (2021).
- [17] P. K. Kamlesh et al. Physica B: Condensed Matter **615** 41253 (2021) .
- [18] S. Haid et al. Materials Science and Engineering: B **245** 68 (2019).
- [19] B. Bouadjemi et al. Mex. Fis. **69** 051006 (2020).
- [20] M. Matougui et al. Chinese journal of physics .11.015 . 2018
- [21] M. Houari et al. Indian Journal of Physics **94** 455 (2020),
- [22] A. Roy et al. AIP Advances **3** 032131 (2013),.
- [23] A. Bejan, et al, Heat transfer handbook1. John Wiley Sons (2013).

- [24] N .Hebbour, Mémoire de Magistère « Etude ab initio des propriétés physiques des pérovskites à haute permittivité diélectrique »(31 /05 / 2010)
- [25] F. D. Murnaghan The compressibility of media under extreme pressures Proc. Natl Acad. Sci. 30 244-7 (1944).
- [26] C. Kittel .New York : Wiley (1986).
- [27] .J. F. Nye, Physical properties of Crystals (Oxford University Press) (1985)
- [28] S. F. Pugh, Philos. Mag. 45 823 (1954).

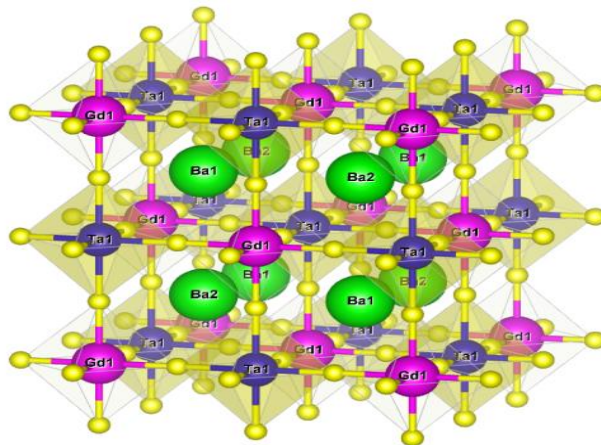
### III.3 Partie II : Etude des propriétés physiques de composé double pérovskites $Ba_2B'TaO_6$ avec ( $B'= Gd, Ta$ )

Dans cette partie de ce chapitre, nous allons exposer l'essentielle des résultats obtenus pour le composé double pérovskites (DPs)  $Ba_2BTaO_6$  avec ( $B= Gd, Yb$ ).

#### III.3.1 Détail de calcul

Dans ce travail, les propriétés des oxydes doubles pérovskites (DPs) sont déterminées à l'aide de la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) [1, 2] basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3], telle qu'elle est mise en œuvre dans le code Wien2k [4]. Le potentiel d'échange-corrélation a été traité principalement dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE-GGA) [5]. Outre l'approximation GGA+U, couramment utilisée pour mettre en évidence les propriétés magnétiques et dans laquelle U est l'ajustement de l'interaction Coulomb-site d'Hubbard, il existe l'approximation GGA+U. Le potentiel de Becke-Johnson récemment modifié (mBJ-GGA) a également été utilisé car il s'est avéré très efficace dans le calcul des bandes interdites [6-10].

Ces matériaux cristallisent dans le groupe d'espace  $Fm-3m$  (n° 225) illustré à la figure III.3.1. Les positions des atomes sont Ba (0,25, 0,25, 0,25) et (0,75, 0,75, 0,75) successivement ; Gd et Yb (0, 0, 0), Ta (0,5, 0, 0), O (0,25, 0, 0), (0, 0,25, 0) et (0, 0,25, 0).



**Figure. III. 3.1.** Structure cristalline du composé double pérovskite  $Ba_2BTaO_6$  ( $B = Gd, Yb$ )

Les rayons de muffin-tin sans chevauchement (RMT) ont été calculés comme étant 2,5, 2,03, 1,99, 1,66 pour les atomes de Ba, Gd, Ta et O respectivement, et 2,5, 1,95, 1,91, 1,60 a.u. (unité atomique) pour les atomes de Ba, Yb, Ta et O respectivement.

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  $R_{\text{mt}} * K_{\max} = 7$  où  $R_{\text{mt}}$  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  $G_{\max} = 14$ . 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 propriétés thermoélectriques ont été effectuées en utilisant la théorie du transport de Boltzmann mis en œuvre dans le code BoltzTraP du progiciel Wien2k, le temps de relaxation est de  $0,8 \times 10^{-14}$  s comme le suggère le manuel de l'utilisateur de BoltzTraP.

### III.3.2. Propriétés structurales

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

Le facteur de tolérance (ou facteur de Goldschmidt) et le caractère ionique des liaisons cation-anion sont des paramètres essentiels pour évaluer la stabilité des structures. De plus, le calcul de l'énergie de formation par atome à température nulle revêt une importance cruciale pour garantir la faisabilité expérimentale des composés. L'énergie de formation mesure la stabilité du composé par rapport à ses éléments constitutifs. Ces calculs sont donc des outils fondamentaux dans la conception et la compréhension des propriétés des matériaux, fournissant des informations utiles pour guider la synthèse expérimentale. Les valeurs obtenues des deux paramètres mentionnées ci-dessus sont regroupées dans Le tableau III.3.1.

Tableau. III.3.1. Les valeurs de facteur de tolérance et l'énergie de formation		
Composé	Facteur de tolérance (t)	Energie de formation (Ry)
Ba <sub>2</sub> GdTaO <sub>6</sub>	<b>0.97002</b>	-4,3853952
Ba <sub>2</sub> YbTaO <sub>6</sub>	<b>0.9590</b>	-4,3672922

### III.3. 2.2. Détermination des paramètres d'équilibres et stabilité magnétique

Dans un calcul ab-initio, la détermination des propriétés structurales est une première étape très importante pour avoir plus d'informations des propriétés du matériau à étudier du point de vue microscopique et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physique (électronique, magnétique,...etc.).

Pour estimer les paramètres structurales, tels que la constante de réseau d'équilibre, le groupe d'espace, et l'énergie minimale des d'oxyde doubles pérovskites (DPs) (Ba<sub>2</sub>GdTaO<sub>6</sub> et Ba<sub>2</sub>YbTaO<sub>6</sub>), nous avons réalisé une analyse de l'énergie totale en fonction du volume. Parallèlement, la structure magnétique stable de ces composés a été obtenue à l'aide des approximations GGA et GGA+U. la figure III.3. 2 : montre la variation d'énergie totale (Ry) en fonction du volume pour nos composés doubles pérovskites (DPs) Ba<sub>2</sub>BTaO<sub>6</sub> B= (Gd, Yb), en utilisant l'approximation GGA pour différentes phases magnétiques. D'après les résultats obtenus, nous avons constaté que l'énergie totale de l'état ferromagnétique (FM) est inférieure à l'énergie totale des autres phases magnétiques pour Ba<sub>2</sub>GdTaO<sub>6</sub>. Cependant, la phase ferrimagnétique (FiM) est inférieure à l'énergie totale des autres phases magnétiques pour Ba<sub>2</sub>YbTaO<sub>6</sub>. Les mêmes résultats ont été obtenus par l'approche GGA+U, où le composé Ba<sub>2</sub>GdTaO<sub>6</sub> présente une énergie plus faible dans la structure ferromagnétique et le composé Ba<sub>2</sub>YbTaO<sub>6</sub> présente une énergie plus faible dans la structure ferrimagnétique. la figure III.3.3 représente la structure de la configuration FM, phase magnétique stable de Ba<sub>2</sub>GdTaO<sub>6</sub> et configuration FiM, phase magnétique stable de Ba<sub>2</sub>YbTaO<sub>6</sub> [14]

Les paramètres structurelles obtenus tels que : le paramètre de réseaux  $a$ , la compressibilité B et sa dérivée Bp correspondant à chaque phase magnétique, sont répertoriés dans le tableau III.3.2, comparés avec d'autres résultats. Les données de

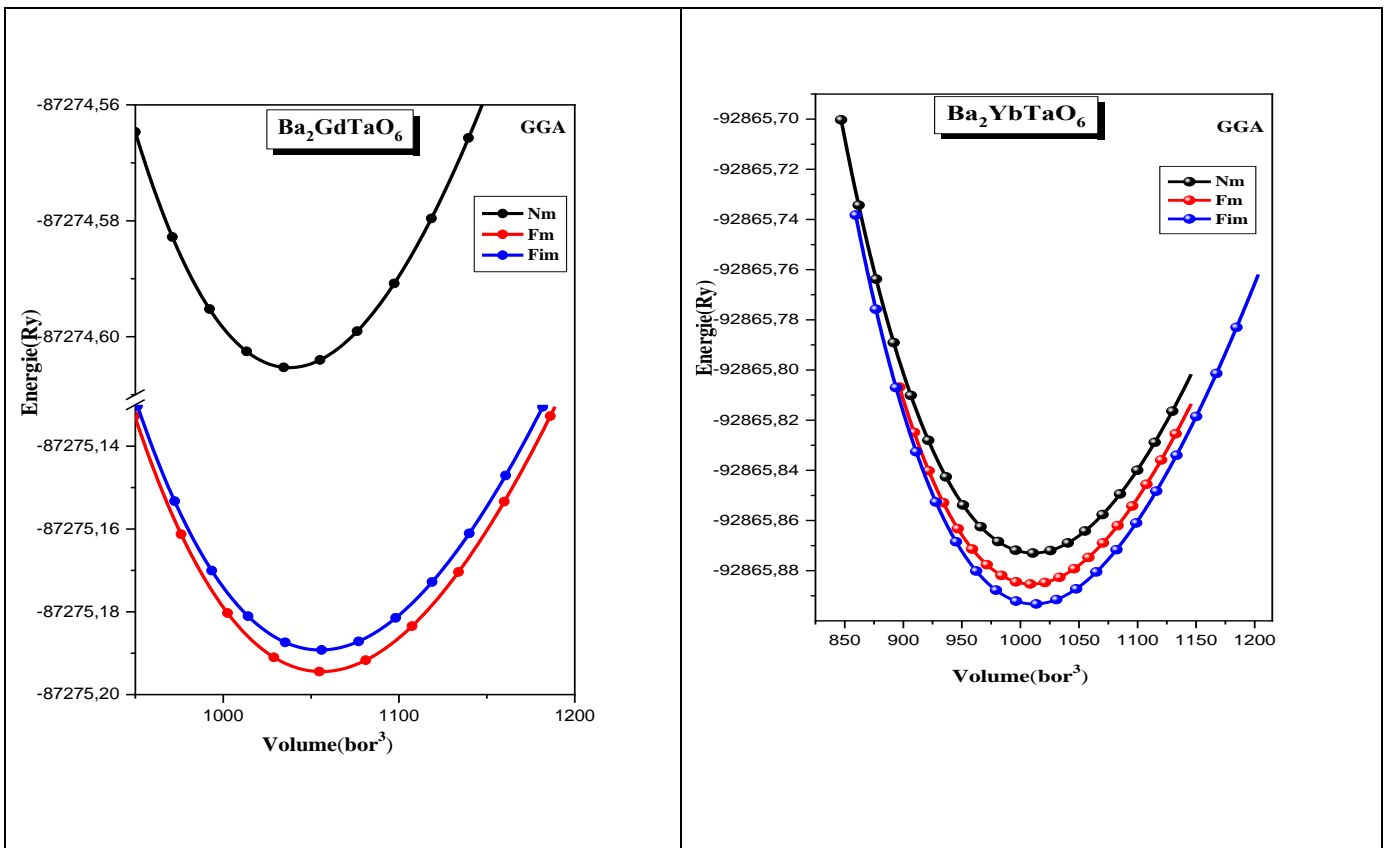
récolte de l'énergie totale en fonction du volume ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [13] comme suit :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad \text{III.3.1}$$

Numériquement, la différence d'énergie totale ( $\Delta E$ ) est calculée comme suit :

$$\Delta E = E_{\text{phase stable}} - E_{\text{la phase la plus proche}} \quad \text{III.3.2}$$

Ces résultats indiquent que les méthodes utilisées dans nos calculs sont précises et raisonnables car elles sont en bon accord avec les données expérimentales connues. Cependant, aucune valeur de calcul n'est disponible à des fins de comparaison. Ce travail est donc la première étude théorique sur les composés d'oxyde doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ .



**Figure III.3.2.** L'énergie totale calculée (Ry) en fonction du volume de nos composés doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{BTaO}_6$  B = (Gd, Yb), pour différentes phases magnétiques en utilisant les approximations de GGA.

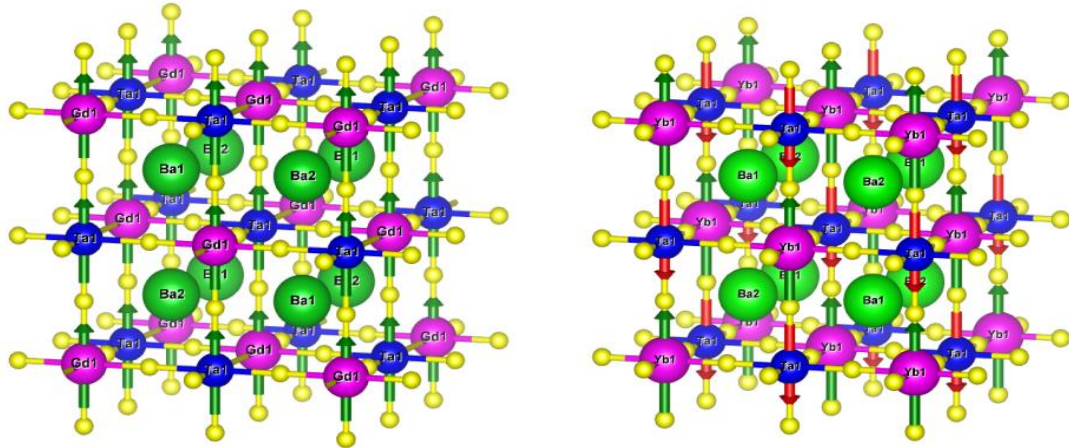


Figure III.3.3 Structure cristalline de la 1 configuration (FM) et la configuration (FiM) [14].

Tableau III.3.2. Présente les caractéristiques structurales : la constante de réseau d'équilibre  $a(\text{Å})$ , le module apparent  $B$  (GPa) et sa dérivée de pression  $B'$

		Ba <sub>2</sub> GdTaO <sub>6</sub>	Ba <sub>2</sub> YbTaO <sub>6</sub>
Calcul actuel	$a(\text{Å})$	GGA	8.554
		GGA+U	8.571
	B(GPa)	GGA	136.55
		GGA+U	138.573
	B'	GGA	4.565
		GGA+U	4.419
$\Delta E$ (eV)	GGA	$6.66 \cdot 10^{-2}$	
	GGA+U	$1.5 \cdot 10^{-3}$	
Autre calcul (Données expérimentales)	$a(\text{Å})$	8.55 <sup>[16]</sup>	8.39 <sup>[16,18]</sup>
		8.484 <sup>[17]</sup>	8.54 <sup>[15]</sup>
		8.47 <sup>[14,16]</sup>	
	B (GPa)		149.17 <sup>[15]</sup>
B'		3.606 <sup>[15]</sup>	

### III.3.3. Propriétés électroniques

#### III.3.3.1. Structure de bande

L'analyse des structures électroniques d'un composé permettent de préciser son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette analyse permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour



caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes. Les calculs de la structure de bande et de la densité d'états ont été effectués pour doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  en utilisant trois approches différentes : GGA, GGA+U et mBJ-GGA+U.

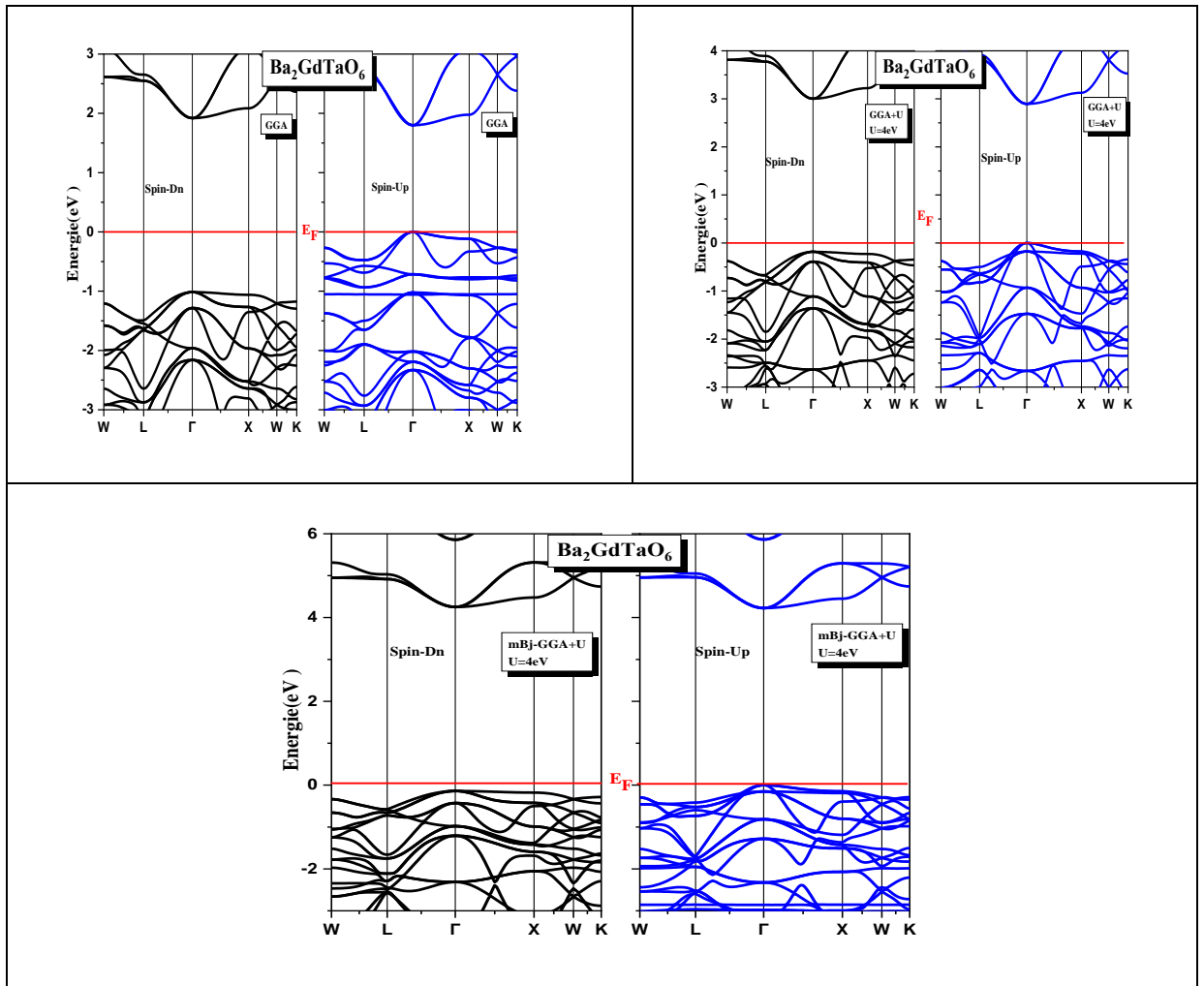
Dans les figures III.3.4 et III.3.5 on a représenté respectivement les structure des bands obtenues pour doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  avec toutes les approches utilisées.

Pour le composé  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$ , il est évident qu'il n'y a pas de chevauchement entre les bandes de conduction et de valence, pour les deux directions de spin. On remarque un caractère semi-conducteur pour les deux spins minoritaire et majoritaire avec des bandes interdites différentes selon l'approximation utilisée. Cela indique que  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  a un caractère demi-semi-conducteur. Les valeurs des gaps demi-semi-conducteurs égaux : 0,945eV, 0,149eV et 0,108eV respectivement via GGA, GGA+U (U=4eV) et approximation mBJ GGA+U (U=4eV).

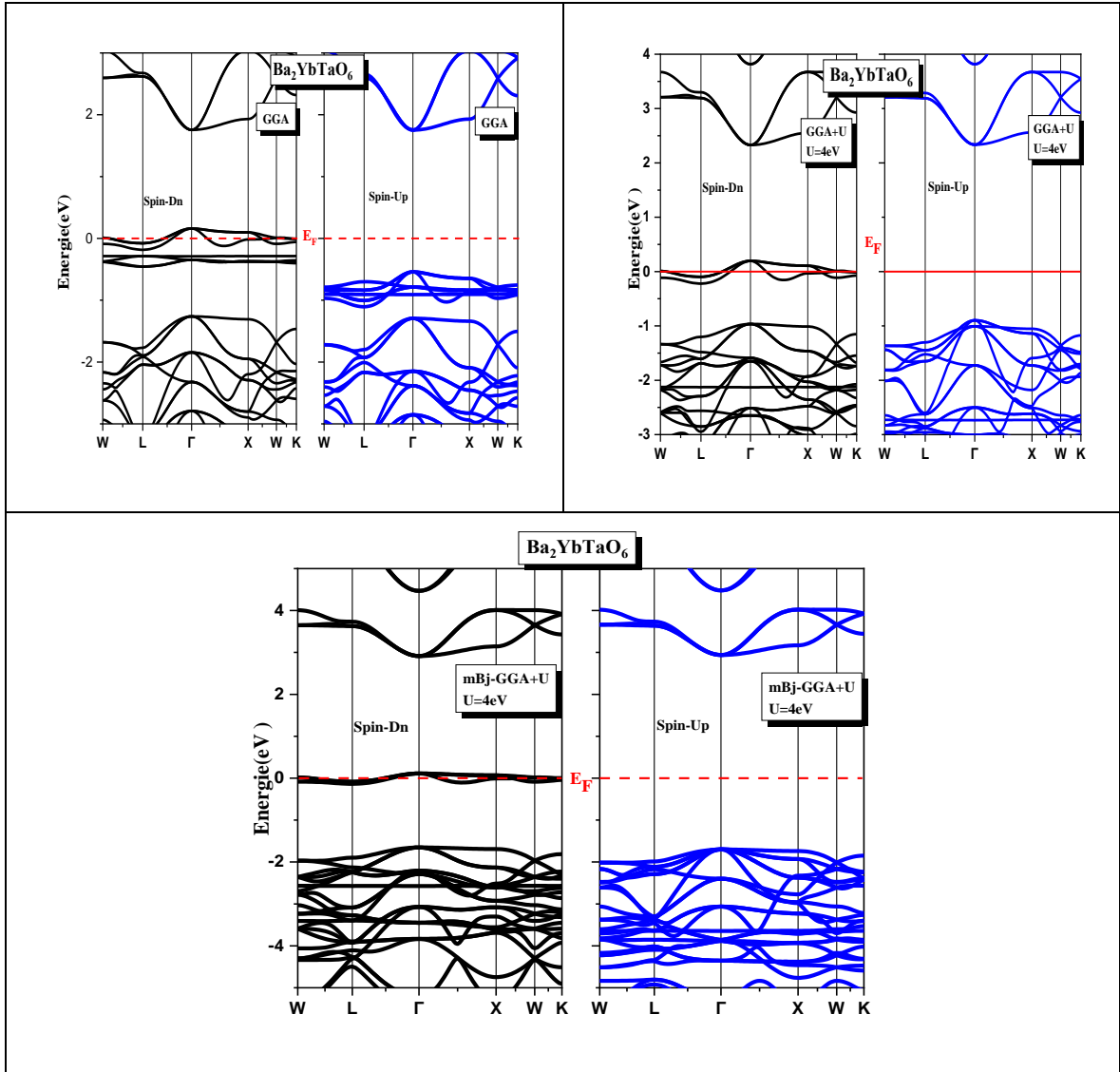
Cependant, pour le composé  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ , on observe quelques bandes de spin-minoritaire traversent le niveau de Fermi, avec une bande interdite semi-conductrice claire en spin-majoritaire. Par conséquent, ce composé a un caractère ferrimagnétique (FiM), un comportement demi-métallique. Les différences entre les bandes semi-conductrices obtenues en spin-up avec les différentes approximations utilisées sont les suivantes : 2.26eV, 3.17eV et 3.42eV respectivement via les approximations GGA, GGA+U (U=4eV) et mBJ GGA+U (U=4eV). Le maximum de la bande de valence (VB) et le minimum de la bande de conduction (CB) sont situés au même point  $\Gamma$  dans la zone de Brillouin (BZ), pour les deux composés. Ainsi, les doubles pérovskites (DPs) cubiques  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  ont une bande interdite directe ( $\Gamma - \Gamma$ ). La valeur et la direction de l'énergie de la bande interdite sont indiquées dans le tableau III.3. 3, ainsi que les valeurs disponibles dans autre travaux [15-18].

**Tableau III.3. 3.** Valeur de l'énergie de la bande interdite en utilisant GGA, GGA+U et mBJ, en comparaison avec les valeurs disponibles dans autre travaux.

Énergie d'écart (eV)		GGA		GGA+U	mBJ	
		Calcul actuel	Autre calcul	Calcul actuel	Calcul actuel	Autre calcul
<b>Ba<sub>2</sub>GdTaO<sub>6</sub></b>	Gap demi-semi-conducteur (HSC)	0.945		0.149	0.108	
<b>Ba<sub>2</sub>YbTaO<sub>6</sub></b>	Gap	2.26	2.30 <sup>[15]</sup> 3.97 <sup>[17]</sup>	3.17	3.42	3.47 <sup>[15]</sup>
	Gap demi-métallique (HM)	1.714		2.28	2.07	



**Figure. III.3.4.** Structure de bande de Ba<sub>2</sub>GdTaO<sub>6</sub> avec les approximations : GGA, GGA+U (U=4eV) et TB-mBj- GGA+U (U=4eV).



**Figure. III.3.5.** Structure de bande de  $Ba_2YbTaO_6$  avec les approximations : GGA, GGA+U ( $U=4eV$ ) et TB-mBj- GGA+U ( $U=4eV$ ).

### III.3.3.2. Densité d'états

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 (TDOS et PDOS) de matériaux doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2GdTaO_6$  et  $Ba_2YbTaO_6$  sont schématisées dans la figure III.3.6 via les approximations : GGA, GGA+U ( $U=4eV$ ) et mBJ-GGA ( $U=4eV$ ).

On observe que pour les deux orientations des spins, le matériau double pérovskite (DP)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  présente un comportement de demi-semi-conducteur, en utilisant ces trois approximations. La seule différence est la valeur de la bande interdite, où on peut observer que par rapport aux méthodes GGA et GGA+U, le mBJ-GGA fournit une bande interdite plus grande. De plus, la supérieure de la bande de valence est composée principalement des états (p) de l'oxygène O et états (f) de gadolinium Gd avec une petite contribution de états (d) de le baryum Ba et (d) de tantale Ta, tandis que le minimale de la bande de conduction est principalement composée des états (d) de l'atome Ta et (p) de l'atome O.

Le matériau double pérovskite (DP)  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  présente un caractère semi-métallique en utilisant toutes les approches. La supérieure de la bande de valence est composée d'états (p) de l'oxygène O et (d) de *ytterbium* Yb avec une faible contribution de (d) de baryum et (d) du tantale Ta, tandis que le minimale de la bande de conduction est principalement composée d'états (d) de l'atome Ta, (d) de l'atome Yb et (P) de l'atome O. De plus, la distribution de la densité électronique indique l'hybridation des états de Ba avec l'oxygène et explique la nature covalente de la liaison dans ces composés. En revanche, la nature de la liaison entre Gd-O, Ta-O et Yb-O, Ta-O est ionique, respectivement pour doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ . Par conséquent, nous pouvons conclure que la nature de la liaison dans ces commandes étudiées est mixte covalente-ionique. Cela explique la valeur élevée de B, qui est notée dans le tableau III.3.2. Ces valeurs sont un indice de la rigidité de ces composés.

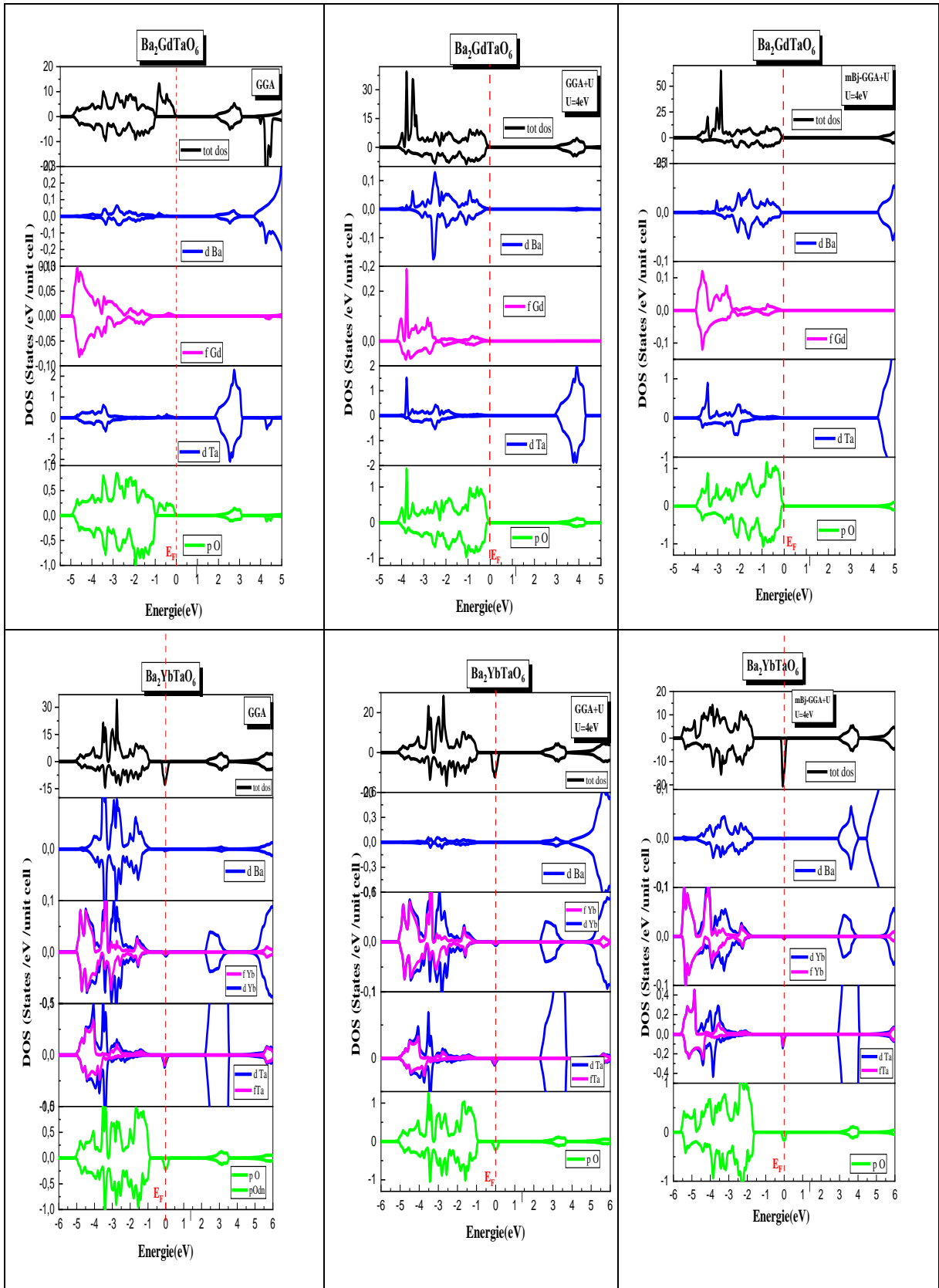


Figure. III.3.6. Densités d'états totales et partielles de  $Ba_2BTaO_6$  ( $B = Gd, Yb$ ) via les approximations GGA, GGA+U, et TB-mBj

### III.3.3.3. Propriétés magnétiques

La densité d'états joue un rôle crucial dans la détermination des caractéristiques magnétiques des composés doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2BTaO_6$ , en particulier dans la prédiction établie de son ferromagnétisme et de sa demi-métallicité. D'après l'analyse des caractéristiques structurales de cette substance, les phases stables des composés doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2GdTaO_6$  et  $Ba_2YbTaO_6$  sont ferromagnétiques et ferrimagnétiques. Les résultats des moments magnétiques totaux, locaux et interstitiels pour doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2BTaO_6$  ( $B = Gd, Yb$ ) sont présentés dans le tableau III.3.4. Il existe des valeurs entières définies pour le moment magnétique de spin global d'environ  $7 \mu_B$  et  $1 \mu_B$  pour les composés doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2GdTaO_6$  et  $Ba_2YbTaO_6$ , respectivement, en utilisant GGA, GGA+U ( $U=4$  eV) et TB-mBj-GGA+U ( $U = 4$  eV). La contribution significative du moment magnétique total est due aux atomes de terres rares (Gd, Yb). Les résultats sont étudiés en utilisant trois approximations : GGA, GGA+U et TB-mBJ. Nos résultats pour les moments magnétiques sont en bon accord avec les autres travaux fournis dans [33, 21].

Tableau III.3.4 Moments magnétiques totaux ( $\mu_{cell}$ ), locaux et interstitiels ( $\mu_{inst}$ ) calculés en unités de magnéton de Bohr pour les composés doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2GdTaO_6$  et  $Ba_2YbTaO_6$ .

**Tableau III.3.4.** Moments magnétiques totaux ( $\mu_{cell}$ ), locaux et interstitiels ( $\mu_{inst}$ ) pour la doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2BTaO_6$  ( $B=Gd,Yb$ ) en utilisant GGA, GGA+U( $U=4$  eV) et TB-mBj-GGA+U ( $U = 4$  eV).

		GGA $\mu$ ( $\mu_B$ )	GGA+U $\mu$ ( $\mu_B$ )	mBJ $\mu$ ( $\mu_B$ )	Autre calcul
<b>Ba<sub>2</sub>GdTaO<sub>6</sub></b>	<b>Ba</b>	0.00146	0.00090	0.00028	
	<b>Gd</b>	6.74301	6.85646	6.84552	
	<b>Ta</b>	0.02387	0.00636	0.00867	
	<b>O</b>	0.00255	-0.00518	0.00452	
	<b>INTER</b>	0.21411	0.16671	0.11836	
	<b>TOT</b>	<b>6.99923</b>	<b>7.00025</b>	<b>7.00021</b>	
<b>Ba<sub>2</sub>YbTaO<sub>6</sub></b>	<b>Ba</b>	-0.00085	-0.00108	-0.00118	- 0.00091
	<b>Yb</b>	0.85246	0.80493	0.90097	0.92420
	<b>Ta</b>	-0.00240	-0.00236	-0.00843	- 0.00914
	<b>O</b>	0.02365	0.03189	0.02378	0.01852
	<b>INTER</b>	0.00990	0.00799	-0.00834	- 0.02436
	<b>TOT</b>	<b>1.00018</b>	<b>0.99972</b>	<b>1.00000</b>	<b>0.9999[33]</b> <b>1.0000[21]</b>

### III.3.4. Propriétés optiques

Selon les propriétés électroniques et à l'aide de la structure des bandes, nous avons constaté que les composés doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  ont une bande interdite directe de semi-conducteur. Ces composés sont donc de bons candidats pour des applications dans l'optoélectronique et ont le potentiel d'être exploités dans le domaine de l'énergie solaire. Dans ce contexte, nous avons également étudié les propriétés optiques de tous nos composés. Au sens large des propriétés optiques, c'est-à-dire les propriétés dues à l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable, induisant des effets de polarisation et des déplacements d'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 des propriétés optiques de ces matériaux.

L'objectif principal de cette étude est de mieux comprendre les interactions entre la lumière et la matière, en particulier l'absorption, la réflexion et la conductivité. Pour ce faire, nous calculons les propriétés optiques de doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  avec les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA+U.

#### III.3.4.1. La fonction diélectrique complexe ( $\epsilon$ )

Ce paramètre optique traduit la réponse des électrons d'un solide à un rayonnement électromagnétique et les spectres de ( $\epsilon$ ) aident à expliquer la transition optique dans les composés doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ . la fonction diélectrique complexe  $\epsilon(\omega)$  est défini par la formule [19] :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad \text{III.3.3}$$

$\epsilon_1(\omega)$  et  $\epsilon_2(\omega)$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, où  $\omega$  est le rayonnement électromagnétique qui frappe le cristal.

La relation entre la bande interdite et la fonction diélectrique réelle  $\epsilon_1(\omega)$  est inverse, ce qui signifie que lorsque la bande interdite diminue, la valeur de  $\epsilon_1(0)$  augmente (Penn 1962), Nos observations sont cohérentes avec cette constatation, puisque nous avons noté une valeur significative de  $\epsilon_1(0)$  pour un matériau avec une petite bande interdite. Pour explorer les transitions entre les états électroniques occupés et inoccupés dans les bandes de valence et de conduction, nous introduisons la partie fictive  $\epsilon_2(\omega)$  de la

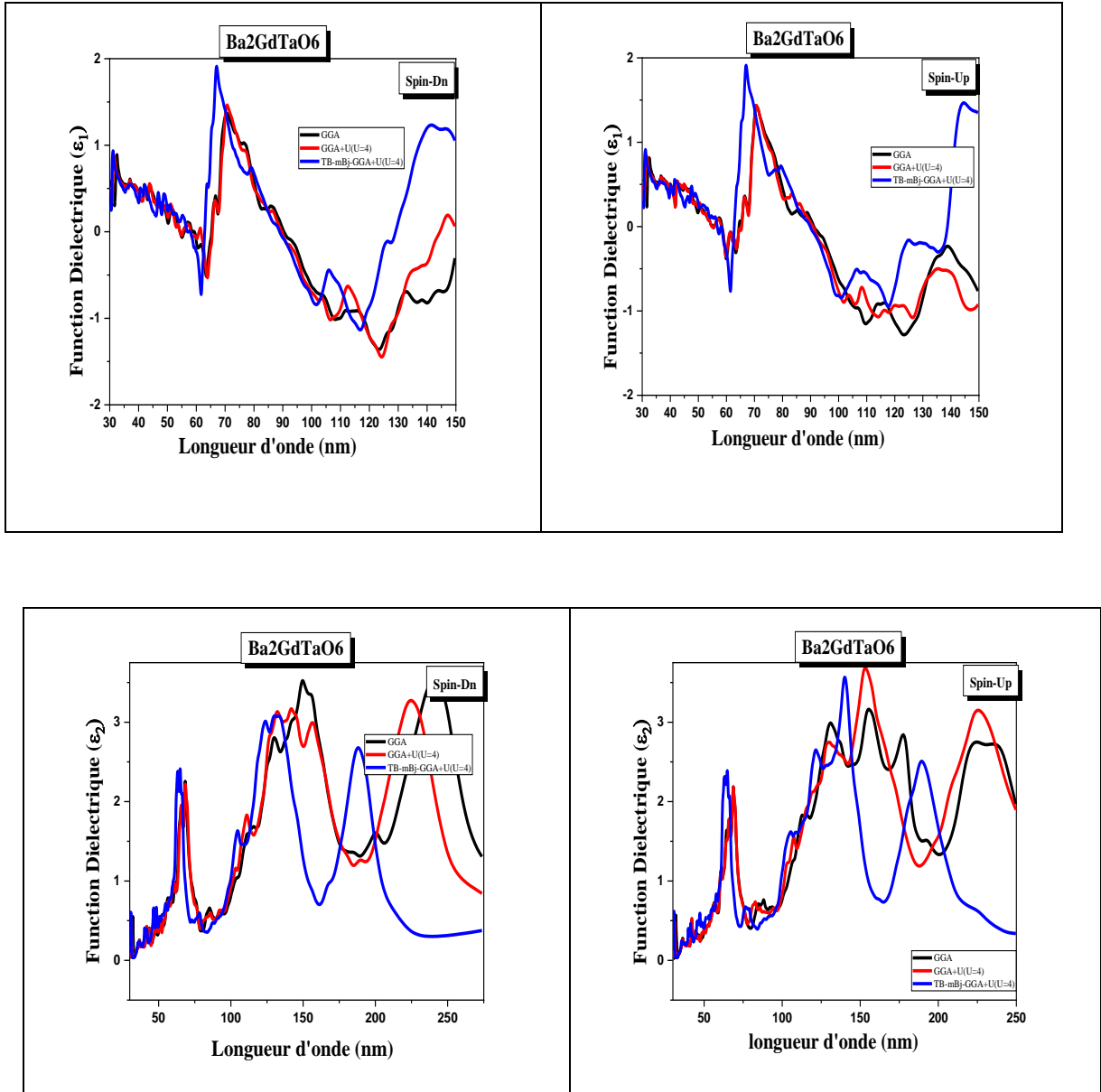
fonction diélectrique. Cette composante est utilisée pour analyser et comprendre les différentes transitions électroniques qui se produisent dans le matériau. En étudiant ces transitions, nous pouvons obtenir des informations précieuses sur les propriétés optiques et le comportement du matériau lorsqu'il est exposé à la lumière.

La figure III.3.7. Représente la variation des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde obtenue par trois approximations : GGA, GGA+U et mBJ-GGA+U pour le composé  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$ . Un opérateur de ciseaux a été utilisé pour corriger la bande interdite sous-estimée en utilisant les résultats obtenus par l'approximation mBJ-GGA+U. D'après cette figure, à une longueur d'onde de 72 nm, les approximations GGA et GGA+U présentent toutes deux un pic dans la composante réelle  $\epsilon_1(\omega)$ . Pour l'approximation mBJ-GGA+U, le pic se produit à 67,64 nm pour les deux directions de spin, et un second pic apparaît à 325 nm pour les deux spins. Comme la composante réelle  $\epsilon_1(\omega)$  atteint sa valeur maximale à ces longueurs d'onde spécifiques, elle diminue ensuite avec l'augmentation de la fréquence. Aux énergies où  $\epsilon_1(\omega)$  devient négatif, les ondes électromagnétiques incidentes subissent une réflexion prédominante sur le milieu. Par conséquent, le faisceau de photons incident est entièrement atténué dans le milieu optique. À ces énergies, le matériau présente des comportements métalliques [21, 22]. Ces observations fournissent des informations essentielles sur les propriétés optiques de  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et mettent en évidence la façon dont l'utilisation de différentes méthodes d'approximation affecte la réponse diélectrique et le comportement global du matériau sous différentes longueurs d'onde.

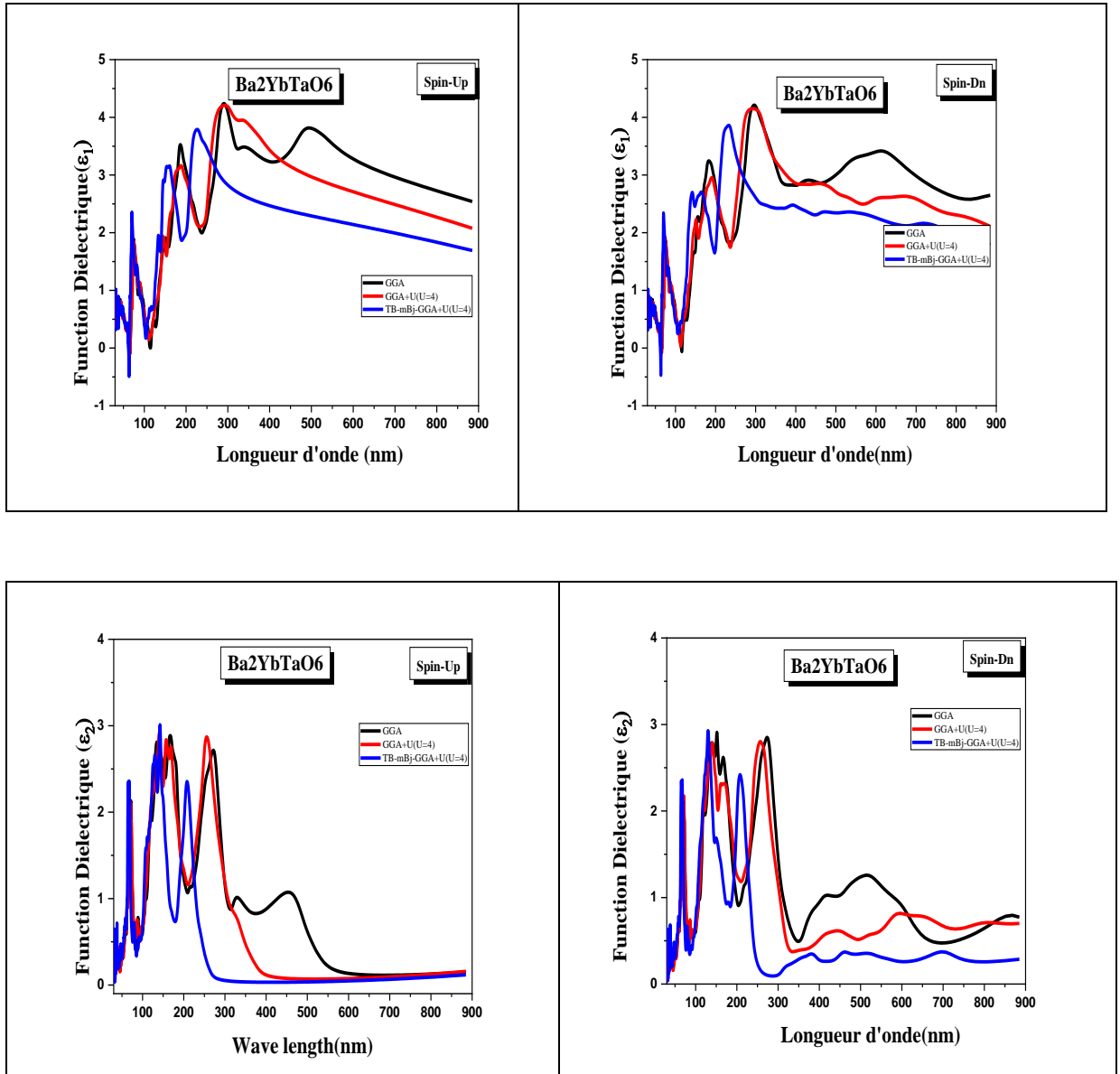
Dans la figure III.3.8. Pour le composé  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ , la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$  présente sa valeur maximale à différentes longueurs d'onde en fonction de la méthode d'approximation et de la direction du spin. Pour le spin up, les pics se produisent à 296 nm avec GGA, 285 nm avec GGA+U, et 230 nm avec mBJ-GGA+U. Pour le spin down, les pics se produisent à 292 nm avec GGA, 292 nm avec GGA+U, et 224 nm avec mBJ-GGA+U. Ces observations indiquent que la polarisation maximale se produit dans la région UV du rayonnement pour le composé  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ . Pour étudier les transitions entre les états électroniques occupés et inoccupés dans les bandes de valence et de conduction, la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  est utilisée. Les deux composés doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  présentent une forte



réponse aux excitations de la lumière UV, comme le montrent les figures III.3.6 et III.3.7. Les pics pour le composé  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  sont observés à 155,88 nm avec GGA, 154,65 nm avec GGA+U, et 140 nm avec mBJ-GGA+U pour le spin majoritaire, et à 150,29 nm avec GGA, 226,35 nm avec GGA+U, et 128,86 nm avec mBJ-GGA+U pour le spin minoritaire. Pour le composé  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ , les pics se trouvent à 166,21 nm avec GGA, 141,58 nm avec GGA+U, et 143,22 nm avec mBJ-GGA+U pour le spin majoritaire, et à 153,89 nm avec GGA, 139,9 nm avec GGA+U, et 129,95 nm avec mBJ-GGA+U pour le spin minoritaire. Dans le spectre infrarouge (IR) ou de la lumière visible, aucun pic clair n'est observé, ce qui indique que ces composés réagissent lentement à la lumière dans cette région. Ces résultats fournissent des indications précieuses sur les propriétés optiques de matériaux doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ , en mettant en lumière leur comportement sous différentes longueurs d'onde et transitions électroniques. La forte réponse aux excitations de la lumière UV rend ces composés potentiellement intéressants pour les applications nécessitant une sensibilité à ce type de rayonnement.



**Figure. III.3.7.** La variation des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique de composé  $Ba_2GdTaO_6$  en fonction de la longueur d'onde obtenue par les trois approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA+U.



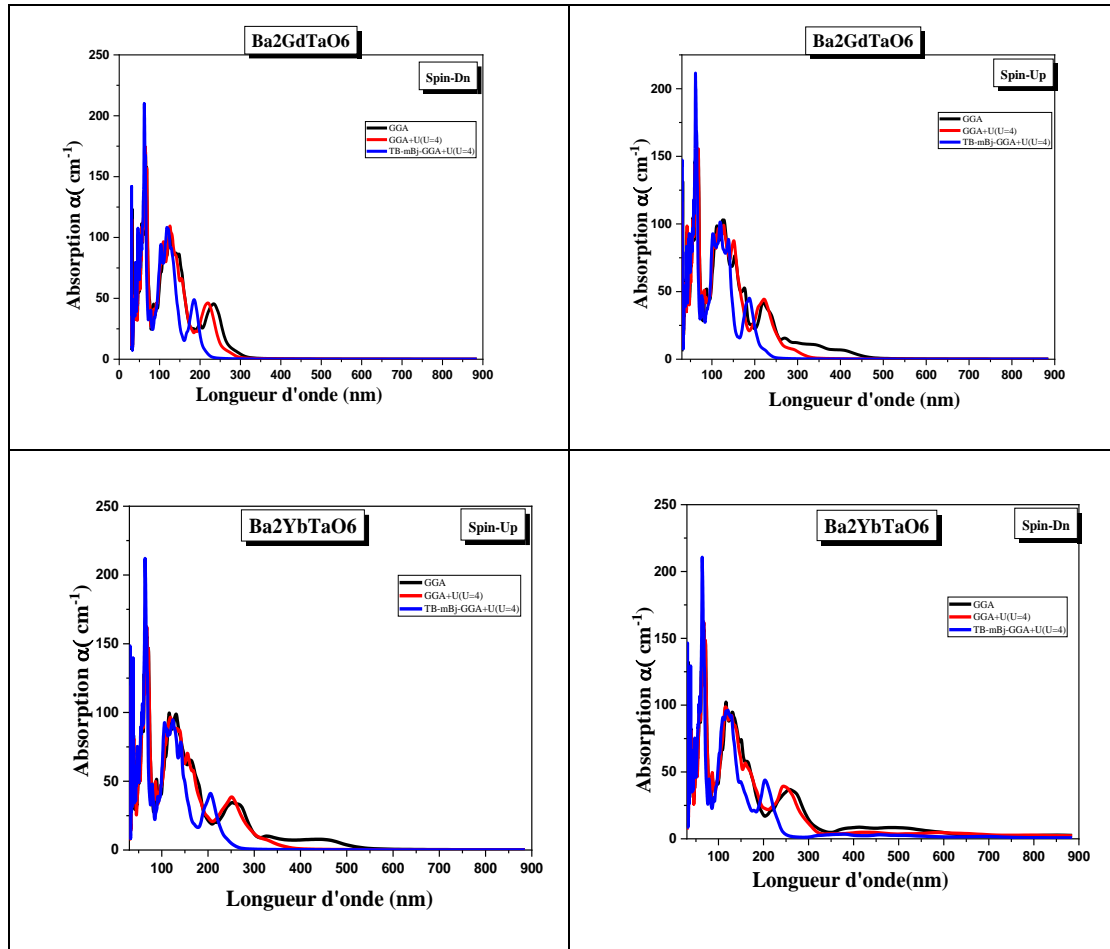
**Figure. III.3.8.** La variation des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique de composé  $Ba_2YbTaO_6$  en fonction de la longueur d'onde obtenue par les trois approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA+U.

### III.3.4.2 Coefficient d'absorption ( $\alpha$ )

Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) est un paramètre qui indique la puissance absorbée dans une unité de longueur de solide lorsque l'onde électromagnétique traverse une épaisseur unitaire du matériau. Il dépend de la fonction diélectrique complexe et est donné par la formule suivante [23, 24] :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}(\omega) + |\varepsilon|}{2}} \quad \text{III.3.4}$$

Les spectres d'absorption de matériaux doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{BTaO}_6$  (B=Gd,Yb) sont présentés dans les figures III.3.9 pour les approximations GGA, GGA+U, et mBJ-GGA+U (U=4eV) pour les deux directions de spin. Le seuil d'absorption fondamental commence à 32,37 nm pour  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et à 94 nm pour  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ . En outre, ces composés présentent une absorption significative sur une large gamme d'énergies photoniques, correspondant à des longueurs d'onde comprises entre 33 nm et 150 nm pour les deux matériaux. . Pour la double pérovskite (DP)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$ , les coefficients d'absorption les plus élevés sont observés à 63,5 nm en utilisant GGA et GGA+U méthodes, avec des valeurs de  $173,58 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$  et  $174,59 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ , respectivement. L'approximation mBJ-GGA+U donne le coefficient d'absorption le plus élevé de  $210,31 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$  à 61,46 nm pour le spin down et  $211,77 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$  à 61,46 nm pour le spin up. D'autre part, les valeurs maximales du coefficient d'absorption pour  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  sont de  $213,8 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$  à 64,19 nm en utilisant mBJ-GGA+U,  $162,3 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$  à 66,6 nm en utilisant GGA, et  $167,77 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$  en utilisant GGA+U. En comparant les trois approximations, mBJ-GGA+U donne des coefficients d'absorption plus élevés que GGA et GGA+U, pour les matériaux doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ . Cela indique que mBJ-GGA+U fournit des réponses d'absorption plus significatives et peut être un meilleur choix pour certaines applications nécessitant une efficacité d'absorption plus élevée dans ces matériaux [34,35]



**Figure. III.3.9.** Spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour la doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2BTaO_6$  ( $B=Gd,Yb$ ) en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA+U ( $U=4eV$ ) pour les deux directions de spin.

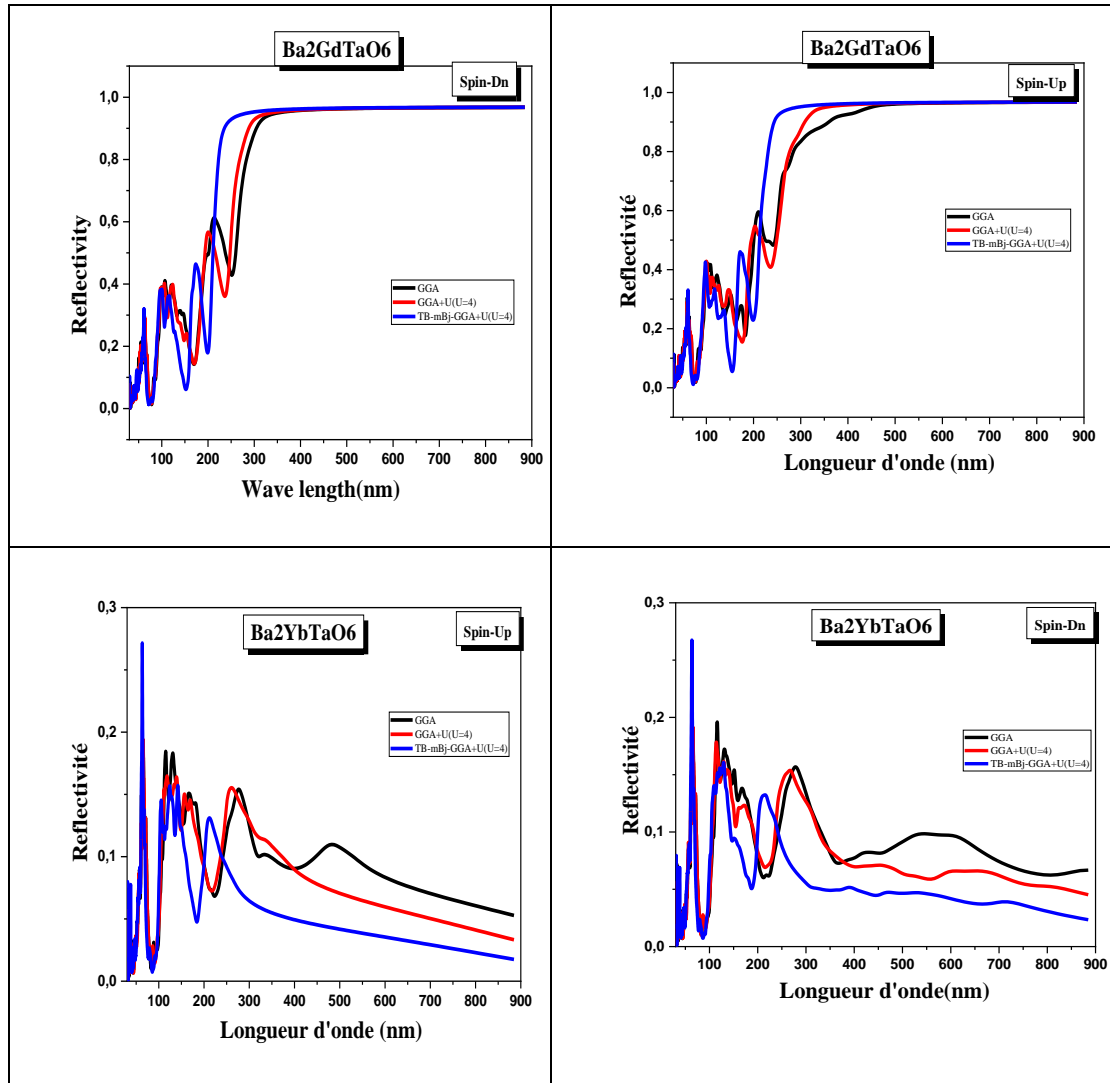
### III.3.4.3. La Réflectivité (R)

La réflectivité ( $R$ ) est généralement déterminée par la relation entre la puissance réfléchiée et la puissance incidente. elle dépend de l'indice de réfraction donné par la formule suivante [23, 24]:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{III.3.5}$$

La figure III.3.10. Présente les données de réflectivité pour les matériaux doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2BTaO_6$  ( $B=Gd,Yb$ ) en utilisant les approximations : GGA, GGA+U et mBj-GGA+U ( $U=4eV$ ) pour les deux directions de spin. Il est évident que la réflectivité présente ses pics les plus élevés dans la région ultraviolette (UV) du

spectre électromagnétique. Pour le composé  $Ba_2GdTaO_6$ , la puissance réfléchie à l'interface est à son maximum autour de 0,934 à 325,6 nm (GGA), 0,94 à 309 nm (GGA+U), et 0,942 à 259,5 nm (mBJ-GGA+U) pour le spin down. Pour le spin up, les pics de réflectivité sont : 0,956 à 325 nm (GGA), 0,938 à 327 nm (GGA+U), et 0,927 à 384 nm (mBJ-GGA+U). D'autre part, pour le matériau double pérovskite (DP)  $Ba_2YbTaO_6$ , les valeurs maximales de réflectivité sont de 0,197 à 116 nm (GGA), 0,193 à 66,89 nm (GGA+U) et 0,273 à 62,63 nm (mBJ-GGA+U) pour le spin up. Pour le spin down, les pics de réflectivité sont de 0,185 à 114,36 nm avec GGA, 0,195 à 66,21 nm avec GGA+U, et 0,273 à 62,63 nm en utilisant mBJ-GGA+U. La propriété de réflectivité dominante dans les UV de ces matériaux les rend avantageux pour une utilisation dans les appareils et les applications UV. Leur capacité à réfléchir efficacement le rayonnement UV peut être utile dans diverses applications technologiques, telles que les capteurs UV, les photodétecteurs et d'autres dispositifs Optoélectroniques fonctionnant dans le spectre UV.



**Figure. III.3.10.** Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour les doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2BTaO_6$  ( $B = Gd, Yb$ ) en utilisant les approximations GGA, GGA+U, et mBj-GGA+U ( $U=4eV$ ) pour les deux directions de spin.

### III.3. 5. Propriétés thermoélectriques

La thermoélectricité fait référence à la conversion directe des différences de température en tension électrique ou vice versa en utilisant un phénomène appelé effet thermoélectrique. Elle permet de générer de l'électricité à partir d'un gradient de température ou de créer un gradient de température en appliquant un courant électrique. Les applications potentielles de la thermoélectricité sont vastes. . Un domaine notable est la récupération de la chaleur perdue [36], où les dispositifs thermoélectriques peuvent convertir la chaleur perdue des processus industriels, des centrales électriques ou des moteurs de véhicules en électricité utile. Cela permet d'améliorer considérablement l'efficacité énergétique et de réduire les émissions de gaz à effet de

serre. Les dispositifs thermoélectriques trouvent également des applications dans la production d'énergie portable, comme l'électronique portable ou les capteurs à distance, et les systèmes de refroidissement ou de réfrigération à l'état solide. Pour exploiter la thermoélectricité dans des applications pratiques, il faut des matériaux thermoélectriques appropriés. Ces matériaux doivent présenter une efficacité thermoélectrique élevée, caractérisée par un chiffre de mérite sans dimension élevé,  $ZT$ . La valeur  $ZT$  représente le rapport entre la conductivité électrique ( $\sigma$ ), le coefficient Seebeck ( $S$ ) et la conductivité thermique ( $\kappa$ ) d'un matériau à une température donnée [37].

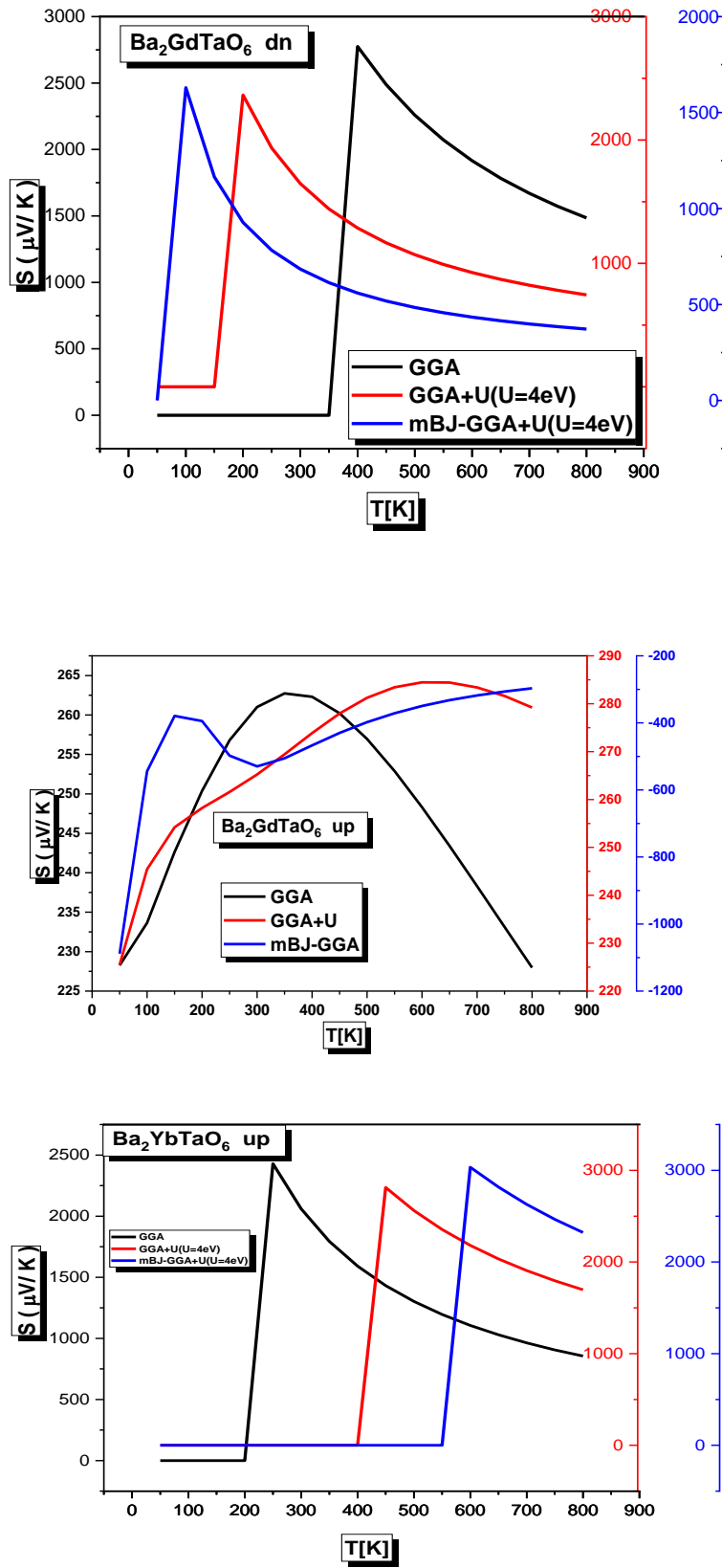
Les propriétés de transport de ces composés ont été déterminées à l'aide du code BoltzTrap dans le programme Wien2k et l'approximation pour la constante de temps de relaxation  $\tau$  telle qu'elle est mise en œuvre dans le code BoltzTraP est de  $0,8 \times 10^{-14}$  s, comme le suggère le manuel de l'utilisateur de BoltzTraP. Nous avons évalué quatre coefficients thermométriques significatifs pour étudier les propriétés thermoélectriques : la conductivité thermique par temps de relaxation ( $\kappa e/\tau$ ), le coefficient Seebeck ( $S$ ), la conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma / \tau$ ) et le facteur de mérite ( $ZT$ ) pour nos composés doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2BTaO_6$  ( $B=Gd, Yb$ ) en utilisant les approximations suivantes : GGA, GGA+U ( $U=4$  eV) et mBj-GGA+U. Ces quatre paramètres mentionnés ci-dessus ont été tracés en fonction de la température allant de 50 K à 800 K et sont calculés et analysés à l'état spin down et spin up pour le matériau double pérovskite (DP)  $Ba_2GdTaO_6$ , et où ce matériau est naturellement semi-conducteur dans les deux états de spin et seulement dans l'état spin up. Pour le composé double pérovskite (DP)  $Ba_2YbTaO_6$  et où ce matériau présente un caractère semi-conducteur dans cet état de spin.

### III.3. 5.1. Le coefficient Seebeck

L'effet Seebeck est l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux ayant subi une différence de température ; la puissance thermique, ou coefficient Seebeck "S", est le rapport entre la tension produite et la différence de température. La figure III.3.11 (a, b et c) montre la dépendance en température du coefficient Seebeck pour les composés doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2BTaO_6$  ( $B=Gd, Yb$ ) en utilisant les trois approximations GGA, GGA+U ( $U=4$  eV) et mBj-GGA.



Pour le matériau  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et dans l'état spin minoritaire (down), il faut noter que le coefficient Seebeck diminue, à partir d'un certain seuil, au fur et à mesure que les températures augmentent, ce seuil étant : 110,400 et 500 K pour respectivement les approches : GGA+U, GGA et mBJ-GGA, et c'est à ces seuils de température que les valeurs maximales du coefficient Seebeck sont atteintes et qui sont : 2,75 mV/K (GGA+U), 2,85 mV/ K (GGA) et 2,6 mV/k (mBJ-GGA). Pour ce même matériau et dans l'état de spin minoritaire (up), on constate que le coefficient Seebeck augmente rapidement et atteint les valeurs maximales suivantes : 262,5  $\mu\text{V}/\text{K}$  (350 K), 285  $\mu\text{V}/\text{K}$  (650 K) et -300  $\mu\text{V}/\text{K}$  (800 K) pour respectivement les approximations : GGA, GGA+U et mBJ-GGA, au-delà de ces pics, ce coefficient diminue rapidement. En ce qui concerne le composé  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  (dans le spin up), les courbes révélant le coefficient Seebeck sont similaires à celles du matériau  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  dans la même direction de spin (spin up), le coefficient Seebeck augmente rapidement jusqu'à atteindre les valeurs maximales : 2,95 mV/K (200 K), 2,76 mV/K (350 K) et 2,8 mV/K (500 K) pour respectivement les approximations : GGA, GGA+U et mBJ-GGA. Au-delà de ces valeurs, le coefficient Seebeck diminue progressivement. Ces composés doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{BTaO}_6$  (B=Gd,Yb), de nature semi-conducteur dans les deux états de spin pour le composé  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et uniquement dans le spin up et pour le matériau double pérovskite (DP)  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ , présentent des valeurs élevées du coefficient Seebeck S, essentiellement dans le direction de spin majoritaire ( up), ce qui les rend d'autant plus intéressants pour des applications Thermoélectriques. De plus, les valeurs de S obtenues s'avèrent positives pour les trois approximations : GGA, GGA+U (U=4 eV) et mBJ-GGA pour toute la gamme de température. Pour le matériau  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  dans le spin minoritaire (spin -down) et le matériau  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  dans la direction de spin majoritaire (spin - up), ce qui implique la présence de porteurs de charge de type P (trous) comme porteurs principaux, alors que celles obtenues par l'approximation mBJ- GGA dans le matériau  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  (spin- up) se révèlent être négatives pour toute la gamme de température, ce qui suggère la présence de porteurs de charge de type N (électrons) comme porteurs principaux.

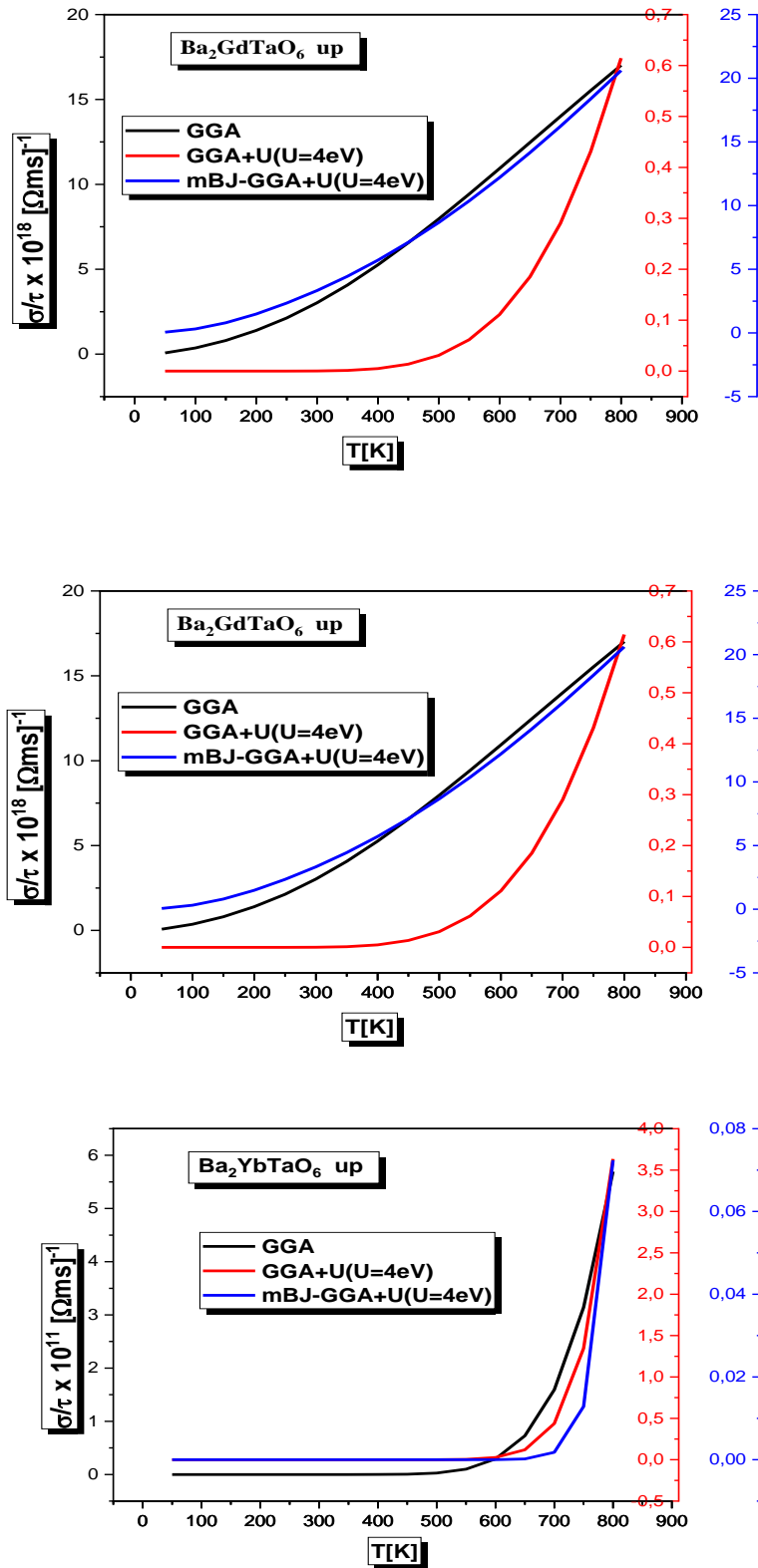


**Figure III.3.11.** Variation du coefficient Seebeck  $S$  en fonction de la température pour : (a)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  dn, (b)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  up et (c)  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  up en utilisant les trois approximations : GGA, GGA+U et mBJ-GGA.

### III.3. 5.2 conductivité électrique

La capacité d'un matériau à permettre la circulation sans entrave des charges électriques [28] ; est connue sous le nom de conductivité électrique. En revanche, la résistivité entrave le mouvement de ces charges, empêchant ainsi la circulation de l'électricité. Par conséquent, la conductivité électrique sert de cadre pour comprendre le lien entre les porteurs de charge (électrons/trous) qui se déplacent librement et le flux de courant. . Pour pouvoir être utilisé dans l'industrie thermoélectrique, il est nécessaire que la conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) soit suffisamment élevée [29]. En effet, une valeur plus élevée de  $\sigma/\tau$  entraînerait une réduction des pertes de chaleur causées par l'effet Joule.

La conductivité électrique calculée par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la gamme de température de 50 K à 900 K pour les composés doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2BTaO_6$  (B=Gd, Yb) selon les trois approximations ci-dessus est représentée sur la Figure III.3.12(a, b et c). , on remarque clairement que la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ) est pratiquement linéaire avec l'augmentation de la température jusqu'à un certain seuil, elle augmente ensuite fortement au-delà de ce seuil de température, ce qui reflète un comportement semi-conducteur du matériau comme prévu par la structure de bande et le TDOS, les porteurs de charge (ici les électrons) acquièrent une plus grande mobilité à mesure que la température augmente considérablement. Selon les trois approximations, les valeurs maximales atteintes pour le matériau  $Ba_2GdTaO_6$  (dans le direction de spin- up) sont très proches les unes des autres et sont presque égales à :  $18,5 \times 10^{18} [\Omega \text{ m s}]^{-1}$  alors que celles atteintes pour le matériau  $Ba_2YbTaO_6$  (dans le direction de spin- up) sont égales à  $6,3 \times 10^{15} [\Omega \text{ m s}]^{-1}$  (800 K),  $3,5 \times 10^{13} [\Omega \text{ m s}]^{-1}$  (800 K) et  $8 \times 10^{10} [\Omega \text{ m s}]^{-1}$  (800 K) pour respectivement les trois approximations : GGA, GGA+U et mBj-GGA. Les résultats obtenus indiquent un niveau remarquablement élevé de conductivité électrique pour ce matériau, ce qui se traduit par une résistivité exceptionnellement faible. Par conséquent, le matériau présente une transmission efficace des charges électriques, minimisant les pertes causées par l'effet Joule. Cette caractéristique est un avantage significatif qui en fait un matériau Thermoélectrique intéressant.



**Figure III.3.12.** Variation de la conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température pour : (a)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  dn, (b)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  up et (c)  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  up en utilisant les trois approximations : GGA, GGA+U et mBJ-GGA.

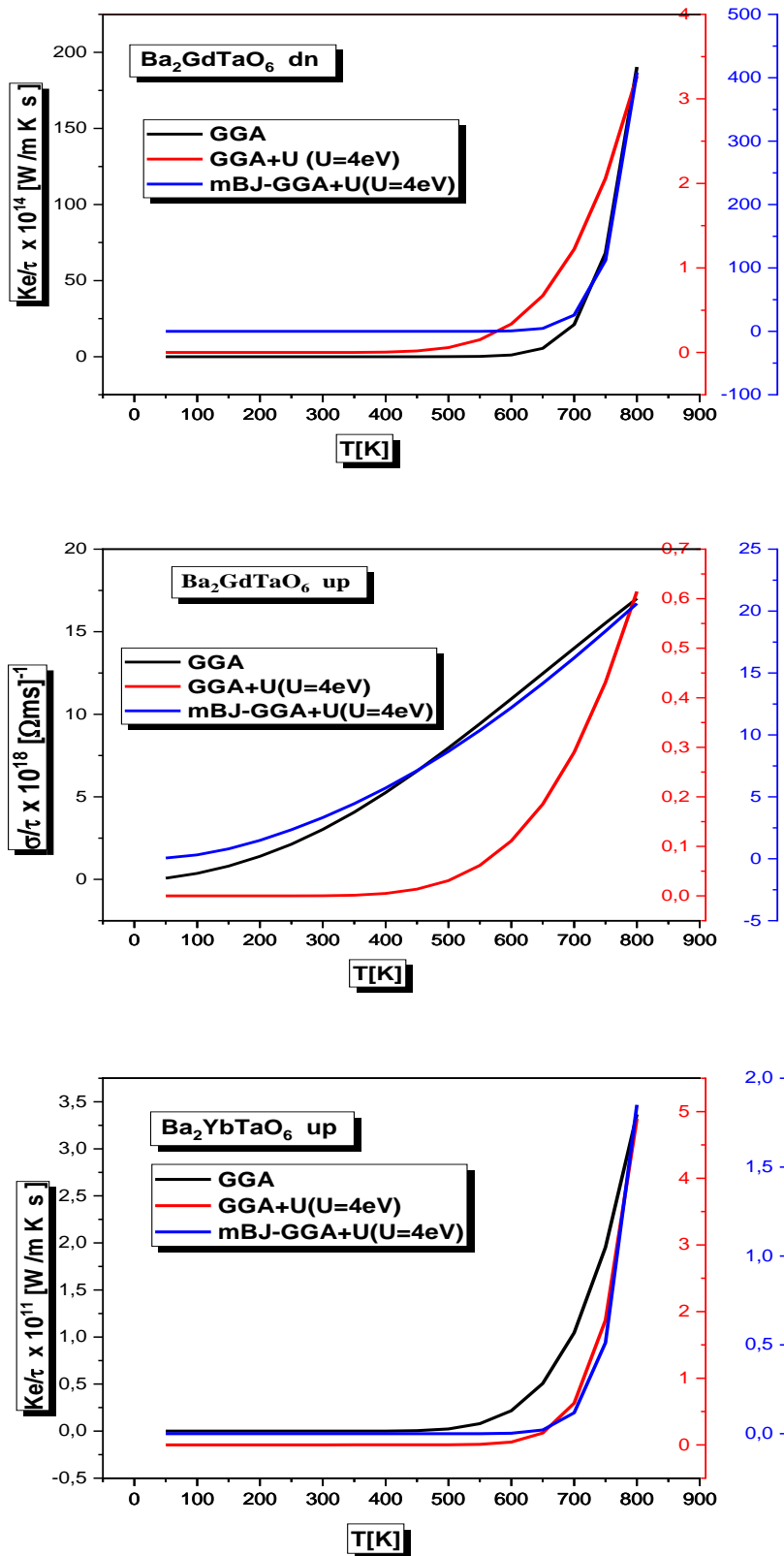
### III.3. 5.3 conductivité thermique

La conductivité thermique est une caractéristique essentielle dans l'optimisation des matériaux thermoélectriques. Une conductivité thermique élevée tendrait à s'opposer à la formation d'un gradient thermique, permettant à la chaleur de traverser le matériau sans rencontrer de résistance. Il serait donc nécessaire d'optimiser un matériau thermoélectrique afin de réduire la conductivité thermique tout en conservant la conductivité électrique. La conductivité thermique des matériaux semi-conducteurs peut être déterminée par la formule [30] :

$$K = K_e + K_l \quad \text{III.3.6}$$

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

La figure III.3.13 (a, b et c) représente l'évolution de la conductivité thermique par temps de relaxation ( $K_e/\tau$ ) en fonction de la température pour les matériaux doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2BTaO_6$  (B=Gd,Yb) selon les trois approximations précitées. D'après ces courbes, la conductivité thermique des matériaux étudiés augmente avec la température ; il faut noter que les tracés de la conductivité électrique et de la conductivité thermique se ressemblent ; en effet, ces résultats sont en accord avec la loi de Wiedemann-Franz. on note que pour le matériau  $Ba_2GdTaO_6$  et dans la direction de spin minoritaire (spin -down), les valeurs maximales atteintes de la conductivité thermique par temps de relaxation sont  $225 \times 10^8$  [W/m K s],  $37.5 \times 10^{13}$  [W/m K s] et  $420 \times 10^6$  [W/m K s] (750K) ; respectivement les trois approximations : GGA, GGA+U et mBj-GGA tandis que pour la direction de spin majoritaire (spin- up), elles sont de  $9 \times 10^{14}$  [ W / m K s],  $12 \times 10^{14}$  [W / m K s] et  $1.3 \times 10^{14}$  [W / m K s] (790K) pour respectivement les trois approximations : GGA, GGA+U et mBj-GGA. Dans la 2<sup>ème</sup> direction pour le matériau  $Ba_2YbTaO_6$  (spin- up), la conductivité thermique maximale est de  $3,5 \times 10^{12}$  [W/m K s],  $5,5 \times 10^{10}$  [W/m K s] et  $2,1 \times 10^8$  [W/m K s] (750 K) pour respectivement les trois approximations : GGA, GGA+U et mBj-GGA.



**Figure III.3.13.** Variation de la conductivité thermique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température pour : (a)  $Ba_2GdTaO_6$  dn, (b)  $Ba_2GdTaO_6$  up et (c)  $Ba_2YbTaO_6$  up en utilisant les trois approximations : GGA, GGA+U et mBJ-GGA.

### III.3. 5.4. Facteur de mérite

Les propriétés d'un matériau thermoélectrique sont mesurées par un nombre sans dimension appelé le chiffre de mérite  $ZT$  [31], qui est fourni par la relation :

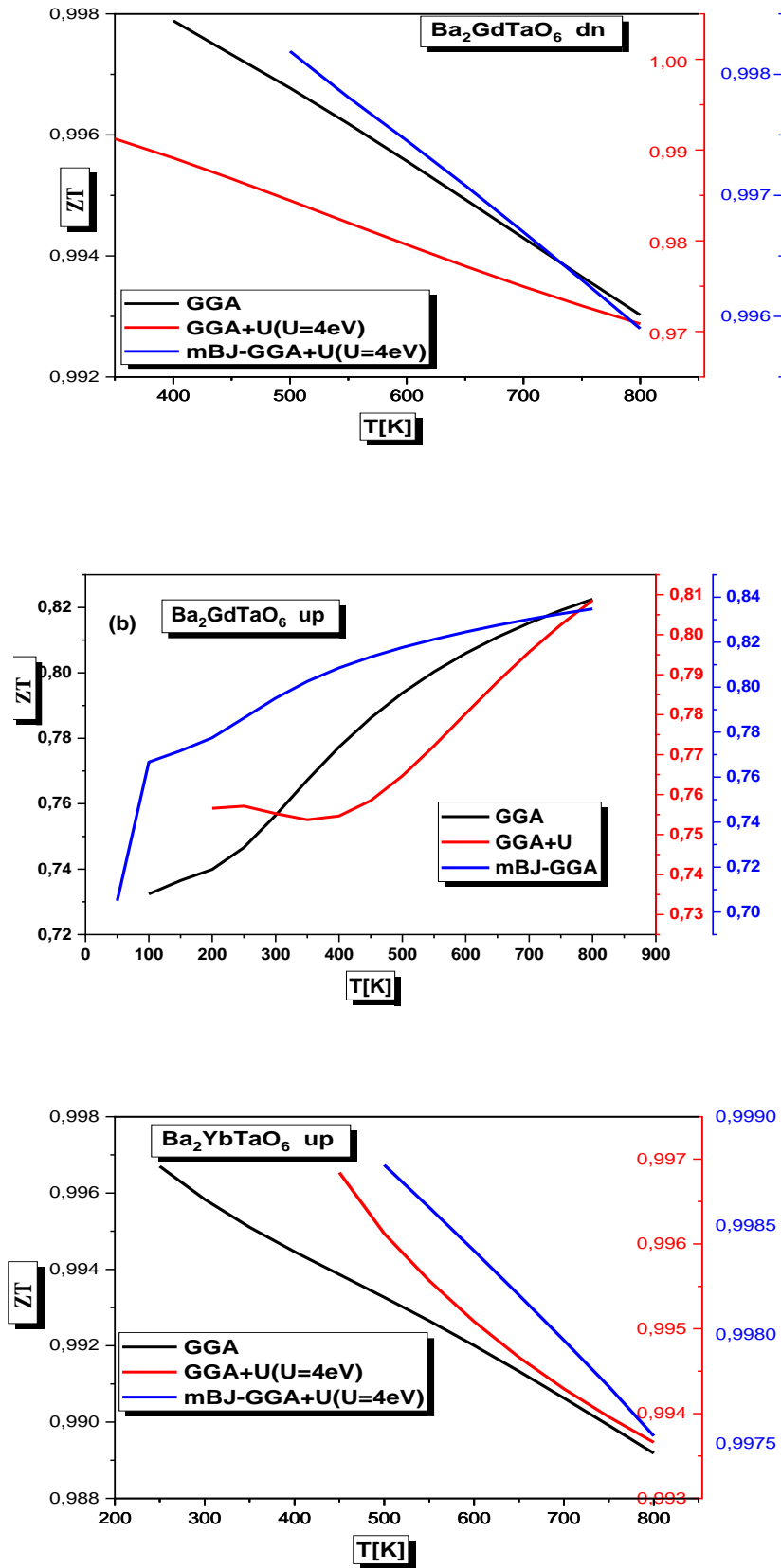
$$ZT = S^2 T \frac{\sigma}{K} \quad \text{III.3.4}$$

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

Pour optimiser les propriétés de transport d'un matériau, le facteur de mérite  $ZT$  doit être aussi élevé que possible (proche ou supérieur à l'unité), ce qui implique que le coefficient Seebeck  $S$  et la conductivité électrique doivent être aussi grands que possible, tandis que la conductivité thermique  $K$  doit être minimisée sans affecter le transport électronique des charges [32]. La figure III.3. 14 (a, b et c) montre la variation du facteur de mérite ( $ZT$ ) en fonction de la température pour le composé  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  dans ses deux directions de spin ainsi que pour le matériau  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  dans la direction de spin majoritaire (spin -up).

D'après la forme des courbes, on peut voir que le facteur de mérite  $ZT$  diminue avec l'augmentation de la température pour le matériau  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  (dans directions de spin minoritaire (spin - dn)). Ainsi que pour le matériau  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  (dans la direction de spin majoritaire (spin - up)), ce qui peut s'expliquer par le fait qu'à mesure que la température augmente, il en résulte une diminution du coefficient Seebeck et une augmentation de la conductivité thermique, mais cette diminution n'est pas significative, la valeur de  $ZT$  étant légèrement supérieure à 0.99, ce qui rend ces matériaux d'autant plus intéressants pour la conception de dispositifs thermoélectriques, la valeur de  $ZT$  étant proche de l'unité. Pour le composé  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  (à la direction de spin dn),  $ZT$  présente les valeurs maximales suivantes : 0,998 (400 K), 0,994 (100 K) et 0,998 (520 K) pour respectivement les trois approximations GGA, GGA+U et TB-mBj, tandis que celles du composé  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  (à la direction de spin up) sont de 0,998 (190 K), 0,997 (370 K) et 0,998 (540 K) pour respectivement les trois approximations GGA, GGA+U et TB-mBj.

Les résultats  $ZT$  montrent à quel point ces matériaux  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  (direction de spin-dn) et le composé  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  (à direction de spin - up) sont prometteurs pour les applications Thermoélectriques à basse température.



**Figure III.3.14.** Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour : (a)  $Ba_2GdTaO_6$  dn, (b)  $Ba_2GdTaO_6$  up et (c)  $Ba_2YbTaO_6$  up en utilisant les trois approximations : GGA, GGA+U et mBJ-GGA.



### III.3.6. Propriétés élastique

Afin de confirmer la stabilité du composé étudié, les constantes élastiques ont été calculées à l'aide de la méthode contrainte-déformation. Ces constantes fournissent des informations importantes pour de nombreuses applications technologiques. Elles décrivent également la résistance d'un matériau à une force extérieure. Les constantes élastiques contiennent des informations significatives qui peuvent être obtenues à partir des calculs de l'énergie totale à l'état fondamental [38]. Pour un système cubique, il n'y a seulement trois constantes élastiques indépendantes  $C_{ij}$ , à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

Le tableau III.3.5, énumère les constants élastiques calculés et les modules élastiques calculés au niveau de GGA-PBE. A notre connaissance, aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible dans la littérature à des fins de comparaison.

**Tableau III.3.5.** Les constantes élastiques calculés et les modules élastiques calculés en en utilisant l'approximation de GGA-PBE

	<b>Ba<sub>2</sub>GdTaO<sub>6</sub></b>	<b>Ba<sub>2</sub>YbTaO<sub>6</sub></b>
<b>C<sub>11</sub> (GPa)</b>	<b>281,822</b>	<b>277,163</b>
<b>C<sub>12</sub> (GPa)</b>	<b>69,237</b>	<b>81,095</b>
<b>C<sub>44</sub> (GPa)</b>	<b>67,711</b>	<b>79,328</b>
<b>C<sub>v</sub> (GPa)</b>	<b>83,1436</b>	<b>86 ,8104</b>
<b>G<sub>R</sub> (GPa)</b>	<b>79,2117</b>	<b>85.8829</b>
<b>G (GPa)</b>	<b>81,17765</b>	<b>86,3466</b>
<b>B (GPa)</b>	<b>140,098</b>	<b>146,451</b>
<b>C<sub>s</sub> (GPa)</b>	<b>175,5295</b>	<b>179,129</b>
<b>E (GPa)</b>	<b>204,110</b>	<b>216,449</b>
<b>σ</b>	<b>0,2571</b>	<b>0,2536</b>
<b>A</b>	<b>0,7261</b>	<b>0,8650</b>
<b>B/G</b>	<b>1,72581</b>	<b>1,6960</b>

Il est à noter que pour un cristal cubique, les conditions de stabilité mécanique nécessaires doivent être:  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $(C_{11} - C_{12}) > 0$ ,  $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$  et  $C_{12} > B > C_{11}$  [34]. Les valeurs  $C_{ij}$  obtenues sont résumées dans le tableau III.3.5, les critères ci-dessus sont satisfaits ; Les matériaux doubles pérovskites (DPs) Ba<sub>2</sub>GdTaO<sub>6</sub> et Ba<sub>2</sub>YbTaO<sub>6</sub> sont donc mécaniquement stables. Les résultats obtenus pour Le rapport B/G de la phase cubique des matériaux doubles pérovskites (DPs) Ba<sub>2</sub>B'TaO<sub>6</sub> (B'=Gd, Yb) indique que notre matériaux sont de nature ductile avec des valeurs 1,72581 et 1,

6960 respectivement pour les composés  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ . La valeur  $\sigma$  calculée pour les matériaux doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  sont de 0,2571 et 0,2536, ce qui confirme la liaison ionique de ces composés. On trouve que nos composés sont des natures anisotropes Basées sur les valeurs du facteur d'anisotropie  $\lambda$  (0,7261 et 0,8650 pour les composés  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ ). De plus, il existe le module d'Young (E), qui est une mesure de la rigidité d'un solide (exprimé en 169,080 GPa). Plus la valeur du module d'Young (Y) est élevée, plus le composé est dur.

### III.3.7. Conclusion

Nous avons utilisé des calculs de premier principe basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) pour étudier les propriétés structurelles, électroniques, magnétiques, optiques, élastiques et thermoélectriques des composés doubles pérovskites (DPs)  $\text{Ba}_2\text{BTaO}_6$  (B=Gd,Yb) en utilisant GGA, GGA+U (U=4eV), et mBJ-GGA+U.

Les caractéristiques structurelles du  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  démontrent que ce composé est stable dans la phase ferromagnétique ; par contre, le matériau  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  est stable dans la phase ferrimagnétique. les résultats électroniques démontrent que le matériau  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  a un comportement demi- semi-conducteur, tandis que  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  présente un comportement demi-métallique avec un gap direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ). Après analyse des propriétés magnétiques, il apparaît que les atomes de terres rares (Gd et Yb) contribuent le plus au moment magnétique global ces matériaux sont des composé aux propriétés optiques intrigantes. Les deux composés présentent une réflectivité élevée dans la région ultraviolette (UV), ce qui les rend appropriés pour les appareils et les applications UV. Ils présentent une absorption considérable sur une large gamme d'énergies photoniques, ce qui indique leur efficacité à interagir avec la lumière sur différentes longueurs d'onde. La bande interdite de ces matériaux entraîne diverses transitions électroniques dans les bandes de valence et de conduction. À certaines énergies, des comportements métalliques sont observés en raison des valeurs négatives de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$ . Ces matériaux sont prometteurs pour l'optoélectronique UV et les dispositifs nécessitant des réflecteurs UV efficaces, et des optimisations supplémentaires peuvent améliorer leurs performances optiques pour diverses applications technologiques. Finalement, notre prédiction des propriétés

thermoélectriques montre que les composés doubles pérovskites (DPs)  $Ba_2BTaO_6$  (B=Gd,Yb) a une bonne capacité à être utilisée comme matériau thermoélectrique en raison de la valeur élevée du facteur de mérite qui est proche de l'unité pour les trois approximations. Les constants élastiques calculés obéissent à des conditions de stabilité cubiques et nos matériaux sont essentiellement ductiles selon le rapport  $B0/G$ .

### III.2.8. Références bibliographiques

- [1] J. A. Pople et al. Chemical physics letters **199**, no. 6, 557 (1992).
- [2] J. P. Perdew et al., Physical Review B **48**, no. 7, 4978 (1993).
- [3] F. Tran, "WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties," (2018).
- [4] J. P. Perdew et al., Physical Review Letters **101**, no. 23, 239702 (2008).
- [5] F. Tran et al, Physical review letters **102**, no. 22, 226401 (2009).
- [6] D. J. Singh, Physical Review B **82**, no. 15, 155145 (2010).
- [7] D. J. Singh, Physical Review B **82**, no. 20, 205102 (2010).
- [8] G. San-Dong et al. Phys. B **21**, 017101 (2012).
- [9] J. Kuneš et al, Physical Review B **64**, no. 15, 153102 (2001).
- [10] P. B. Allen et al e, Kluwer, Boston, 219, 1996.
- [11] G. K. Madsen et al, Computer Physics Communications **175**, no. 1, 67 (2006).
- [12] F. D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences **30**, no. 9, 244 (1944).
- [13] A. Kumar et al, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **32**, 12951 (2021).
- [14] T. Babu et al, Materials Letters **33**, no. 1, 7 (1997).
- [15] F. S. Galasso, international series of monographs in solid state physics. Elsevier, (2013).
- [16] B. Ghosh, et al, Journal of alloys and compounds **554**, 80 (2013).
- [17] R. Ray et al., in AIP Conference Proceedings **1731**, no. 1 (2016).
- [18] M. Houari et al., Chinese Journal of Physics **56**, no. 4, 1756 (2018).
- [19] D. R. Penn, Physical review **128**, no. 5, 2093 (1962).
- [20] S. Mesbah et al., Solid State Communications **328**, 114238 (2021).
- [21] G. Murtaza et al, Solid state sciences **16**, 152 (2013).
- [22] A. Meziani, et al, Physica B: Condensed Matter **406**, no. 19, 3646 (2011).
- [23] B. Bouadjemi et al., Computational Condensed Matter **26**, e00531 (2021).
- [24] M. Bilal et al, Computer Physics Communications **185**, no. 5, 1394 (2014).
- [25] H. Ohta et al, Inorganic chemistry **47**, no. 19, 8429 (2008).
- [26] R. Bentata et al., Journal of Computational Electronics **20**, no. 3, 1072 (2021).
- [27] M. Ullah et al, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **377**, 197 (2015).
- [28] O. Rabina, et al, Applied Physics Letters **79**, no. 1, 81 (2001).

- [29] M. Houari et al., in Spin World Scientific **11**,2150009 (2021).
- [30] C. Sekine et al Physical review letters**79**, 3218 (1997).
- [31] T. Takeuchi, Materials transactions **50**, no. 10, 2359 (2009).
- [32] K.-I. Kobayashi et al, Nature**395**, no. 6703, 677 (1998).
- [33] D. C. Wallace, in: Thermodynamics of Crystals, Courier Corporation New York, 1972.
- [34] M. Houari, et al, Optical and Quantum Electronics, 51: 234( 2019).
- [35] S.Khawar, et al .Optical and Quantum Electronics, 55: 861 (2023).
- [36] M.Bilal, et al. Computer Physics Communications, 185: 1394-98(2014).
- [37] R.Bentata, Journal of Computational Electronics, 20: 1072-82(2021).

# Conclusion Générale

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier les propriétés des matériaux de type double pérovskite cubique de formule  $A_2BB'O_6$ , où A= baryum (Ba), B= gadolinium (Gd) ou L'ytterbium (Yb), B'= le rhénium (Re) ou le tantale (Ta)). Les calculs sont réalisés en traitant l'énergie d'échange et de corrélations par les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ.

Dans la première partie, les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectriques du  $Ba_2GdReO_6$  sont calculées par les trois approximations GGA, GGA+U et TB-mBj. On a commencé par étudier les propriétés structurales qui montrent que ce matériau est stable dans la phase ferromagnétique. Le paramètre de maille (a), le module de compressibilité (B) ainsi que sa dérivée (B') sont déterminés par ajustement de l'énergie totale E obtenue à partir de l'équation d'état de Murnaghan. Les résultats de la structure de bandes obtenus montrent un comportement demi-métallique pour le matériau  $Ba_2GdReO_6$  avec un gap directe ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) de valeur égale à 2,00 eV ; 2,624 eV et 2,670 eV pour les approximations GGA, GGA+U (U=6eV) et TB-mBJ-GGA respectivement. Le moment magnétique total de ce composé est dû principalement au moment magnétique du gadolinium (Gd) avec une très légère contribution du rhénium(Re) et démontre de ce fait un très bon candidat pour des applications Spintroniques. Les propriétés thermoélectriques sont déterminées en utilisant le code de BoltzTrap. De plus, ce composé de double pérovskite se distingue par la valeur substantielle du facteur de mérite, qui se rapproche de l'unité pour les trois approximations considérées. Cette caractéristique confère au matériau des propriétés thermoélectriques particulièrement intéressantes, notamment dans le canal de spin minoritaire ou spin down. Il est à noter que cette singularité est particulièrement prononcée dans l'approximation GGA+U (U = 2 et 6 eV), où le coefficient Seebeck et le facteur de mérite deviennent appréciables et quantifiables au-delà d'un certain seuil de température, spécifiquement à T = 350 K. En conséquence, ce matériau se positionne comme un excellent candidat pour des applications thermoélectriques dans des plages de températures moyennes à élevées. En fin, les constants élastiques calculés satisfont aux critères de stabilité cubique de ce composé.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermoélectriques des oxydes pérovskites double  $Ba_2BTaO_6$  (B = Gd, Yb) en utilisant GGA, GGA+U (U=4eV), et mBJ-GGA+U. Les propriétés structurales de  $Ba_2GdTaO_6$  montrent que ce composé est stable dans la phase ferromagnétique, alors que le

matériau  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  présente une stabilité dans la phase ferrimagnétique. Nos résultats électroniques indiquent que  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  manifeste un comportement demi semi-conducteur, tandis que  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$  possède un comportement demi-métallique avec une bande interdite directe ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ). Après avoir examiné les propriétés magnétiques, il est observé que les atomes de terres rares (Gd et Yb) contribuent de manière significative au moment magnétique global. Les composés  $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ , en tant que matériaux doubles pérovskites (DPs), présentent des propriétés optiques prometteuses. Ils démontrent une réflectivité élevée dans la région ultraviolette (UV), les rendant adaptés aux appareils et applications UV. Ces matériaux ont une absorption substantielle sur une large gamme d'énergies photoniques, soulignant leur capacité à interagir efficacement avec la lumière sur diverses longueurs d'onde. Les transitions électroniques induites par la bande interdite de ces composés se produisent dans les bandes de valence et de conduction, avec des comportements métalliques observés à certaines énergies, attribuables aux valeurs négatives de la partie réelle de la fonction diélectrique  $\epsilon_1(\omega)$ . Ces matériaux montrent un fort potentiel pour des applications en optoélectronique UV et pour des dispositifs nécessitant des réflecteurs UV efficaces. Des optimisations supplémentaires pourraient améliorer leurs performances optiques dans diverses applications technologiques. Enfin, nos prédictions des propriétés thermoélectriques indiquent que la double pérovskite (DPs)  $\text{Ba}_2\text{BTaO}_6$  (B= Gd, Yb) présente une excellente aptitude à être utilisée comme matériau thermoélectrique en raison de la valeur élevée du facteur de mérite, se rapprochant de l'unité pour les trois approximations considérées.

En termes de perspectives à court terme pour cette étude, il serait envisageable de compléter l'investigation en examinant d'autres propriétés, notamment les propriétés thermodynamiques. Pour ce faire, on pourrait utiliser le programme de Gibbs. Nous prévoyons également d'analyser la dispersion des phonons pour déterminer le signe des fréquences et, par la suite, déduire le domaine de stabilité des oxydes de pérovskites doubles (DPs)  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  et  $\text{Ba}_2\text{BTaO}_6$  (B= Gd, Yb). De plus on va améliorer les propriétés thermoélectriques de nos matériaux par le biais d'un dopage approprié.

Finalement, on va étudier outre composés de la structure de la stoechiométrie  $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$  et déterminer les mêmes propriétés physiques sous d'autres structures comme les structures hexagonale et Orthorhombique pour les Pérovskites doubles et triples.



# *Productions Scientifiques*

## **PUBLICATIONS INTERNATIONALES**

Hubbard's parameter influence on Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub> properties, a promising ferromagnetic double Pérovskite oxide for thermoelectric applications. **Yasmine Bouchentouf Idriss** , B. Bouadjemi , M. Matougui , M. Houari, T. Lantri S.Haid ,and S. Bentata, **Revista Mexicana de Fisica** **69** **051006** 1–11, Published : 28 March 2023, DOI: <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.69.051006>.

Comprehensive Investigation of Thermoelectric, Structural, Optoelectronic and Magnetic Properties of Double Perovskite Ba<sub>2</sub>BTaO<sub>6</sub> (B = Gd, Yb) via First-Principle Study: A Promising Prospect as UV Radiation Reflectors .**Yasmine Bouchentouf Idriss** , M. Houari, B. Bouadjemi, M. Matougui, T. Lantri, S. Haid, A. Zitouni, M. Boudjelal, S. Bentata, S. Bin-Omran and R. Khenata Journal of **Optical and Quantum Electronics (In press)**.

## **COMMUNICATIONS INTERNATIONALS**

- Density functional studies of cubic Fluoroelpasolites  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  : X-ray storage phosphor materials and scintillators applications **Y. Bouchentouf Idriss**, B. Bouadjemi, M. Matougui, M. Houar 2nd International Conference on Engineering, Natural and Social Sciences ICENSOS 2023 on April 4 - 6, 2023 in Konya, Turkey
- First principle study of structural, magnetic and optoelectronic properties of  $\text{Sr}_2\text{CaOsO}_6$  compound **Yasmine Bouchentouf Idriss** , Bouabdellah Bouadjemi, Slimane Haid , Mohamed Matougui , Mohammed Houari , Tayeb Lantri and S. Bentata  
La deuxième édition de la Conférence Internationale sur les Sciences et Génie des Matériaux et leurs Impacts sur l'Environnement (ICMSE-21) Sidi Bel Abbes (Algérie) 03 – 04 Juillet 2022
- An efficient and useful thermoelectric material for the environment: Half Heusler alloy  $\text{CrSrSn}$ , M. BOUDJELAL, **Y. BOUCHANTOUF IDRIS**, M. MEKHTICHE, M. MATOUGUI, M. HOUARI, B. BOUADJEMI, S. BENTATA and S. HAID,  
1st International Conference on Water and Environment ICWE'2022, 25th - 26th SEPTEMBER 2022, Mascara, Algeria

## **COMMUNICATIONS NATIONALS**

- Spin polarized investigation in double perovskite  $\text{Sr}_2\text{CrTaO}_6$  for optoelectronic and thermoelectric applications ; **Yasmine Bouchentouf Idriss**, K. Bouhadjar, M. Mekhtiche, B. Bouadjemi, S. Haid, M. Matougui, M. Houari, T. Lantri and S. Bentata  
1st National Conference on Science & Technology , 1st NCST22, 27th-28th JUNE  
2022, Mascara, Algeria

# **ANNEXES**

# Hubbard's parameter influence on $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ properties, a promising ferromagnetic double Perovskite oxide for thermoelectric applications

Y. Bouchentouf Idriss<sup>a</sup>, B. Bouadjemi<sup>b</sup>, M. Matougui<sup>b</sup>, M. Houari<sup>b,c,\*</sup>, T. Lantri<sup>b,c</sup>, S. Haid<sup>b,d</sup>, and S. Bentata<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Quantum Physics of Matter and Mathematical Modelling (LPQ3M),  
Mustapha Stambouli University of Mascara 29000, Algeria

<sup>b</sup>Laboratory of Technology and of Solids Properties,  
Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem 27000, Algeria

<sup>c</sup>University of Relizane 48000, Algeria

<sup>d</sup>Faculty of Sciences and Technology, Tissemsilt University,  
38004 Tissemsilt, Algeria.

\*e-mail: houari.mohammed@univ-relizane.dz

Received 8 January 2023; accepted 28 March 2023

In this paper, an exhaustive investigation was carried out on the compound double Perovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  including its structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties. This study is based on the density functional theory and more explicitly on the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW), in the context of different approximations as exchange and correlation potential such as: The generalized gradient approximation (GGA) and its corollary the Becke - Johnson approach modified by Trans-Blaha (TB-mBJ) for a better approximation of the gap, and the GGA + U approach (where  $U$  is the Hubbard correction term). After an analysis of the results obtained, it turns out that the double perovskite material  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  is a ferromagnetic material and has a half-metallic character, moreover, this compound has an integral magnetic moment of  $9 \mu\text{B}$ , which is in accordance with the rule of Slater-Pauling. From the study of the thermoelectric properties consisting in plotting curves of different parameters such as: the Seebeck coefficient, electrical conductivity per relaxation time  $\sigma/\tau$ , the electronic thermal conductivity per relaxation time  $ke/\tau$  and the merit factor as a function of temperature, based on the GGA+U approximation, which is most suitable for the study of this compound, it emerges that the double Perovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  presents thermoelectric performances in medium to high temperature ranges, in view of the high values of the Seebeck coefficient and those of the electrical conductivity as well as a value close to unity for the merit factor, therefore, this compound can be used for thermoelectric applications in this range of temperatures (medium to high).

**Keywords:** FP-LAPW; half-metallicity; electrical conductivity; ferromagnetic; Seebeck coefficient; thermoelectric applications.

DOI: <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.69.051006>

## 1. Introduction

Owing to their variable and interesting properties, Perovskite and double Perovskite compounds (DPs) have attracted the attention of many scientific researchers for the development of innovative materials. Some of the double perovskites with the formula  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  ( $A$  = alkaline earth or rare earth metal;  $B, B'$  = transition metals or rare earth) turn out to be half metallic materials, which are metallic in one spin channel while insulating in the other such as  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  [1, 2] and  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  [3]. The crystal structure of this ordered double perovskites  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  consists of corner sharing  $\text{BO}_6$  and  $\text{B}'\text{O}_6$  octahedral, which alternate along three cubic axes, and a large ( $A$ ) cations occupies the hollow formed by the  $\text{BO}_6$ – $\text{B}'\text{O}_6$  octahedral. Very interesting physical properties of these compounds can be attributed to small changes in their chemical composition. Thus, depending on the choice of  $A, B$  and  $B'$  cations, a wide variety of electrical and magnetic properties emerge such as metallicity, half metallicity, multiferroicity ferromagnetic (FM), ferrimagnetic (FIM), antiferromagnetic (AFM) and colossal magneto resistance [4–10]. This diversity provides opportunities for a wide

range of potential applications such as magnetic refrigerant [11, 12], dielectric resonators, voltage controlled oscillators, filter duplexes in mobile phones and satellite communications that operate in the microwave frequency range (300 MHz to 30 GHz) [14], and magneto-optic devices [13], etc. Information technology needs a rising number of material resources for digital storage and processing, these resources are increasingly made with materials that have specific properties [15]. Among these materials, are oxide compounds perovskite of various crystal formations. Other notable chemical, physical and electrical properties characterize double perovskites due to their flexible chemical composition. Tunnel junctions, X-ray storage phosphor materials and scintillators [16], giant magneto-resistive devices [17,18] and other magnetic devices (CMR) [19] are just some of the numerous technological applications of perovskites, which makes it a lively and rich subject of research involving both chemists and physicists. Double perovskites compounds (DPs) are one of the most studied types of materials due to their  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  stoichiometry. Moreover, they have undeniable advantages, such as the ability of using a large majority of elements in the periodic table [20] and whose manufacture is simple, fast and

profitable. The majority of current research has focused on double perovskites with two oxides (DP) due to (i) a variety of crystal structures, (ii) flexible chemical composition and (iii) the possibility of varying electronic and magnetic properties. Halide double perovskites (HDP) compounds, having  $A_2BB'X_6$  structure, where B is monovalent and B' is a trivalent element, also known as elpasolite [21], are potential alternative compounds proposed for technical applications various. Furthermore, promising optoelectronic materials based Cs have been successfully synthesized [22–24], these compounds shows remarkable properties and has been utilized in many applications such as scintillators, catalysts [25], photoelectric absorption layers of solar cells [26, 27] and are characterized by a high absorption coefficient and are therefore suitable for photovoltaic application [28–31]. The study carried out in this article concerns the determination of the structural, electrical, magnetic and thermoelectric properties of the double perovskite material  $Ba_2GdReO_6$  using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method with different approximations such as the generalized gradient approximation (GGA), GGA+U and GGA plus modified Becke-Johnson (GGA+mBJ) methods [32]. For the determination of thermoelectric properties, we have used a semi-classical Boltzmann transport theory and rigid band theory as implemented in BoltzTrap code [33], within the Wien2k program in order to evaluate series thermoelectric parameters such as Seebeck coefficient  $S$ , electrical conductivity, thermal conductivity and figure of merit  $ZT$  for this compound, which could indicate a suitable use of these double perovskite materials in spintronic and thermoelectric applications [34–37]. This paper can be divided in four sections: the calculation method is given in Sec. 2, in Sec. 3, the structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of the compound  $Ba_2GdReO_6$  are presented and finally Sec. 4 includes a brief conclusion of this study.

## 2. Computational details

To calculate and evaluate the structural, electronic and transport properties (thermoelectric properties) of the double perovskite compound  $Ba_2GdReO_6$ , we relied on the method of augmented plane waves linearized at full potential (FP-LAPW) [38–40] such as implemented in the WIEN2K code [41]. In addition, different approximation methods have been considered, such as the generalized gradient approximation (GGA), the generalized gradient approximation with the Becke Johnson modification modified by Trans Blaha (mBJ-GGA) to correctly appreciate the value of the gap, the generalized gradient approximation added to the influence of the Coulomb interaction on site (GGA+U) (where U is the Hubbard correlation term), this with the aim of processing and approximating the exchange-correlation functional of rare earth elements Gd and Re, which are highly correlated, in fact, it is a question of making an adequate correction of the GGA approximation by adding the parameter U to it to correctly describe the electronic correlation of the rare earth elements Gd

( $4f^75d^1$ ) and Re ( $5d^5$ ) forming part of the double perovskite  $Ba_2GdReO_6$ . The GGA+U method requires two parameters, the Hubbard parameter U which gives the strength of the Coulomb repulsion between these orbitals and the Hund parameter J which describes the on-site exchange interaction between these orbitals. In this article, we have modified the U parameter taking the values: 2, 4, 6 and 8 eV to properly assess the electronic, magnetic and transport properties of the compound under study [42, 43]. In the calculations reported here, the radii of the muffin-tin spheres were chosen as 2.20, 1.71, 1.68 and 1.40 a.u. for Ba, Gd, Re and O, respectively. In the interstitial region, plane wave functions are limited to  $R_{mt}K_{max} = 8.0$  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 maximum value for partial waves inside atomic spheres was confined to  $L_{max} = 10$  and the number of special  $k$ -points in the total Brillouin zone was selected as 1000. Self consistent calculations are considered convergent when the total energy is stable within  $10^{-5}$  Ry. The unit cell of double Perovskite  $Ba_2GdReO_6$  crystallizes in the cubic structure space group Fm3m (the crystal structure is shown in Fig. 1).

As thermoelectric parameter calculations are sensitive to dense sampling of  $k$  points, a high density of 150000  $k$ -points is used to calculate the thermoelectric properties, the latter are determined using the BoltzTrap code [33, 44] implemented in the Wien2k package and the relaxation time is taken as  $0.8 \cdot 10^{-15}$  s as suggested in the BoltzTraP user manual.

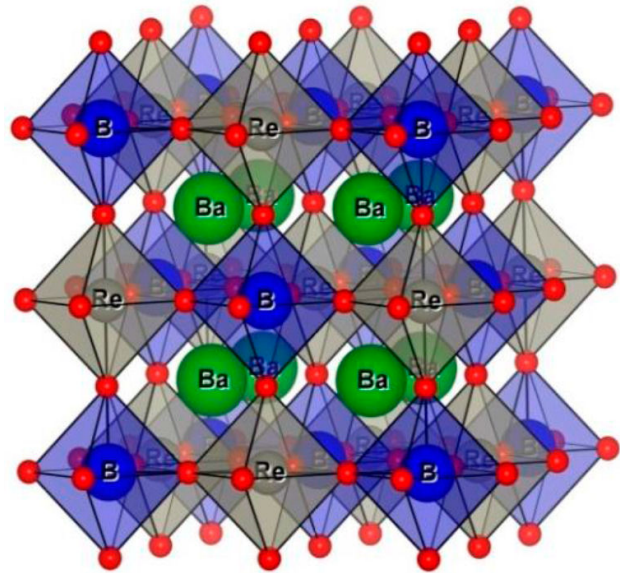


FIGURE 1. Crystal structure of cubic double Perovskite,  $Ba_2GdReO_6$ .

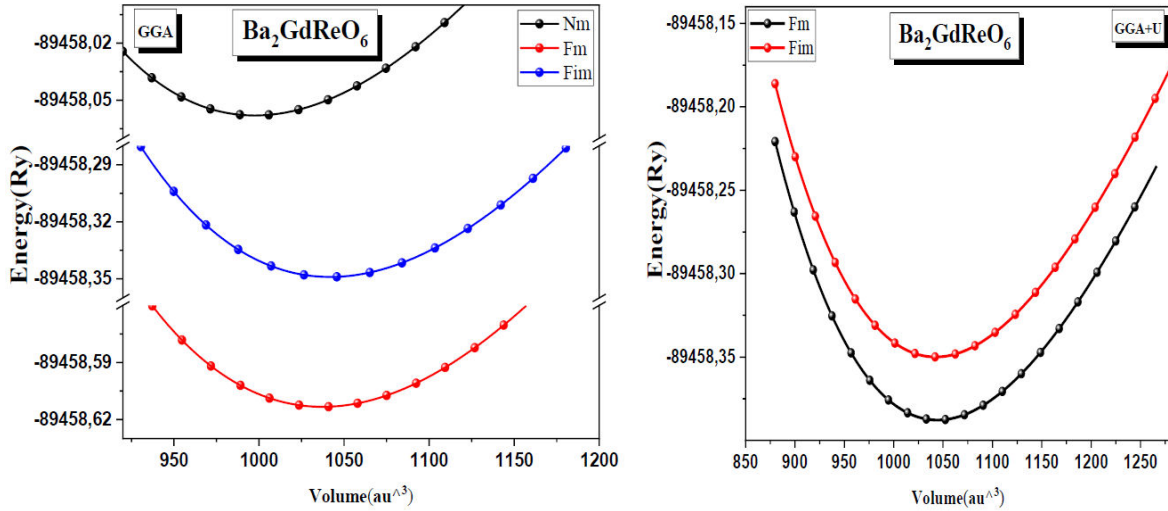


FIGURE 2. Calculated total energy (Ry) as a function of volume for  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ , using GGA and GGA+U approximations for different magnetic phases.

TABLE I. Calculated equilibrium lattice parameters  $a$  Å, bulk modulus  $B$  GPa, its pressure derivative  $B'$  and the ground state energy  $E$  eV of the cubic double perovskites  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ , using GGA and GGA+U, in comparison to the available values in the literature.

Structures parameters	Present work		other calculation	
	GGA	GGA+U		
Lattice parameter $a$ Å	8.431	8.431	8.43 [46]	8.3719 [47]
Compressibility module $B$ GPa	136.33	136.94	/	/
Compressibility module derivative $B'$	4.096	4.706	/	/
Ground state energy $E$ eV	-1217143.229	-1266646.543	/	/

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Structural properties

The objective of this section is to find the adequate stable state of the compound  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ . Calculations of the total energies for different volumes were performed using the GGA and GGA+U approximations, following three configurations: the Ferromagnetic (FM), Non-magnetic (NM) and Ferrimagnetic (FiM) configuration. Two configurations were considered when using the GGA+U method: Ferromagnetic (FM) and Ferrimagnetic (FiM). The results obtained by plotting the curves in Fig. 2.

Representing the total energies as a function of the volume, for the two approximations (GGA and GGA+U), reveal that the FM phase has an energy lower than the other phases (NM and FiM), therefore, the double perovskite compound  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  in the ferromagnetic state is the most stable in comparison with the other phases. In addition, this fundamental state makes it possible to determine the equilibrium values of the different parameters such as the lattice constant  $a$ , bulk modulus  $B$  and its pressure derivative  $B'$  for this material (Table I), let us recall that the total energies calculated for the double perovskites  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  were adjusted by the Birch Murnaghan equation of state [45].

It can be clearly seen that the values of the lattice constants using the GGA and GGA+U approximations are in excellent agreement with those found in the literature [46, 47]. For the bulk modulus  $B$ , their experimental and theoretical data are not available; these are therefore predictive studies for future investigations.

#### 3.2. Electronics properties

##### 3.2.1. Band structure

The electronic band structures calculated for the  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  material at the equilibrium lattice constant are shown in Fig. 3.

The graphs are structurally similar, but the difference is the gap value given by each approximation. These spectra are calculated for both spins; spin up ( $\uparrow$ ) and spin down ( $\downarrow$ ) in the GGA, GGA+U ( $U = 4$  eV) and TB-mBJ-GGA approximations. The arrows ( $\uparrow$ ) and ( $\downarrow$ ) are the directions of the spins: ( $\uparrow$ ) for spin-up and ( $\downarrow$ ) for spin-down. For the  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  double perovskite and in the spin-up channel, we observe that the bands overlap at the Fermi level while the states of the conduction band and those of the valence band in the spin-down channel exhibit band gap energy, therefore



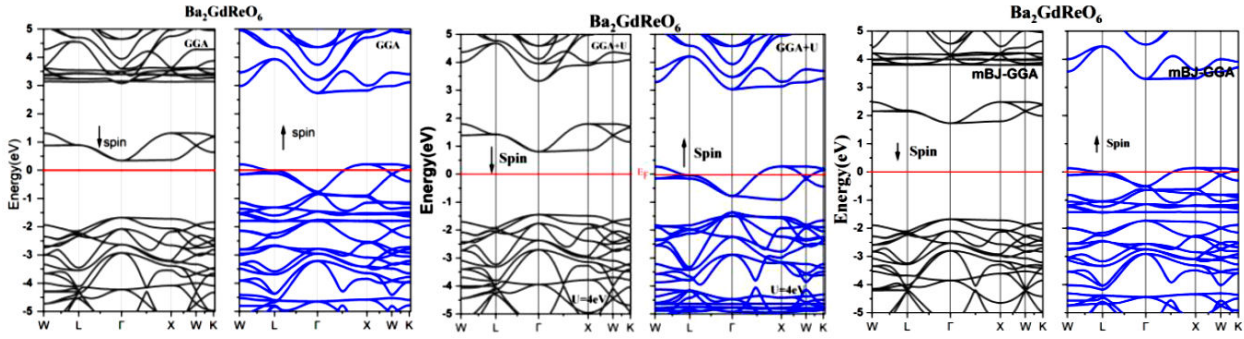


FIGURE 3. Calculated total energy (Ry) as a function of volume for spin-up and spin-down band structures of  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  compound using GGA, GGA+U and TB-mBJ approximations.

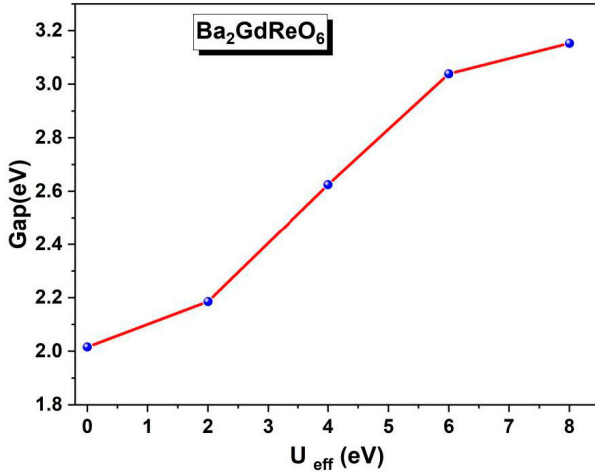


FIGURE 4. Variation of the energy gap as a function of Hubbard parameter  $U$  for  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ .

this compound exhibits a semiconductor behavior in this channel of spin (spin down). From these results, we can deduce that the compound  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  has a half-metallic

character. Moreover, the energy gap between the valence band maximum and the conduction band minimum is direct in nature, *i.e.* a direct band gap at the point  $\Gamma$ , equal to 2.00 eV, 2.624 eV and 2.670 eV, for the GGA, GGA+U and TB-mBJ-GGA approximations respectively. Using GGA + U (with  $U = 2, 4, 6$  and  $8$  eV) approximation, the band structure dependence with this parameter for  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  is shown on Fig. 4.

We notice the increase of band gap with the incensement of Hubbard parameter, with linear increase between  $U = 2$  eV to  $U = 6$  eV. This figure shows the effect of the parameter  $U$  on the band gap values.

### 3.2.2. Density of states

In order to delve into the interpretation of the band structure curves, we have plotted the PDOS and the TDOS densities of states for the double Perovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ , following the approaches using the GGA, the mBJ-GGA and the GGA+U approximations, which are illustrated in Fig. 5. The Fermi

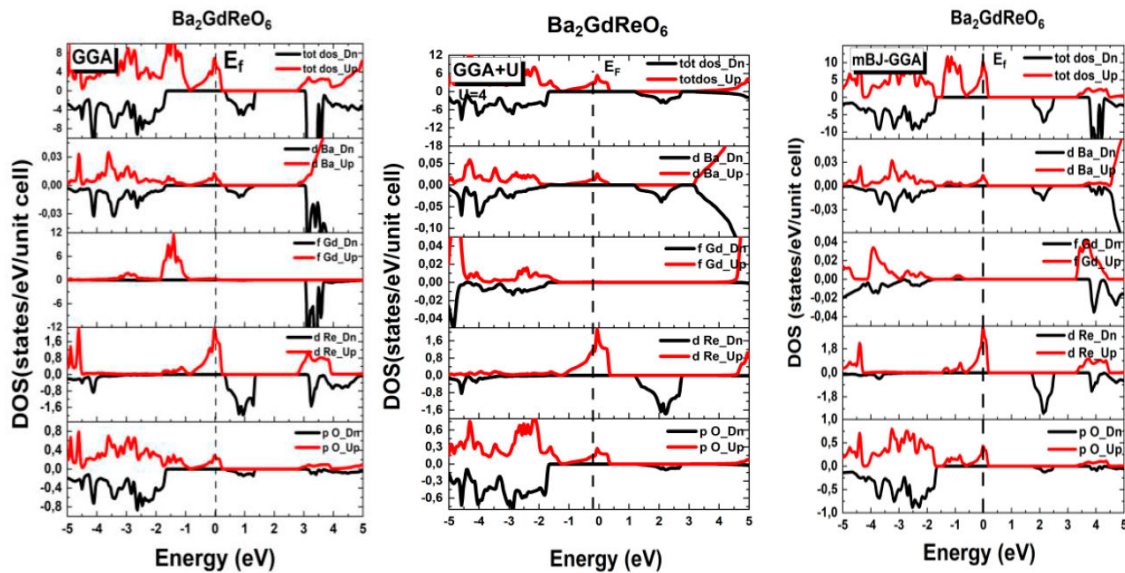


FIGURE 5. Total (TDOS) and partial (PDOS) density of States of  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  double perovskite using GGA, GGA+U and Tb-mBJ approximation. Fermi level is set to zero.



level (EF) being represented by a vertical dotted line (0 eV). At first glance, from the calculations carried out according to the three approximations: GGA, GGA+U ( $U = 4$  eV), mBJ-GGA and materialized by the curves illustrated in Fig. 5, it is noted that the latter presents a similar aspect as to the shape of the peaks and by the obvious anti symmetric between those of the spin up and those of the spin down with a shift of the peaks different from one approximation to another along with a bursting of the energy bands. The main distinction between the three approximations comes from the fact that the TB-mBJ-GGA approximation estimates a more accurate value of the gap in the spin down channel compared to the other two approximations (GGA and GGA+U).

From the shape of the TDOS curves, it is clear that the Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub> double perovskite exhibits a half-metallic character; in the spin-up sense ( $\uparrow$ ) the metallic nature is essentially attributed to strong hybridization of the 5d and 2p orbitals of the Gd and O elements respectively. As it is known, the presence of oxygen atoms around the Gd and Re sites in the compound Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub> leads to a doubling or even a tripling of these levels, *i.e.* a doubly or triply degenerate state of the Re atom (d, d- *e.g.* and d-t2g); a strong hybridization of these states is at the origin of the gap in the spin down channel. Note that a gap exists between the occupied O (2p) states and the unoccupied Re (d-t2g) states in the spin down channel in the compound Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub>. Furthermore, the valence band maximum is dominated by the O (p) states with a tiny contribution of Re (d-t2g), while the conduction band minimum is dominated by the Re state (d-t2g) as well as the states of Gd atoms. The half-metallic nature of this compound makes it a good opportunity for spintronic applications.

### 3.3. Magnetic properties

The density of states is essential in the determination of the magnetic properties of the double perovskite Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub> and, in particular, in the proven prediction of the ferromagnetism and the half-metallicity of this material. In order to calculate the magnetic properties of this double perovskite material, we have optimized our calculations for this compound in its ferromagnetic phase as well as the ferrimagnetic and non-magnetic ones. The stable state being in the ferromagnetic phase, this compound is therefore ferromagnetic in nature. For the spin effect, we took the GGA approximation with the inclusion of the Hubbard parameter  $U$ ; the obtained results of the interstitial and total atomic magnetic moments per unit cell in the Bohr magneton  $\mu_B$  are shown in Table II.

For the compound Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub>, these calculations were performed using the GGA, GGA+U and TB-mBJ-GGA approximations. From the values indicated by this table, it can be noticed that the Re and Gd atoms in the double perovskite Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub> play an important role to different degrees in the magnetism of the compound studied. This essential contribution obviously comes from the d-d transition in the Re and Gd atoms. Moreover, a minor contribution of other atoms as well as interstitial sites is also involved in the total magnetic

TABLE II. Calculated total  $\mu^{\text{Cell}}$ , local and interstitial  $\mu^{\text{inst}}$  magnetic moments in the units of  $\mu_B$  for Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub> double Perovskite.

	Ba <sub>2</sub> GdReO <sub>6</sub>		
	GGA	GGA+U (U=6e V)	mBJ
$\mu^{\text{Ba}}$	0,0039	0,0083	0,0037
$\mu^{\text{Gd}}$	0,989	1,343	1,602
$\mu^{\text{Re}}$	-0.060	-0.077	-0.130
$\mu^{\text{O}}$	0,021	0,005	0,013
$\mu^{\text{Cell}}$	8,969	9,005	8.999
$\mu^{\text{inst}}$	-1 ,3209	- 0,7759	- 0,5425

moment of the cell; the latter has a positive integral value equal to 9.00  $\mu_B$ . This integer value of the total magnetic moment confirms the ferromagnetism and the half metallicity of this compound. Note then that the positive values of the magnetic moments of the interstitial sites and of the Gadolinium atoms confirm their alignment parallel to the magnetic moments of Ba. The values of the total magnetic moments according to the GGA, GGA+U and TB-mBJ-GGA methods are 8.969  $\mu_B$ , 9.005  $\mu_B$  and 8.999  $\mu_B$  respectively, these moments come from the Gd ion with a small contribution from the O site. On the other hand, the negative values of the magnetic moments of the Re element with the interstitial sites of the Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub> material reduce the net magnetic moments of this compound.

### 3.4. Transport properties

Thermoelectricity or conversion of electrical energy from heat is booming with the growing interest in the recovery of waste thermal energy. The conversion of thermal energy into electrical energy is one of these new sources of renewable energy and is of absolute importance because millions of tons of fossil energy are sacrificed every day to obtain electrical energy so essential for our different needs (domestic and industrial). Yet much of this energy is lost to the atmosphere as heat that cannot be efficiently harnessed. However, faced with the growing demand for energy and the desire to use sustainable and renewable sources, this waste heat represents an immense reservoir that can be exploited wisely. Thermoelectric modules, thanks to the Seebeck effect, are able to generate an electric current from a thermal gradient, thus making it possible to exploit the sources of waste heat [48, 49]. In order to describe the thermoelectric behavior of our double perovskite material Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub>, it would be useful to know how a series of fundamental parameters evolve as a function of temperature (or chemical potential) such as electrical conductivity per relaxation time  $\sigma/\tau$ , the Seebeck (or thermopower) coefficient  $S$ , the electronic thermal conductivity per relaxation time  $ke/\tau$  and the figure of merit  $ZT$ . The variations of these four parameters mentioned previously as a function of the temperature for the double perovskite material Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub> and according to different approximations,

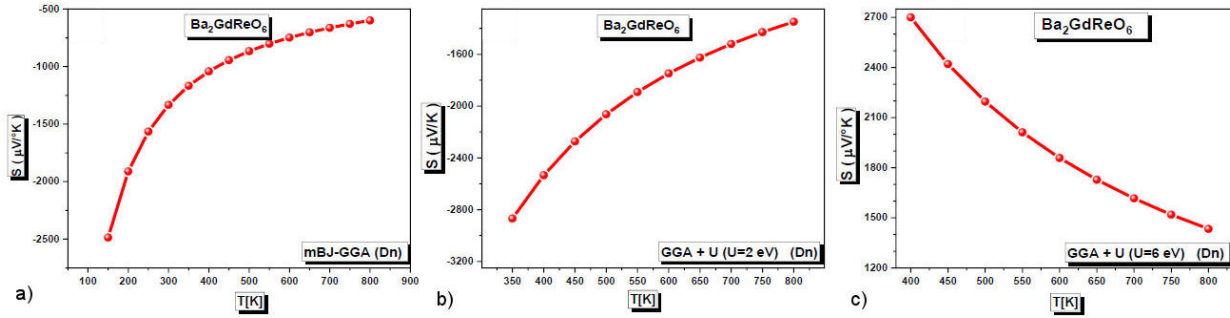


FIGURE 6. Variation of Seebeck coefficient  $S$  as a function of temperature for  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ : a) using mBJ-GGA approximation, b) using GGA+U ( $U=2\text{eV}$ ) approximation and c) using GGA+U ( $U = 6 \text{ eV}$ ) approximation.

*i.e.* the mBJ-GGA approximation and the GGA+U approximation by varying the Hubbard parameter (2 and 6 eV), are represented by the Figs. 6a), b) and c) for the Seebeck coefficient  $S$  following the approximations: mBJ-GGA, GGA+U ( $U = 2 \text{ eV}$ ) and GGA+U ( $U = 6 \text{ eV}$ ) respectively; Figures 7a), b) and c) for the electrical conductivity per relaxation time  $\sigma/\tau$  following the approximations: mBJ-GGA, GGA+U ( $U = 2 \text{ eV}$ ) and GGA+U ( $U = 6 \text{ eV}$ ) respectively; Figures 8a), b) and c) for the electronic thermal conductivity per relaxation time  $ke/\tau$  following the approximations: mBJ-GGA, GGA+U ( $U = 2 \text{ eV}$ ) and GGA+U ( $U = 6 \text{ eV}$ ) respectively and finally Figs. 9a), b) and c) for the figure of merit ( $ZT$ ) following the approximations: mBJ-GGA, GGA+U ( $U=2 \text{ eV}$ ) and GGA+U ( $U = 6 \text{ eV}$ ) respectively.

However, good materials suitable for thermoelectric applications must have a high Seebeck coefficient, a high electrical conductivity, a low thermal conductivity and a figure of merit close to unity or greater than unity [50–53], The transport properties of the compound  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  were determined using the BoltzTrap code [54] within the Wien2k program, and the approximation for the relaxation time constant  $\tau$  as implemented in the BoltzTraP code is taken as  $0.8 \times 10^{-14} \text{ s}$ , as suggested in the BoltzTraP user manual, all these thermoelectric parameters as indicated above are calculated and analysed in the spin down state, and where our material is semi-conductive in nature with gap values of 2 eV, 2.18 eV and 3.03 eV for the approximations: mBJ-GGA, GGA+U ( $U = 2 \text{ eV}$ ) and GGA+U ( $U = 6 \text{ eV}$ ) respectively. The Seebeck effect is a phenomenon which consists of the appearance of a potential difference at the junction of two materials subjected to a difference (or a gradient) in temperature, this potential difference being generated by the movements of electrons free from the high temperature region to the low temperature region, in materials where the prevailing charge carriers are holes ( $p$ -type), the Seebeck coefficient has a positive sign, while those dominated by electrons ( $n$ -type) have negative Seebeck coefficients. The use of materials with a high Seebeck coefficient is important for a high performance of thermoelectric generators and thermoelectric coolers, *i.e.*, for good thermoelectric predispositions, the material must have a high Seebeck coefficient  $S$ . Figure 6 show the variation of the Seebeck coefficient  $S$  as a function of tem-

perature for the double perovskite material  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ , let us note first of all, the high values of the Seebeck coefficient for the three approximations, this is in fact due to strongly degenerated bands in the band structure of this material, according to Fig. 6a) (mBJ-GGA approximation), the Seebeck coefficient increases with the increase in temperature passing from a minimum threshold of  $-2485.75 \mu\text{V/K}$  (150 K) up to a maximum threshold of  $-599.29 \mu\text{V/K}$  (800 K), similarly, following the GGA+U approximation (Fig. 6b)) with  $U = 2 \text{ eV}$ , the Seebeck coefficient increases by a minimum threshold of  $-2868.44 \mu\text{V/K}$  (350 K) up to a maximum value of  $-1348.26 \mu\text{V/K}$  (800 K) while for the GGA+U approximation [Fig. 6c)] with  $U = 6 \text{ eV}$ , the Seebeck coefficient decreases with temperature from a maximum value of  $2699.63 \mu\text{V/K}$  (400 K) to a minimum value of  $1433.63 \mu\text{V/K}$  (800 K), in absolute value, the values of the Seebeck coefficients for the three approximations for this material are quite high, which bodes well for thermoelectric applications, in particular with regard to its value at room temperature (300 K) according to the mBJ-GGA approximation and which is:  $-1333.01 \mu\text{V/K}$ . Moreover, the values of  $S$  obtained turn out to be negative for the two approximations: mBJ-GGA and GGA+U ( $U = 2 \text{ eV}$ ) for the entire temperature range for the  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  material, which implies the presence of N-type charge carriers (electrons) as main carriers, while those obtained through the GGA+U approximation ( $U = 6 \text{ eV}$ ) are found to be positive for the entire temperature range, which suggests the presence of P-type charge carriers as main carriers. Electrical conductivity defines the ability of a material to allow electrical charges to pass freely. It opposes resistivity, which slows the movement of these charges by resisting it and therefore, electrical conductivity by relaxation time  $\sigma/\tau$  conceptualizes the relationship between free charge carriers (holes/electrons) and the current electronic. For suitable applications in the thermoelectric field, the electrical conductivity per relaxation time  $\sigma/\tau$  must be sufficiently high because this would imply the reduction of heat losses by Joule effect. The variation of electrical conductivity by relaxation time with temperature for this material is represented by the Figs. 7a), b) and c) according to the above three approximations, the curves are quite similar, one can clearly notice that the electrical conductivity  $\sigma/\tau$  is practically lin-

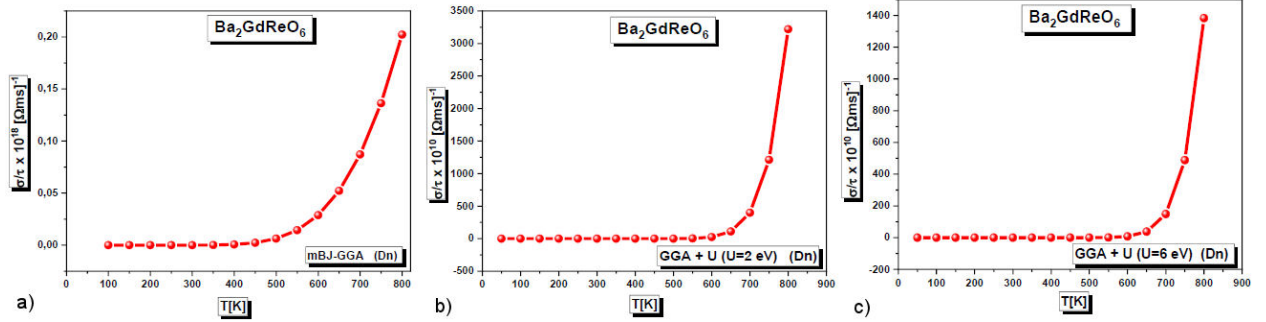


FIGURE 7. Variation of the electrical conductivity per relaxation time ( $\sigma/\tau$ ) as a function of temperature for Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub>: a) using mBJ-GGA approximation, b) using GGA+U ( $U = 2$  eV) approximation and c) using GGA+U ( $U = 6$  eV) approximation.

ear with the increase in temperature up to a certain threshold (approximately up to  $T = 550$  K for the mBJ-GGA approximation and  $T = 650$  K for the two other GGA+U approximations with  $U = 2$  and 6 eV), it then increases sharply beyond of this temperature threshold, which reflects a semiconductor behavior of the material as predicted by the band structure and the TDOS, the charge carriers (here the electrons) acquire greater mobility as the temperature increases considerably. The maximum values of  $\sigma/\tau$  in the Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub> material are  $0.2 \times 10^{18} [\Omega\text{ms}]^{-1}$  (800 K),  $3.2 \times 10^{13} [\Omega\text{ms}]^{-1}$  (800 K) and  $1.3 \times 10^{13} [\Omega\text{ms}]^{-1}$  (800 K) for the approximations mBJ-GGA, GGA+U ( $U = 2$  eV) and GGA+U ( $U = 6$  eV) respectively.

We note that the approximation having the smallest gap (in this case the mBJ-GGA approximation having a gap of 2 eV), presents the greatest value of the electrical conductivity, this is due to the fact that, the higher the value of the gap is low, the greater is the concentration of the carriers, which implies a greater mobility of these carriers and consequently a greater electrical conductivity. These results indicate a very high electrical conductivity and consequently a very low resistivity of this material, which implies a transport of electrical charges at very low losses by Joule effect; this is undeniably a major advantage for being a good thermoelectric material. Thermal conductivity is an important parameter that contributes to the optimization of thermoelectric materials. A good thermal conductivity would tend to oppose the establishment of a thermal gradient, the heat would cross the material without encountering resistance, it would therefore be necessary to optimize a thermoelectric material, to reduce the thermal conductivity without degrading the electrical conductivity, given that the thermal conductivity in semiconductor materials comes from the contribution of electrons  $K_e$  and phonon such that where and are the electronic part (electrons and holes transporting heat) and the vibration part of the lattice (contribution of phonon) respectively, it is the contribution of the vibrations of the lattice which must be reduced and not the contribution due to the charge carriers (electrons and holes). Figure 8 shows the evolution of the electronic thermal conductivity by relaxation time  $k_e/\tau$  as a function of the temperature for the Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub> material according to the three aforementioned approximations, by these curves, the thermal conductivity for the material studied, increases with

the increase of the temperature. It should be noted that the plots of electrical and electronic thermal conductivity have a very similar appearance, in fact, these results are in agreement with the law of Wiedemann-Franz which states a proportionality between these two quantities as follows [55]:

$$K = \sigma LT, \quad (1)$$

where  $L$  is the Lorenz number;  $\sigma$  represents electrical conductivity while  $T$  is absolute temperature. The electronic thermal conductivity value is approximately  $9.35 \times 10^{-5} [\text{W/mKs}]$  at room temperature ( $T = 300$  K) for the mBJ-GGA approximation. The qualities of a thermoelectric material are measured by a dimensionless number, called figure of merit  $ZT$  given by the relation:

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

where  $T$  the absolute temperature,  $S$  the Seebeck coefficient,  $\sigma$  the electrical conductivity and  $K$  the thermal conductivity. In order to optimize the transport properties of a material, the figure of merit  $ZT$  must be as high as possible (close to or greater than unity), which implies that the Seebeck coefficient  $S$  and the electrical conductivity must be as large as possible while the thermal conductivity must be minimized without affecting the electronic transport of charges. Figure 9 shows the plot of the merit factor  $ZT$  as a function of the temperature  $T$ , by the evolution of these curves, the merit factor  $ZT$  decreases with the temperature, going from a maximum value of 0.99 (150 K) to a minimum value of 0.96 (800 K) for the mBJ-GGA approximation, with respect to the approximation GGA+U ( $U = 2$  eV), it goes from 0.99 (350 K) up to the value of 0.98 (800 K) while for the approximation GGA+U ( $U = 6$  eV), it decreases from 0.997 (400 K) to 0.993 (800 K). However, this decrease does not imply a significant degradation of the merit factor  $ZT$ , because it keeps very suitable values (close to unit) and therefore very interesting for thermoelectric applications. At room temperature (300 K) the value of figure of merit  $ZT$  is 0.991 for the mBJ-GGA approximation. Due to the fairly substantial value of the figure of merit  $ZT$ , the double perovskite material Ba<sub>2</sub>GdReO<sub>6</sub> has excellent predisposition in the thermoelectric field.

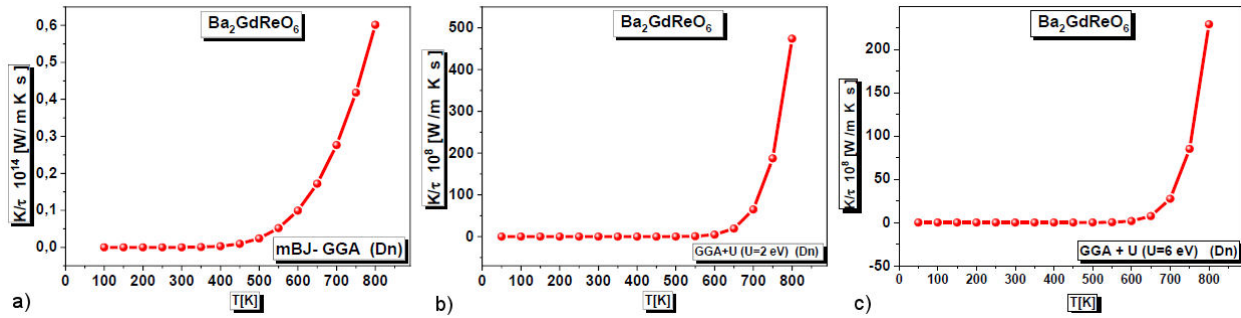


FIGURE 8. Variation of the electronic thermal conductivity per relaxation time ( $ke/\tau$ ) as a function of temperature for  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ : a) using mBJ-GGA approximation, b) using GGA+U ( $U = 2$  eV) approximation and c) using GGA+U ( $U = 6$  eV) approximation.

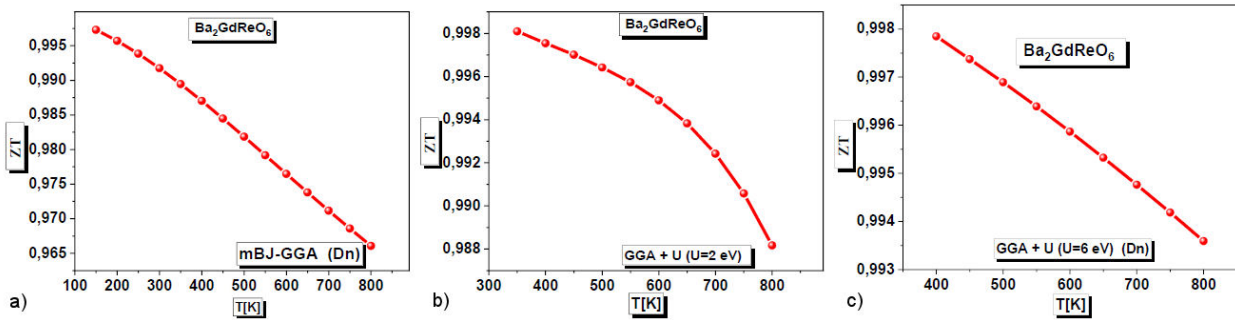


FIGURE 9. Variation of the figure of merit ( $ZT$ ) as a function of temperature for  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ : a) using mBJ-GGA approximation, b) using GGA+U ( $U = 2$  eV) approximation and c) using GGA+U ( $U = 6$  eV) approximation.

By introducing Hubbard's parameter in the GGA approximation ( $U = 2$  and  $6$  eV), apart from the representative curves of electrical and thermal conductivity by relaxation time, being all similar for the three approximations considered (mBJ-GGA, GGA+U ( $U = 2$  eV) and GGA+U ( $U = 6$  eV)), the notable differences come from the shape of the curves of the Seebeck coefficient and the merit factor, with regard to the Seebeck coefficient, it was affected compared to the mBJ-GGA approximation, because of the positive values acquired for  $U = 6$  eV. Moreover, the Seebeck coefficient and the merit factor under the GGA+U approximation ( $U = 2$  eV and  $6$  eV), are observable and quantifiable from a certain temperature threshold, in this case  $T = 350$  K for the two values of the parameter of Hubbard, which makes this material thermoelectrically efficient for mid-range and high temperatures, unlike the mBJ-GGA approximation, and where this material is thermoelectrically efficient for the entire temperature range, by favoring the GGA+U approach, which in my opinion is the most suitable for the study of this material. As no experimental study has been made on this material, it would be highly beneficial to do so to confirm these results.

#### 4. Conclusion

In summary, based on the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method, and advocating as exchange and correlation potentials the following three approaches: the Generalized Gradient Approximation (GGA),

the generalized gradient approximation with the Becke-Johnson modification modified by Trans-Blaha (TB-mBJ-GGA and the generalized gradient approximation with Hubbard parameter  $U$  (GGA+U), we performed extensive research to calculate and evaluate the structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of the rare-earth-based double perovskite compound  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$ . From the results obtained, we can deduce that this material is stable in its ferromagnetic phase, moreover, by the analysis of the electronic properties, it turns out that this compound is half-metallic in nature: metallic nature in spin up channel and semiconductor one in spin down channel with a direct gap equal to  $2.00$  eV,  $2.624$  eV and  $2.670$  eV for the GGA, GGA+U and TB-mBJ-GGA approximations respectively, and therefore presents an interest evident for spintronic applications. Moreover, this double perovskite compound, due to the substantial value of the merit factor (nearing unity for the three approximations) shows very interesting thermoelectric predispositions in the minority spin or spin down channel. Note this singularity in the approximation GGA+U ( $U = 2$  and  $6$  eV), and where the Seebeck coefficient and the merit factor are appreciable and quantifiable from a certain temperature threshold, in this case  $T = 350$  K, therefore, this material is an excellent thermoelectric  $TE$  material for medium and high temperatures. Our theoretical predictions of the structural, electronic and thermoelectric properties of the double perovskite  $\text{Ba}_2\text{GdReO}_6$  are awaiting confirmation and experimental verification.



1. D. Sarma, A new class of magnetic materials:  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  and related compounds. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **5** (2001) 261, [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(01\)00014-6](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00014-6)
2. K. I. Kobayashi *et al.*, Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, **395** (1998) 677, <https://doi.org/10.1038/27167>
3. K. I. Kobayashi *et al.*, Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ . *Phys. Rev. B* **59** (1999) 11159, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.11159>
4. G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, and A. Delin, Pseudo-half-metallicity in the double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$  from density-functional calculations. *Applied Physics Letters*, **86** (2005) 032513, <https://doi.org/10.1063/1.1855418>
5. W. E. Pickett, Spin-density-functional-based search for half-metallic antiferromagnets. *Physical review B* **57** (1998) 10613, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.10613>
6. E. Carvalho, E. Diniz, and C. Paschoal, Behavior of the elastic and mechanical properties of  $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$  compound under pressure changes. *Computational materials science*. **40** (2007) 417, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2007.01.020>
7. S. Kumar, *et al.*, Theoretical prediction of multiferroicity in double perovskite  $\text{Y}_2\text{NiMnO}_6$ . *Physical Review B* **82** (2010) 134429, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.134429>
8. M. Azuma *et al.*, Designed ferromagnetic, ferroelectric  $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ . *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) 8889, <https://doi.org/10.1021/ja0512576>
9. C. Meneghini *et al.*, Nature of "disorder" in the ordered double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . *Physical Review Letters* **103** (2009) 046403, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.046403>
10. S. Lv *et al.*, Magnetic and electronic structures of  $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$  from first-principles calculations. *Computational materials science* **49** (2010) 266, <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.64.326>
11. G. Sharma *et al.*, Magnetic entropy change and critical exponents in double perovskite  $\text{Y}_2\text{NiMnO}_6$ . *Journal of magnetism and magnetic materials* **368** (2014) 318, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.05.035>
12. V. Franco *et al.*, The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models. *Annual Review of Materials Research* **42** (2012) 305, <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100356>
13. I. Gorodea, M. Goanta, and M. Toma, Impact of A cation size of double perovskite  $\text{A}_2\text{AITaO}_6$  (A= Ca, Sr, Ba) on dielectric and catalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds* **632** (2015) 805, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.310>
14. H. Das, M. De Raychaudhury, and T. Saha-Dasgupta, Moderate to large magneto-optical signals in high T<sub>c</sub> double perovskites. *Applied Physics Letters* **92** (2008) 201912, <https://doi.org/10.1063/1.2936304>
15. S. Haid *et al.*, Optical properties of half-metallic ferrimagnetic double perovskite  $\text{Sr}_2\text{CaOsO}_6$  compound. *Solid State Communications* **322** (2020) 114052, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114052>
16. M. Houari *et al.*, Structural, electronic and optical properties of cubic fluoroelpasolite  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  by density functional theory. *Chinese Journal of Physics* **56** (2018) 1756, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.05.004>
17. A. Souidi *et al.*, First principle study of spintronic properties for double perovskites  $\text{Ba}_2\text{XMoO}_6$  with X= V, Cr and Mn. *Materials Science in Semiconductor Processing* **43** (2016) 196, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.12.017>
18. B. Djeltiv *et al.*, Elastic, magnetic and electronic properties of ferrimagnetic double perovskite  $\text{Sr}_2\text{MnWO}_6$  using GGA+U and mBJ-GGA. *Applied Physics A* **124** (2018) 1, <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2051-1>
19. S. Haid *et al.*, Magnetic, Optoelectronic, and Thermodynamic Properties of  $\text{Sr}_2\text{CrXO}_6$  (X= La and Y): Half-Metallic and Ferromagnetic Behavior. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **31** (2018) 3965, <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4643-6>
20. R. W. McKinney, Search for new thermoelectric materials with low Lorenz number. *Journal of Materials Chemistry A* **5** (2017) 17302-17311 <https://doi.org/10.1039/C7TA04332E>
21. K. M. Nicholson, S. G. Kang, and D. S. Sholl, First principles methods for elpasolite halide crystal structure prediction at finite temperatures. *Journal of alloys and compounds* **577** (2013) 463, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.032>
22. M. Falin *et al.*, Optical spectroscopy of  $\text{Yb}^{3+}$  in the  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  single crystal. *Journal of luminescence* **128** (2008) 1103, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.10.004>
23. S. Ananthakumar, J.R. Kumar, and S.M. Babu, Cesium lead halide ( $\text{CsPbX}_3$ , X= Cl, Br, I) perovskite quantum dots-synthesis, properties, and applications: a review of their present status. *Journal of Photonics for Energy* **6** (2016) 042001, <https://doi.org/10.1117/1.JPE.6.042001>
24. M. Roknuzzaman *et al.*, Electronic and optical properties of lead-free hybrid double perovskites for photovoltaic and optoelectronic applications. *Scientific reports* **9** (2019) 1, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37132-2>
25. X. Xu, Y. Zhong, and Z. Shao, Double perovskites in catalysis, electrocatalysis, and photo (electro) catalysis. *Trends in Chemistry* **1** (2019) 410, <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.05.006>
26. X. Du *et al.*, Insights on electronic structures, elastic features and optical properties of mixed-valence double perovskites  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{X}_6$  (X= F, Cl, Br, I). *Physics Letters A* **384** (2020) 126169, <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.126169>

27. E. Haque, and M. A. Hossain, Electronic, phonon transport and thermoelectric properties of Cs<sub>2</sub>InAgCl<sub>6</sub> from first-principles study. *Computational Condensed Matter* **19** (2019) e00374, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2019.e00374>
28. B. Bouadjemi *et al.*, Ab-initio investigation of optoelectronic properties for elpasolite Cs<sub>2</sub>NaVCl<sub>6</sub> using GGA+ U approach: band gap engineering. *Computational Condensed Matter* **26** (2021) e00531, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00531>
29. G. Liu *et al.*, Ultraviolet-Protective Transparent Photovoltaics Based on Lead-Free Double Perovskites. *Solar RRL* **4** (2020) 2000056, <https://doi.org/10.1002/solr.202000056>
30. N. Shahed *et al.*, Effect of oxygen deficiency on optical and magnetic properties of Ba<sub>2</sub>MMoO<sub>6</sub> (M= Cr, Mn, Fe): A first-principles study. *Computational Condensed Matter* **23** (2020) e00464, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00464>
31. M. Matougui *et al.*, A DFT study of new full Heusler compound Li<sub>2</sub>MgC Insights into the Structural, electronic and thermoelectric properties: A High Efficiency performance thermoelectric material. *Chemical Physics Letters* (2023) 140352, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140352>
32. F. Tran, and P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters* **102** (2009) 226401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.22640>
33. G. K. Madsen, and D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications* **175** (2006) 67, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>
34. M. Matougui *et al.*, Electronic structure, mechanical and thermoelectric properties of the full Heusler Ba<sub>2</sub>AgZ (Z= Bi, Sb) alloys: insights from DFT study. *Indian Journal of Physics* (2021) 1, <https://doi.org/10.1007/s12648-020-01943-9>
35. M. Houari *et al.*, Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Semiconductors K<sub>2</sub>GeSiX<sub>6</sub> (X=F, Cl, Br and I) Compounds: *Ab-Initio Investigation*. *SPIN* **11** (2021) 2150009, <https://doi.org/10.1142/S2010324721500090>
36. R. Bentata *et al.*, New p-type sp-based half-Heusler compounds LiBaX (X= Si, Ge) for spintronics and thermoelectricity via ab-initio calculations. *Journal of Computational Electronics* **20** (2021) 1072, <https://doi.org/10.1007/s10825-021-01702-x>
37. S. Haid *et al.*, Predictive study of the rare earth double perovskite Oxide Ba<sub>2</sub>ErReO<sub>6</sub> and the influence of the hubbard parameter U on its half-metallicity. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **34** (2021) 2893, <https://doi.org/10.1007/s10948-021-06011-9>
38. O. K. Andersen, and O. Jepsen, Explicit first-principles tight-binding theory. *Physical Review Letters*, **53** (1984) 2571, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.2571>
39. K. Mun Wong *et al.*, First-principles investigation of the size-dependent structural stability and electronic properties of O-vacancies at the ZnO polar and non-polar surfaces. *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 014304, <https://doi.org/10.1063/1.4772647>
40. K. Mun Wong *et al.*, Spatial distribution of neutral oxygen vacancies on ZnO nanowire surfaces: an investigation combining confocal microscopy and first principles calculations. *Journal of Applied Physics* **114** (2013) 034901, <https://doi.org/10.1063/1.4813517>
41. P. Blaha *et al.*, wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties **60** (2001) 1, [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00112-5)
42. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters* **77** (1996) 3865, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
43. T. Rezkallah *et al.*, Investigation of the electronic and magnetic properties of Mn doped ZnO using the FP-LAPW method. *Chinese journal of physics* **55** (2017) 1432, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2017.02.021>
44. A. Bouadi *et al.*, A new semiconducting full Heusler Li<sub>2</sub>BeX (X= Si, Ge and Sn): first-principles phonon and Boltzmann calculations. *Physica Scripta* **97** (2022) 105710, <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac925f>
45. F. D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **30** (1944) 244, <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.24>
46. S. Dimitrovska, S. Aleksavska and I. Kuzmanovski, Prediction of the unit cell edge length of cubic A<sub>2</sub>BBO<sub>6</sub> perovskites by multiple linear regression and artificial neural networks. *Central European Journal of Chemistry* **3** (2005) 198, <https://doi.org/10.2478/BF02476250>
47. R. Ullah *et al.*, Effect of cation exchange on structural, electronic, magnetic and transport properties of Ba<sub>2</sub>MReO<sub>6</sub> (M= In, Gd). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **546** (2022) 168816, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168816>
48. S. A. Sofi, and D. C. Gupta, Robustness in ferromagnetic phase stability, half-metallic behavior and transport properties of cobalt-based full-Heuslers compounds: A first principles approach. *International Journal of Quantum Chemistry* **121** (2021) e26538, <https://doi.org/10.1002/qua.26538>
49. P. K. Kamlesh *et al.*, Investigation of inherent properties of XScZ (X= Li, Na, K; Z= C, Si, Ge) half-Heusler compounds: appropriate for photovoltaic and thermoelectric applications. *Physica B: Condensed Matter* **615** (2021) 412536, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412536>
50. S. Haid *et al.*, Thermoelectric, structural, optoelectronic and magnetic properties of double perovskite Sr<sub>2</sub>CrTaO<sub>6</sub>: first principle study. *Materials Science and Engineering: B* **245** (2019) 68, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.05.013>
51. B. Bouadjemi *et al.*, High spin polarization and thermoelectric efficiency of half-metallic ferromagnetic CrYSn (Y= Ca, Sr) of half-Heusler compounds. *in Spin* (2020) 2050010, <https://doi.org/10.1142/S2010324720500101>

52. M. Matougui *et al.*, Rattling Heusler semiconductors' thermoelectric properties: First-principles prediction. *Chinese journal of physics* <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.11.015>
53. M. Houari *et al.*, Semi 3 (A = K, Rb and Cs, X = F, Cl and Br), first principles calculations, *Indian Journal of Physics* **94** (2020) 455, <https://doi.org/10.1007/s12648-019-01480-0>
54. A. Roy *et al.*, Single crystalline ultrathin gold nanowires: Promising nanoscale interconnects. *AIP Advances* **3** (2013) 032131, <https://doi.org/10.1063/1.4796188>.
55. A. Bejan, and A. D. Kraus, Heat transfer handbook1. John Wiley Sons (2013).