

N° D'ORDRE

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.



UNIVERSITE DJILLALI LIABES

FACULTE DES SCIENCES EXACTES SIDI BEL ABBES



BP 89 SBA 22000 - ALGERIE

TEL/ FAX 048 -77-66- 20

Thèse de Doctorat

Domaine: SM

Filière: Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Présentée Par

Mlle BLAHA Lamia Farah

Intitulé

Etude Ab-Initio Des Propriétés Structurales, Electroniques, Elastiques Et Thermoélectriques Des Matériaux Magnétiques : Cas Du Composé Sr_2TiCoO_6

Soutenue le : // // / 2021 devant le Jury:

Président du Jury	KHACHAI Houari	Pr. Université de Sidi Bel Abbes
Directeur de Thèse	ROZALE Habib	Pr. Université de Sidi Bel Abbes
Examinatrice	RIANE Houaria	Dr. Université de Mascara
Examinatrice	BOUKABRINE Fouzia	Dr. Université de Sidi Bel Abbes

Année Universitaire 2020 - 2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Remerciements

Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce Travail a été réalisé au sein du laboratoire de la matière condensée et du développement durable (LMCDD), Département des matériaux et développement durable, Faculté des Sciences exactes, Université DJILLALI LIABES.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers mon directeur de thèse Monsieur ROZALE Habib Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, je le remercie de nous avoir fait profiter de ses compétences durant ces quatre années de thèse, ainsi que pour son suivi permanent et ses conseils judicieux

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur KHACHAI Houari Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes pour l'honneur qu'il m'a accordé en acceptant de présider le jury.

Mes ardents remerciements s'adressent aussi au Docteur RIANE Houaria et Docteur BOUKABRINE Fouzia de m'avoir fait l'honneur d'être les examinatrices de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents, qui m'ont certainement donné le goût de la connaissance, qui m'ont approuvé dans mes choix, pour leur écoute et pour le soutien qu'ils m'ont apporté au quotidien.

Dédicace

Dédicace

Je dédie cette thèse à toutes les personnes qui me sont chers

Résumé

En utilisant un calcul *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k., la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) a été utilisée pour étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermoélectriques de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ avec l'approximation de gradient généralisée (GGA) et mBJ+GGA. Les résultats que nous avons obtenus ont montré que le composé $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$, est stable dans la phase ferromagnétique (FM) Pour les propriétés électroniques nos résultats indiquent que le composé étudié possède un caractère demi-métallique avec une polarisation de spin $P=100\%$ au niveau de Fermi et un gap d'énergie indirect. Pour les propriétés magnétiques le moment magnétique total a été principalement dû au moment magnétique du métal de transition Co. Les propriétés élastiques nous ont permis de démontrer la stabilité mécanique du composé étudié. Les propriétés thermoélectriques nous ont montré que ce dernier peut être utilisé comme source d'énergie à basses et à hautes température avec un rendement très élevé.

Mots Clés : théorie de la fonctionnelle de la densité, oxide double perovskite, demi-métallique, Ferromagnétique, Propriétés élastiques et mécaniques, Propriétés thermoélectriques.

Abstract

Using first-principle calculations within the framework of density functional theory (DFT) as implemented in the Wien2k code, the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method have been performed to investigate structural, elastic, mechanical, magneto-electronic, and thermoelectric properties of the double perovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ within both the generalized gradient approximation (GGA). and mBJ+GGA The obtained results showed that $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ is stable in the ferromagnetic phase (FM). Electronic properties indicate that this compound has a Half-metallic character with a spin polarization $P = 100\%$ at the Fermi level and an indirect gap. For magnetic properties the total magnetic moment was mainly due to the magnetic moment of the transition metal Co. The elastic properties demonstrate the mechanical stability of the compound studied. Thermoelectric properties showed that the studied double perovskite can be used as a low and high temperature energy source with a very high efficiency.

Keywords: Density functional theory; double perovskite oxide; half-metallic; ferromagnetic; elastic and mechanical properties; thermoelectric properties.

ملخص

باستعمال حسابات *ab initio* في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المزودة في برنامج Wien2k، تم إجراء طريقة الموجة المستوية الخطية الكاملة (FP-LAPW) للتحقيق في الخصائص الكيكلية، المرنة، الإلكترونية، المغناطيسية و الحرارية للمركب Sr_2TiCoO_6 باستخدام التقريبين (GGA) و (GGA-mBJ). أظهرت النتائج التي حصلنا عليها أن المركب Sr_2TiCoO_6 مستقر في الطور الكهرومغناطيسي فيرومانيتيك. بالنسبة للخصائص الإلكترونية، تشير نتائجنا إلى أن هذا المركب المدروس له طابع شبه معدني مع استقطاب سبين $P=100\%$ عند مستوى فيرمي و فجوة طاقة غير مباشرة. أما بالنسبة للخصائص المغناطيسية لهذا المركب، فإن العزم المغناطيسي الكلي يرجع بشكل أساسي إلى العزم المغناطيسي للمعدن الإنتقالي الكوبالت. و فيما يتعلق بالخواص سمحت لنا خصائص مرونة بتوضيح الثبات الميكانيكي للمركب الذي تمت دراسته. و قد أظهرت لنا الخصائص الحرارية أن المركب يمكن استخدامه كمصدر طاقة منخفض و عالي الحرارة بكفاءة عالية للغاية|

الكلمات الرئيسية . نظرية الكثافة الوظيفية. أكسيد بيروفسكايت مزدوج. شبه معدني. خصائص مرنة وميكانيكية.
الخصائص الكهروحرارية

Sommaire

« ... Sommaire ... »

Introduction	1
Bibliographie	4

CHAPITRE I : Principes fondamentaux et état de l'art

1.1 Structure des composés pérovskites	6
1.2 Conditions de stabilité d'une structure pérovskite	7
1.2.1 Facteur de tolérance « t »	7
1.2.2 Ionicité des liaisons	8
1.2.3 Coordination en fonction du rayon ionique	8
1.2.4. Le rapport V_A / V_B	9
1.3 Distorsions de la structure idéale	9
1.3.1 L'inclinaison des octaèdres “ classification de Glazer ”	9
1.3.2 Distorsions d'origines électroniques	11
1.3.2.a : La dégénérescence des orbitales d :	11
1.3.2.b. Effet Jahn-Teller	12
I.4. Des Pérovskites simples aux doubles Pérovskites	14
I.4.1. Stabilité de la structure Pérovskite double	15
I.4.1.a Facteur de tolérance	15
I.4.1.b Ionicité des liaisons cations-anions	15
1.4.2 L'intérêt des doubles pérovskites et leur domaine d'application	16
Bibliographie	17

CHAPITRE II : Aperçu sur le cadre théorique

II-1 Introduction	21
II-2 Équation de Schrödinger	21
II. 3. Mise en œuvre des approximations	22
II-3-1 l'approximation de Born–Oppenheimer	22
II-3-2 L'approche de Hartree	24
II-3-3 Approximation de Hatree-Fock	25
II-4 Fondement de la théorie de la densité fonctionnelle	26
II-4-1 Théorème de Hohenberg et Khon	26
II-4-2 les équations de Khon et Sham	28
II-4-3 résolution des équations de Khon et Sham	29
II-4-4 Fonctionnelle d'échange et de corrélation	31
I-4-4-1. Approximation de la densité locale (LDA)	31
I-4-4-2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	31
I-4-4-3. La fonctionnelle de Tran et Blaha	32
II-5 La méthode FP-LAPW	33
II-5-1 Introduction	33
II-5-2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	34
II-5-2-1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	34
II-5-2-2 Principe de la méthode LAPW	36
II-5-2-3 Les rôles des énergies de linéarisation E_l	38
II-5-3 Le concept de la méthode FP-LAPW	38
I-5-4 Programme de simulation Wien2K	40
Bibliographie	43

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III-1 Introduction	45
III.2 Détail de calcul	46
III.3 Propriétés structurales	48
III.4 Propriétés élastiques et mécaniques	52
III.5 Propriétés électroniques et magnétiques	60
III.5.1 Propriétés électroniques	60
III.5.1.1 Structures de bandes d'énergie	60
III.5.1.2 Densité d'états:	64
III.5.2 Propriétés magnétiques	66
III.6 Propriétés thermoélectriques	68
III.6.1 Introduction	68
III.6.2 la thermoélectricité	68
III.6.2.1 L'effet Seebeck	68
III.6.2.2 L'effet Peltier	69
III.6.2.3 L'effet Thomson	69
III.6.3 Résultats	69
III.6.3.1 Conductivité électrique	69
III.6.3.2 Conductivité thermique	70
III.6.3.3 Coefficient de Seebeck	71
III.6.3.4 Figure de Mérite	72
Bibliographie	74

LISTE DES FIGURES

FIGURE (I-1)	Maille élémentaire de la structure pérovskite	6
FIGURE (I-2)	(a) Octaèdres non pivotés ; (b) Octaèdres pivotés en phase; (c) Octaèdres pivotés en antiphase.	10
FIGURE (I-3)	Diagramme schématique indiquant les relations groupes à sous-groupes parmi les 15 groupes d'espace qui décrivent les rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions du 1er ordre de groupes à sous-groupes et les lignes continues représentent les transitions de phase d'ordre 2 [27].	11
FIGURE (I-4)	Levée de la dégénérescence des orbitales d sous l'influence d'un champ cristallin de symétrie : <i>a</i>) octaédrique et <i>b</i>) tétraédrique	12
FIGURE (I-5)	Levée de la dégénérescence des orbitales d avec l'Effet Jahn-Teller	13
FIGURE (I-6)	Représentation schématique d'une structure double pérovskite [(B)], dérivée d'une structure pérovskite [(A)]	14
FIGURE (II-1)	Mise en œuvre de l'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.	23
FIGURE (II-2)	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	30
FIGURE (II-3)	Potentiel «Muffin-Tin»	34
FIGURE (II-4)	Organigramme du code Wien2k	42
FIGURE(III.1)	Structure cristalline du composé double pérovskite Sr_2TiCoO_6	46
FIGURE(III.2)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé double pérovskite Sr_2TiCoO_6 dans les phases ferromagnétique (FM) and non-magnétique (NM)	49
FIGURE(III.3)	Schématisation des trois types de contraintes mécaniques dont les forces agissantes sont représentées par les flèches	52

	: (a) une contrainte monodimensionnelle (compression), (b) une contrainte selon toutes les directions (hydrostatique) et (c) une contrainte de cisaillement.	
FIGURE(III.4)	Première zone de Brillouin dans l'espace réciproque avec les points et les lignes de hautes symétries	61
FIGURE(III.5)	Position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant.	62
FIGURE(III.6)	Structures de bandes de spin majoritaire et minoritaire du composé double pérovskite Sr_2TiCoO_6 obtenues par les deux approximations : GGA-PBE et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA).	63
FIGURE(III.7)	Densités d'états totales (TDOS) et partielles (Partial DOS) du composé double pérovskite Sr_2TiCoO_6 , obtenues par l'approximation GGA-mBJ	66
FIGURE(III.8)	Évolution de la conductivité électrique en fonction de la température	70
FIGURE(III.9)	Évolution de la conductivité thermique en fonction de la température	71
FIGURE(III.10)	Évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température	72
FIGURE(III.11)	Évolution du facteur de mérite ZT en fonction de la température	73

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU (I-1)	Évolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance t	8
TABLEAU(III.1)	Paramètres structurales calculés à l'équilibre « Paramètre du réseau $a(\text{Å})$, volume de la maille, module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' et l'énergie minimale à l'équilibre E_0 (Ry) » du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ en employant l'approximation GGA.	50
TABLEAU(III.2)	Rayons ioniques des éléments composant notre matériau	50
TABLEAU(III.3)	Valeurs du facteur de tolérance (τ) ainsi que la susceptibilité (\bar{X}) du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$	51
TABLEAU(III.4)	Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa) et le module de compression B (en GPa), du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$	55
TABLEAU(III.5)	module de compressibilité B (GPa), paramètre anisotrope A, module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson (ν) et le rapport B/G pour $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$.	57
TABLEAU(III.6)	Les énergies des bandes interdites (gap) et leurs natures en eV.	60
TABLEAU(III.7)	Moments Magnétiques Partiels, Totaux et Interstitiels du matériau $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$, obtenus par les deux approximations : GGA-PBE et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA).	66

Introduction générale

1. Contexte général :

Une énergie renouvelable est une énergie provenant de sources que la nature renouvelle en permanence. Ces énergies sont dites « propres » ou « vertes » car leur exploitation engendre très peu de déchets et d'émissions polluantes, contrairement aux énergies fossiles.

Face au nucléaire, au pétrole, au gaz et au charbon, les énergies renouvelables (EnR) apportent des réponses durables quant aux préoccupations relatives à la sécurité, la santé, l'environnement et l'économie. Sources inépuisables, faibles émettrices de gaz à effet de serre et abordables, les énergies renouvelables représentent assurément l'avenir. Le "World Wide Fund For Nature" WWF porte la vision d'un monde alimenté par 100% d'énergies renouvelables d'ici 2050. L'enjeu est crucial : si nous n'accomplissons pas cette transition, notre planète n'évitera pas les impacts du changement climatique. [1]

Dans ce sens, il est nécessaire d'accélérer le « *développement des énergies renouvelables dans les secteurs de la chaleur, de l'électricité et des transports* ». [2]

Parmi ces différentes sources d'énergie, la thermoélectricité s'affirme actuellement comme une source d'énergie alternative prometteuse pour le futur, les matériaux thermoélectriques ayant en effet la particularité de convertir directement un flux de chaleur en énergie électrique (effet Seebeck) et inversement un courant électrique en flux thermique (effet Peltier). L'utilisation de la thermoélectricité semble particulièrement judicieuse en «offrant l'opportunité» de recycler l'énergie perdue sous forme de chaleur (notamment produite par l'industrie ou les transports routiers en particulier) en électricité. Ces dispositifs sont en outre particulièrement fiables, silencieux et ne génèrent pas de vibrations car leur fonctionnement ne requiert aucune pièce mobile [3]. Par conséquent, la recherche sur l'amélioration de l'efficacité des matériaux TE et réduire leur coût est essentielle[4](18).

Récemment, les matériaux double pérovskite à base d'oxydes ont été proposés pour les applications thermoélectriques (TE) en raison de leur nature écologique, leur stabilité à haute température, meilleure résistance à l'oxydation et coût de traitement inférieur par rapport aux chalcogénures et les intermétalliques conventionnels. [5]. Ils comprennent également les phénomènes suivants[6] (: phénomènes de magnétorésistance colossale (CMR) [7, 8], piézoélectricité, supraconductivité [9], ferromagnétisme demi-métallique (DM-FM) [10, 11] avec une forte polarisation de spin au niveau de Fermi, températures de Curie (TC) au-dessus de la température ambiante [10, 12] , magnéto-transport [13] et les propriétés optiques [14]. Les caractéristiques ci-dessus sont requises pour des applications en spintronique [15-17], des dispositifs magnéto-optiques [18, 19] et dans le domaine de l'optoélectronique [20,

21]. La formule générale des doubles pérovskites est $A_2BB'X_6$, où A est généralement un métal alcalino-terreux ou de terre rare, B et B' sont des métaux de transition différents et X = oxygène ou halogène [22.23].

Saxena et al. [17] ont rapporté la synthèse et les propriétés thermoélectriques des doubles pérovskites Sr_2TiCoO_6 et Sr_2TiMoO_6 expérimentalement. Ils ont également confirmé la structure cubique (groupe d'espace Fm-3m (225)) de ces céramiques avec un paramètre de réseau de 7,35 Å. En outre, Acharya et al. [16] ont évalué les doubles pérovskites Sr_2TiCoO_6 modifiés par substitution aliovalente de Bi^{+3} dans le site Sr pour des applications thermoélectriques à haute température. Sudha et al. ont également étudié l'effet du dopage au calcium sur la structure et les propriétés thermoélectriques des pérovskites doubles Sr_2TiCoO_6 (STC). Il a été démontré qu'il possédait une structure cristalline cubique avec un groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ comme confirmé par le raffinement de Rietveld des données XRD avec un paramètre de réseau d'environ 7,35 Å [18].

Les techniques de modélisation numérique ont évolué rapidement au cours des dernières décennies en raison de l'accroissement vélocité et poursuis de l'outil informatique. Ces techniques combinent des calculs de différents types qui couvrent des différentes échelles allant de l'échelle des dimensions atomiques à l'échelle macroscopique de la matière. Aujourd'hui, l'étude des différentes propriétés des matériaux solides comme : la stabilité, les propriétés électriques, les propriétés magnétiques, les propriétés optiques et les propriétés mécaniques, est devenue possible à l'aide de l'exécution des traitements basés sur la mécanique quantique de la physique. Notamment, les simulations quantiques de premiers principes « *ab-initio* » utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées qui permettent de déterminer avec précision une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience.

2. Objectif de la thèse :

L'objectif principal du travail de recherche de cette thèse de doctorat, est l'étude de la modélisation et la simulation en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2k [33], et où le potentiel d'échange-corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisée PBE-GGA et GGA plus le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA) et ce pour aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques du matériau oxyde double pérovskites de structure stœchiométrique $A_2BB'O_6$ ceci d'une part et d'autre part nous simulons les propriétés de transport de ce matériau en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann. Néanmoins, à notre connaissance, aucune

étude détaillée sur le composé double pérovskite cubiques $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ récemment synthétisés n'a été trouvé dans la littérature en utilisant des calculs ab-initio.

3. Structure de la thèse

La démarche que nous proposons pour atteindre les objectifs fixés dans cette thèse s'articule en trois grandes parties, réparties en plusieurs chapitres. La première partie présente les concepts fondamentaux à appréhender pour une meilleure compréhension des notions abordées et des phénomènes traités dans le travail actuel. La deuxième partie se focalise essentiellement sur les approches d'analyse théorique de modélisation et de simulation du système étudié. Enfin, la dernière partie répond exactement à la problématique de cette thèse en présentant les résultats de nos travaux de recherche et les discussions qui s'y accompagnent.

Cette recherche a été menée pour étudier les propriétés structurales, magnéto-électroniques et élastiques de $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ dans sa structure cubique à partir des calculs de premiers principes DFT, qui sont suivis par les propriétés de transport en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann.

Références Bibliographiques :

- [1] : <https://www.wwf.fr/champs-daction/climat-energie/transition-energetique/ENR>
- [2] : <https://www.batiweb.com/actualites/developpement-durable/lutte-contre-le-rechauffement-climatique-les-energies-renouvelables-a-la-rescousse-2018-10-08-33399>
- [3] : M. Zoui “Etude expérimentale d’un module thermoélectrique avec réalisation d’une application à effet Peltier ” (mémoire de master). Université Africaine Ahmed draya- Adrar , (2017).
- [4] : Yadav, G. G., Susoreny, J. A., Zhang, G., Yang, H., & Wu, Y. (2011). Nanostructure-based thermoelectric conversion: an insight into the feasibility and sustainability for large-scale deployment. *Nanoscale*, 3(9), 3555.
- [5] : Maiti, T., Saxena, M., & Roy, P. (2018). Double perovskite (Sr₂B'B''O₆) oxides for high-temperature thermoelectric power generation—A review. *Journal of Materials Research*, 1–19.
- [6] : A. Djefal “ Structure électronique des matériaux ferromagnétiques de type pérovskite double: Étude par la technique DFT+U ” (thèse de doctorat). UNIVERSITE DJILLALI LIABES école doctorale : laboratoire (LMSSM), (2018).
- [7] : Pickett, W. E., & Singh, D. J. (1996). *Electronic structure and half-metallic transport in the La_{1-x}CaxMnO₃ system*. *Physical Review B*, 53(3), 1146–1160.
- [8] : Youn, S. J., & Min, B. I. (1997). *Effects of doping and magnetic field on the half-metallic electronic structures of La_{1-x}BaxMnO₃*. *Physical Review B*, 56(19), 12046–12049.
- [9] : Kuzmanovski, I., Dimitrovska-Lazova, S., & Aleksovska, S. (2007). *Classification of perovskites with supervised self-organizing maps*. *Analytica Chimica Acta*, 595(1-2), 182–189.
- [10] : Kobayashi, K.-I., Kimura, T., Sawada, H., Terakura, K., & Tokura, Y. (1998). *Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure*. *Nature*, 395(6703), 677–680.
- [11] : Maignan, A., Raveau, B., Martin, C., & Hervieu, M. (1999). Large Intragrain Magnetoresistance above Room Temperature in the Double Perovskite Ba₂FeMoO₆. *Journal of Solid State Chemistry*, 144(1), 224–227.
- [12] : Mott, N. (1990). *On metal-insulator transitions*. *Journal of Solid State Chemistry*, 88(1), 5–7.

- [13] : Wang, X., Sui, Y., Cheng, J., Qian, Z., Miao, J., Liu, Z., ... Ong, C. K. (2006). *Magnetic and magneto-transport properties of double perovskite Sr₂FeMoO₆ with Co doping*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(2), 026215.
- [14] : Dutta, A., & Sinha, T. P. (2010). *First principles study of electronic structure and optical properties of double perovskite Ba₂(InM)O₆ [, Ta]*. *Solid State Communications*, 150(27-28), 1173–1177.
- [15] : Jeng, H.-T., & Guo, G. Y. (2003). *First-principles investigations of orbital magnetic moments and electronic structures of the double perovskites Sr₂FeMoO₆, Sr₂FeReO₆, and Sr₂CrWO₆*. *Physical Review B*, 67(9).
- [16] : Gray, B., Lee, H. N., Liu, J., Chakhalian, J., & Freeland, J. W. (2010). *Local electronic and magnetic studies of an artificial La₂FeCrO₆ double perovskite*. *Applied Physics Letters*, 97(1), 013105.
- [17] : Bonilla, C. M., Landínez Téllez, D. A., Arbey Rodríguez, J., Vera López, E., & Roa-Rojas, J. (2007). *Half-metallic behavior and electronic structure of Sr₂CrMoO₆ magnetic system*. *Physica B: Condensed Matter*, 398(2), 208–211.
- [18] : Vidya, R., Ravindran, P., Kjekshus, A., & Fjellvåg, H. (2004). *Huge magneto-optical effects in half-metallic double perovskites*. *Physical Review B*, 70(18).
- [19] : Das, H., De Raychaudhury, M., & Saha-Dasgupta, T. (2008). *Moderate to large magneto-optical signals in high T_c double perovskites*. *Applied Physics Letters*, 92(20), 201912.
- [20] : Docampo, P., & Bein, T. (2016). *A Long-Term View on Perovskite Optoelectronics*. *Accounts of Chemical Research*, 49(2), 339–346.
- [21] : Slavney, A. H., Hu, T., Lindenberg, A. M., & Karunadasa, H. I. (2016). *A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications*. *Journal of the American Chemical Society*, 138(7), 2138–2141.
- [22] : Zhang, Q., Xu, Z. F., Liang, J., Pei, J., & Sun, H. B. (2014). *Structural and magnetic properties of Sr₂FeMoO₆ film prepared by electrophoresis technique*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 354, 231–234.
- [23] : Huo, G., Ren, X., Qian, L., Zhang, N., Liu, S., & Yan, X. (2013). *The disorder is induced by S doping at O-sites in double perovskite Sr₂FeMoO₆ compound*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 343, 119–125.

Chapitre I :
Principes fondamentaux
et état de l'art

I.1 Structure des composés pérovskites

Au cours des 50 dernières années, la structure très particulière des pérovskites a montré une grande utilité dans des domaines variés de la physique du solide et de la science des matériaux. Les composés pérovskites possèdent, en effet, des propriétés physico-chimiques remarquables, permettant leur intégration dans de nombreux dispositifs.[1]

Comme l'illustre la Figure I-1, la structure pérovskite simple idéale ABO_3 est définie par une maille élémentaire cubique décrite dans le groupe d'espace $pm\bar{3}m$ (#221), avec un paramètre de maille de l'ordre de 3.9 \AA (7.37 Bohr) dans lequel :

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

Les coordonnées de A, B et X sont : A (0.0,0), B (0.5, 0.5, 0.5) et X1(0.5, 0, 0), X2 (0, 0.5, 0) et X3 (0, 0, 0.5).

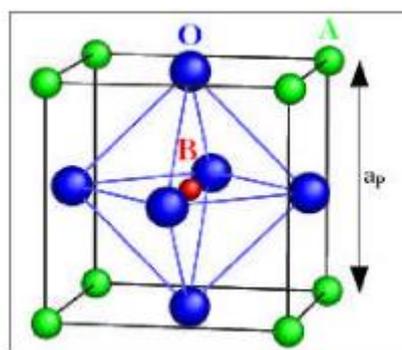


Fig. I-1. Maille élémentaire de la structure pérovskite

I.2 Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

La structure pérovskite cubique de symétrie dans le cas idéal est déformée et présente des déformations qui peuvent avoir un effet sur les propriétés physiques. Si on évalue les mécanismes responsables de ces déformations, On trouve:

- Déformations des octaèdres (BO_6).
- Déplacements des cations (B) dans les octaèdres.
- Inclinaison des octaèdres.

Les deux premiers sont la conséquence des instabilités électroniques telle que la distorsion de Jahn-Teller pour laquelle la déformation de la structure peut être due à la compression des octaèdres BO_6 [3].

Le troisième peut être réalisé par inclinaison (*tilting* en anglais) des octaèdres BO_6 reliés par le sommet. Ce type de distorsion est observée lorsque le noyau du cation A est faible [4]. C'est pour cela que la stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs : Le facteur de tolérance « t », et le facteur d'ionicité des liaisons anions-cations.

I.2.1 Facteur de tolérance « t »

La variété de choix des atomes sur les sites A et B nous permet de réaliser de nombreuses combinaisons mais il faut signaler que ce ne sont pas toutes ces combinaisons qui sont favorables à la structure pérovskite. Dans la structure pérovskite idéale, où les atomes se touchent, la distance B-X est égale à $a/2$ alors que la distance A-X est $a/\sqrt{2}$ (a est le paramètre de la cellule unitaire cubique) et la relation suivante entre les rayons ioniques est la suivante:

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

L'égalité (I.1) n'est pas exactement respectée pour tous les composés ABX_3 . Le facteur de tolérance " t ", introduit par V.M. GOLDSCHMIDT[5], mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes et permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure pérovskite en fonction des longueurs des liaisons : d_{A-X} (entre A et X) et d_{B-X} (entre B et X) :

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

Où : r_A , r_B et r_X sont les rayons ioniques constitutifs.

Chapitre I : Principes fondamentaux et état de l'art

Cela s'applique à température ambiante et aux rayons ioniques empiriques [6]. Les rayons ioniques utilisés dans le calcul de la valeur de « t », sont déterminés empiriquement et donnés dans les tables de **Shanon** et **Prewitt** [7]. En fonction de la valeur de t, les changements structuraux de la structure prototype cubique peuvent être observés. La structure cubique des pérovskites est respectée pour des valeurs de « t » au voisinage de 1. Cette structure se déforme quand la valeur de ce facteur s'éloigne de 1. Le matériau sera stable dans la structure pérovskite, tant que cette valeur est comprise dans l'intervalle tel que : $0.75 < t < 1.06$ [8]. Le tableau I-1, illustre les différentes structures possibles du cristal, selon la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt.

t < 0.75	0.75 < t < 1.06			t > 1.06
	Pérovskite			
ilménite	0.75<t<0.90	0.90<t<0.95	0.95<t<1.06	hexagonal
	Distorsion orthorhombique	Distorsion rhomboédrique	cubique	

Tableau I-1: Évolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance t.

I.2.2 Ionicté des liaisons

L'ionicité de la liaison anion-cation définit également la stabilité de la structure perovskite ABX_3 thermiquement, où le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit en fonction de la différence d'électronégativités données par l'échelle de *Pauling* [9] comme indiqué ci-dessous:

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

Avec χ_{A-X} et χ_{B-X} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et X associés. Plus la valeur de $\bar{\chi}$ est élevée, plus le composé est thermiquement stable.

I.2.3 Coordination en fonction du rayon ionique

La stabilité de la structure pérovskite peut être également exprimée en termes de coordination des cations A et B. Par conséquent, le cation B doit avoir un rayon ionique supérieur à 0.51 Å pour pouvoir garder la coordination 6 et le rayon ionique de A doit être supérieur à 0.9 Å [10] pour une coordination de 12.

I.2.4. Le rapport V_A / V_B

Le rapport V_A / V_B est une grandeur importante permettant de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite, plus il est petit, plus la distorsion de la structure est grande. La valeur de ce rapport est égale à 5 [11], comme par exemple le cas du SrTiO_3 dont la structure est très proche de la structure idéale avec $a = 3.905 \text{ \AA}$, $t = 1.009$ et $\frac{V_A}{V_B} = 4.9998$ [12]

I.3 Distorsions de la structure idéale

Si des paramètres externes tels que la température et la pression sont modifiés, il est possible d'observer des transitions structurales de différentes structures dans la plupart des pérovskites.

La plus part des oxydes pérovskites ne sont pas cubiques à température ambiante, on définit des structures distordues obtenues en supprimant un ou plusieurs éléments de symétrie du groupe d'espace $pm\bar{3}m$ [13,14], Cette suppression est due :

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

I.3.1 L'inclinaison des octaèdres “ classification de Glazer ”

Glazer a mis en évidence 23 modes possibles de rotation en 1972 [26] une classification regroupant les différents tilts d'octaèdres possibles. Il a ainsi dénombré 23 systèmes de rotations. Pour les identifier, il a mis en place une notation symbolique spécifique dans laquelle les trois directions principales de la maille prototype cubique sont les axes de rotation. Les lettres a, b et c sont associées respectivement aux rotations autour de ces axes. Dans le cas d'une rotation d'amplitude égale suivant plusieurs axes, la lettre est répétée : par exemple, on notera aaa un système où toutes les rotations sont identiques. Un exposant est affecté à chaque lettre, décrivant ainsi l'alternance des rotations d'une couche d'octaèdres à la suivante. Un "0" est utilisé lorsqu'il n'y a pas de rotation suivant l'axe considéré, un "+" lorsque les octaèdres pivotent en phase (c'est-à-dire que les octaèdres des couches n et n+1 ont le même

sens de rotation) et un "-" lorsque les octaèdres pivotent en antiphase (c'est-à-dire que le sens de rotation des couches n et n+1 est différent). (Figure 3)

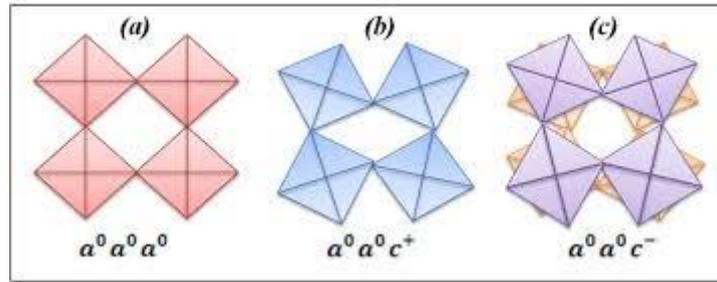


Fig. I-2. (a) Octaèdres non pivotés ; (b) Octaèdres pivotés en phase; (c) Octaèdres pivotés en antiphase.

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

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

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

Récemment, le nombre de rotations possibles des octaèdres a été réduit à 15 par Howard et Stokes [27]. Ils ont établi des relations de groupes à sous-groupes existant entre eux et ont corrélié le groupe d'espace à son système de rotation convenable. Cette corrélation est représentée dans la figure **Fig. I-3**.

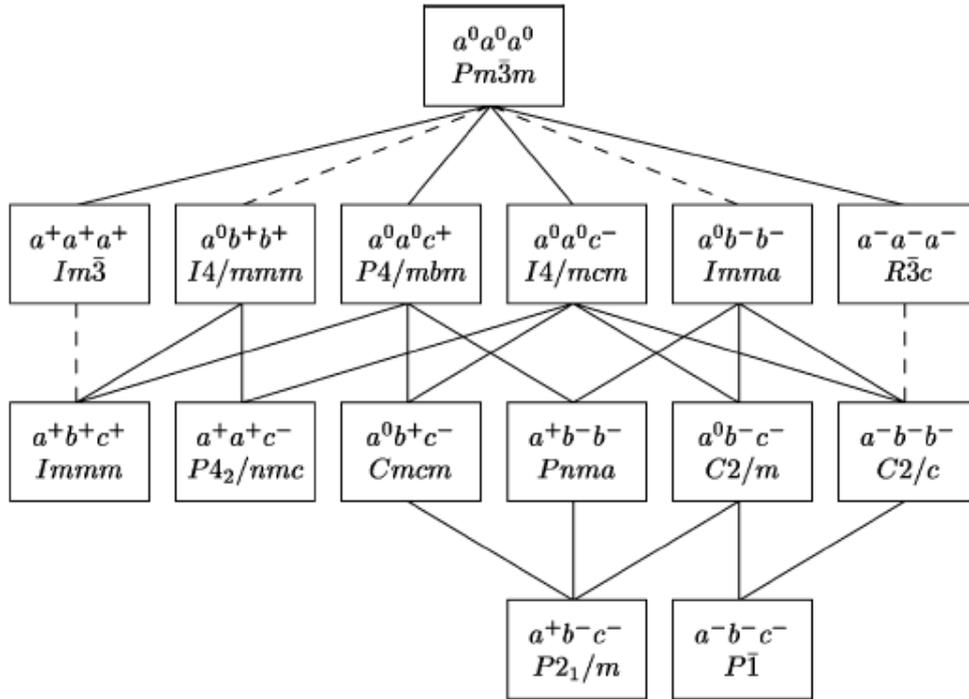


Fig. I-3. : Diagramme schématisant les relations groupes à sous-groupes parmi les 15 groupes d'espace qui décrivent les rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés indiquent les transitions du 1er ordre de groupes à sous-groupes et les lignes continues représentent les transitions de phase d'ordre 2 [27].

I.3.2 Distorsions d'origines électroniques :

I.3.2.a : La dégénérescence des orbitales d :

Dans les années trente, les physiciens Hans Bethe et John Hasbrouck van Vleck ont proposé un modèle qui décrit la distribution électronique dans les sous-couches d ou f de l'atome (ou ion) ; c'est la théorie du champ cristallin (« CFT » Crystal Field Theory en anglais), cette théorie est hybride et emprunte à la théorie classique de l'électrostatique ainsi qu'à la théorie quantique. Le principe de ce modèle est basé sur une interaction purement électrostatique pour décrire la distribution électronique dans les orbitales d ou f de l'atome (ou ion) central dans des entourages de diverses symétries. L'objet de cette théorie est de décrire la configuration électronique, ou structure électronique, d'un complexe en la limitant aux seuls électrons présents dans les orbitales d. Les sous-couches de l'orbitales d sont notées d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 ,

Chapitre I : Principes fondamentaux et état de l'art

en référence aux axes x, y, z , ou $d_{-2}d_{-1}d_0d_1$ et d_2 en référence au nombre quantique magnétique m_l ($m_l = -2, -1, 0, 1, 2$). Les orbitales d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} constituent le niveau t_{2g} (C'est-à-dire 3 fois dégénéré) et les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 forment le niveau e_g (C'est-à-dire 2 fois dégénéré). Cette levée de dégénérescence des orbitales d dépend de la géométrie de l'ion dans le complexe (Figure III.6). Dans les composées pérovskites les cations B sont situés au centre des octaèdres d'oxygènes, dans ce cas, ces cations sont affectés par un champ cristallin de symétrie octaédrique. Tandis que les composées double pérovskites, les cations B et B' se trouvent au centre des octaèdres d'oxygènes (Voir la figure I.4).

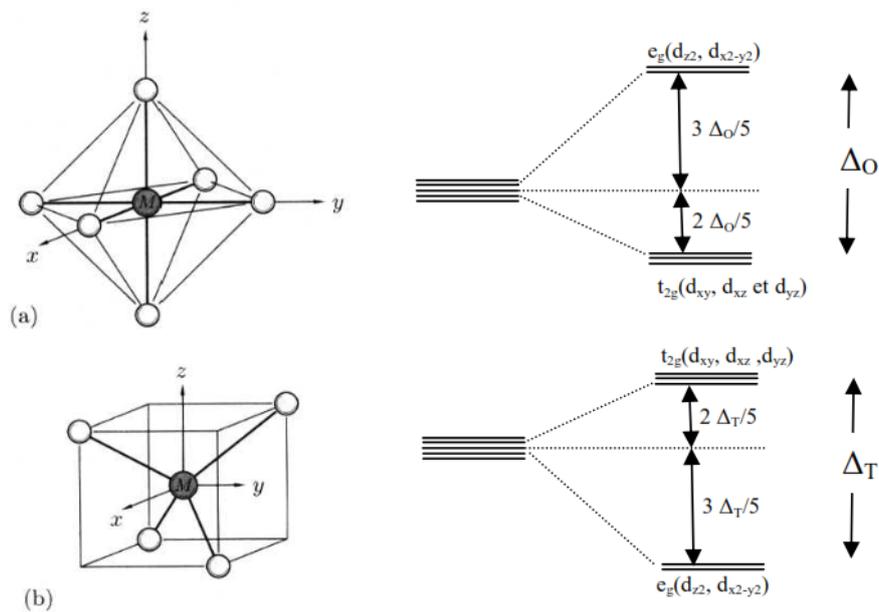


Fig. I-4. Levée de la dégénérescence des orbitales d sous l'influence d'un champ cristallin de symétrie : **a)** octaédrique et **b)** tétraédrique

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

I.3.2.b. Effet Jahn-Teller

L'effet Jahn-Teller, connu aussi en tant que « Distorsion Jahn-Teller », décrit la distorsion de la géométrie des molécules non linéaires dans certaines situations. Historiquement, cet effet a été proposé dans un théorème publié en 1937 par Hermann

Chapitre I : Principes fondamentaux et état de l'art

Arthur Jahn et Edward Teller [28], dans lequel ils démontrent que pour toute molécule non linéaire, les systèmes électroniques dégénérés sont instables et transitent vers des états de plus basse symétrie et de moindre énergie, ce qui fait les niveaux d'énergie subissent une deuxième levée de dégénérescence (**Fig. I-5**). Cet effet n'est présent que dans le cas de certaines configurations électroniques, en fonction du nombre d'électrons présents et de leur état de spin. Cet effet est principalement observable dans les complexes octaédriques et lorsqu'un nombre impair d'électrons occupe le niveau deg, Ceci entraîne une distorsion des octaèdres BO_6 , cette dernière est principalement de deux types :

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

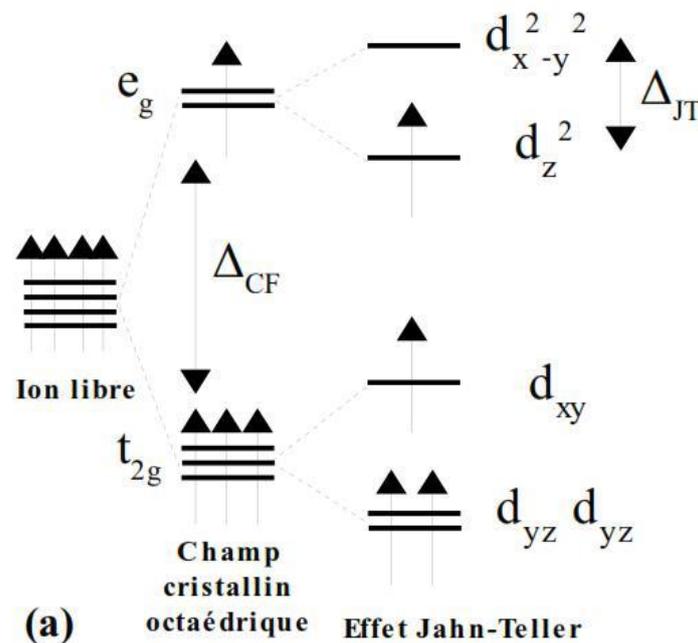


Fig. I-5. Levée de la dégénérescence des orbitales d avec l'Effet Jahn-Teller

I.4. Des Pérovskites simples aux doubles Pérovskites

Les doubles pérovskites présentent d'intéressantes propriétés magnétiques, électroniques, optiques et thermodynamiques, notamment les doubles pérovskites de type demi-métal étudiées dans notre thèse. En effet elles possèdent une structure cristalline similaire à celle des pérovskites simples, mais ont une composition chimique selon la formule $A_2BB'O_6$. Par conséquent, la cellule unitaire est le double de celle du Pérovskite simple. Cette structure est composée de deux matériaux ayant des structures pérovskites de type ABO_3 et $AB'O_3$. La figure.I.6 montre la structure double pérovskite ordonné $A_2BB'O_6$ où chaque atome du cation B ou B' est entouré d'un octaèdre d'oxygène, et chaque atome B est entouré de six atomes B' et vice versa. En cas de différence de taille ou de valence significative entre les ions B et B', ils occupent alors un site cristallographique alternatif. L'atome de type B n'a que des voisins B' et inversement, les octaèdres BO_6 et $B'O_6$ sont donc disposés en deux sous-réseaux entrelacés. D'autres arrangements pour les double perovskites sont également possibles, tels que : $AA'B_2O_6$ ou $AA'BB'O_6$. [29]

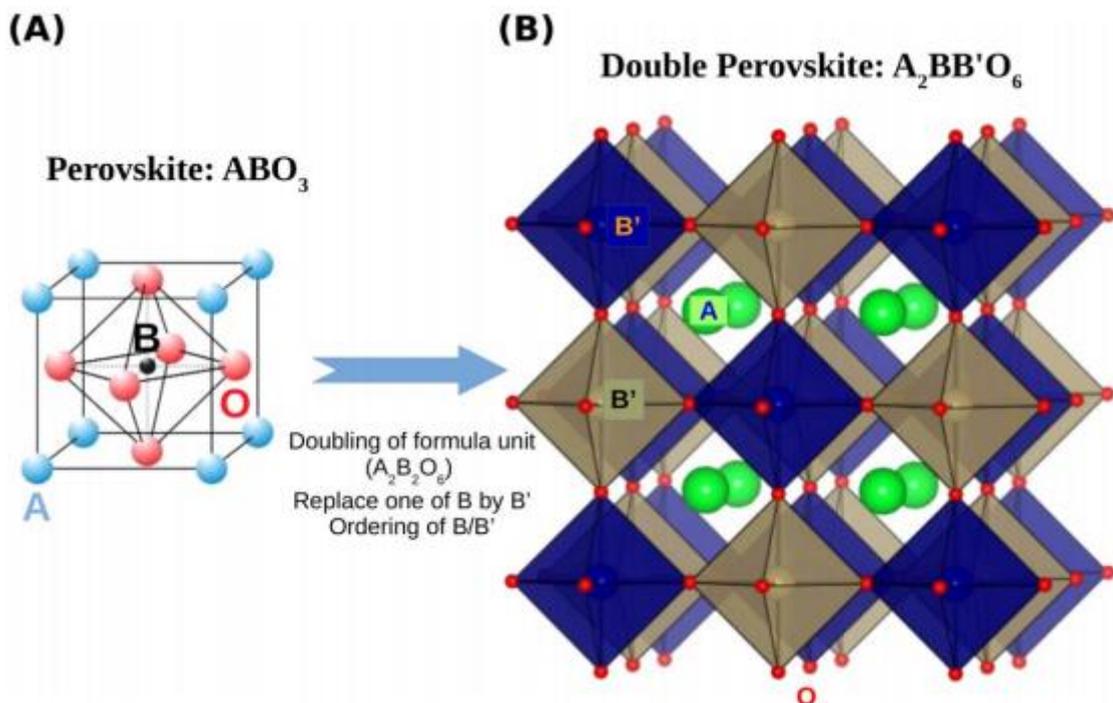


Fig. I-6. Représentation schématique d'une structure double pérovskite [(B)], dérivée d'une structure pérovskite [(A)]

I.4.1 Stabilité de la structure Pérovskite double :

I.4.1.a Facteur de tolérance

Pour les pérovskites doubles ordonnées de type $A_2BB'X_6$ avec deux cations différents dans les sites B, la relation (I.2) étant applicable aux pérovskites simples ou doubles, le facteur de Goldschmidt peut être calculé en remplaçant la longueur de la liaison $B-X$ par la moyenne des longueurs des liaisons $\langle B-X, B'-X \rangle$ ce qui donne :

$$t = \frac{2(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_{B'} + 2r_X)} \quad \text{I.4}$$

Où, $(\frac{r_B + r_{B'}}{2})$ désigne le rayon ionique moyen des cations B et B', et r_A et r_O sont les rayons ioniques du cation A et celui de l'anion d'oxygène respectivement.

Ce facteur mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes et permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure en fonction des rayons des ions A, B, B' et X_6 . Les matériaux dont le facteur de tolérance τ est compris entre 0,9 et 1,0 ont une structure cubique parfaite, lorsque τ est plus grand que 1,0 cela donne résultat à une structure hexagonale[30]

I-4.1.b Ionicté des liaisons cations-anions

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite double permet d'avoir un aperçu sur la stabilité de la structure [31]. Le caractère ionique d'un composé est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir des différences d'électronégativités :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O} + \chi_{B'-O}}{2} \quad \text{I.5}$$

où χ_{A-O} , χ_{B-O} , et $\chi_{B'-O}$ sont les différences d'électronégativité entre, d'une part, les cations (A, B et B') et d'autre part les anions d'oxygènes associés. Plus le caractère ionique des liaisons cation anion $\bar{\chi}$ est grand, plus Les structures pérovskites seront plus stables.

1.4.2 L'intérêt des doubles pérovskites et leur domaine d'application :

Les structures de formule universelle ABO_3 sont largement étudiées car elles possèdent de nombreuses propriétés fascinantes comme la supraconductivité à haute température, la demi-métallicité, la magnétorésistance et la ferroélectricité[32]. Elles ont des applications technologiques en optoélectronique, dispositifs à mémoire de forme, capteurs[33] , Les piles à combustibles à oxydes solides (SOFC), et sont également des candidats prometteurs pour la spintronique. Les pérovskites présentent une large gamme de propriétés en raison de leur flexibilité de composition et de leur structure exceptionnelle. La structure des pérovskites peut être personnalisée par la manipulation des sites cationiques, soit par dopage élémentaire ou en doublant les sites du réseau avec un cation différent afin d'augmenter leur fonctionnalité.

Par conséquent Les doubles pérovskites $A_2BB'O_6$ à base de métaux de transition ont suscité un intérêt particulier dans divers domaines technologiquement importants et des domaines fondamentaux de la science des matériaux, en raison des propriétés magnéto-électroniques, la demi-métallicité, la supraconductivité à haute température [34 – 38], et la thermoélectricité ce qui en fait des matériaux potentiels pour une application industrielle dans les dispositifs magnétorésistifs ainsi autant que nouveau matériaux substrat supraconducteurs à haute température, pour une utilisation éventuelle comme conducteurs spintroniques à haute température et comme générateurs thermoélectriques solaires. [39 – 40]. En effet, Il existe un grand nombre d'études dans la littérature concernant les halogénures doubles pérovskites, nitrures, sulfures et oxydes[41].

Références Bibliographiques :

- [1] : Kyle Frohna, Samuel D. Stranks, in Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices (Second Edition), 2019
- [2] : R. H. Mitchell, "Perovskites: Modern and Ancient," Almaz Press, Thunder Bay, Canada, 2002.
- [3] : M.Rezaiguia « Etude des Propriétés Structurales Electroniques et Magnétiques de Pérovskites PrXO_3 (X=Cr, Mn, Fe, V). », these de doctorat, université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2012).
- [4] : B. Bouadjemi, « modélisation des propriétés structurales et optoélectroniques des super réseaux à profil aléatoire et des perovskites type AMnO_3 (A : Pr, Nd, Ce...) », these de doctorat, université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2013).
- [5] : D. Hartree, «The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods » *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), pp. 89-110,
- [6] : KHAN, S. A., AKRAM, F., MALIK, R. A., KIM, J. C., PASHA, R. A., LEE, S., ... KIM, M. H. (2019). *Piezoelectric and ferroelectric properties of lead-free Ga-modified 0.65BiFeO₃-0.35BaTiO₃ ceramics by water quenching process. Ferroelectrics*, 541(1), 54-60.
- [7] : Song, R., Zhao, Y., Li, W., Yu, Y., Sheng, J., Li, Z., ... Fei, W.-D. (2019). *High temperature stability and mechanical quality factor of donor-acceptor co-doped BaTiO₃ piezoelectrics. Acta Materialia*, 181, 200-206.
- [8] : Garbarz-Glos, B., Bąk, W., Kalvane, A., Antonova, M., & Klimkowski, G. (2019). *Effects of CuO doping on structure, microstructure and dielectric properties of BaTiO₃-PbTiO₃ solid solution. Integrated Ferroelectrics*, 196(1), 70-77.
- [9] : Gotardo, R., Silva, E., Alonso, R., Rosso, J., Silva, D., Santos, G., ... Bhalla, A. (2018). *Dielectric, magnetic and structural characterizations in Mn doped 0.9BiFeO₃-0.1BaTiO₃ compositions. Ferroelectrics*, 534(1), 95-102.
- [10] : J. B. Goodenough and J. Longo, Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a, Springer Verlag, Berlin (1970).

- [11] : N. W. Thomas, *Acta Cryst. B* 54, 337-344 (1989).
- [12] : J. Hutton and R.J. Nelmes, *Acta Cryst. A* 37, 916-920 (1981).
- [13] : Woodward, P. M. (1997). *Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 53(1), 32–43.
- [14] : 1990; vp; Gordon and Breach Science Publishers Inc; New York, NY (USA); Gordon and Breach Science Publishers, Inc., P.O. Box 786, Cooper Station, New York, NY 10276 (USA)
- [15] Glazer, A. M. (1972). The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 28(11), 3384–3392.
- [16] Glazer, A. M. (1975). Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallographica Section A*, 31(6), 756–762.
- [17] :H.D. Megaw : *Crystal Structure: A Working Approach*, (WB Saunders Co., Philadelphia, 1973)
- [18] Aleksandrov, K. S. (1976). The sequences of structural phase transitions in perovskites. *Ferroelectrics*, 14(1), 801–805.
- [19] Thomas, N. W. (1996). The compositional dependence of octahedral tilting in orthorhombic and tetragonal perovskites. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 52(1), 16–31..
- [20] Thomas, N. W. (1996). An extension of the Voronoi analysis of crystal structures. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 52(6), 939–953.
- [21] K. Leinenweber and J. Parise, *J. Solid State Chem.* 114, 1235-1245 (1995).
- [22] Burns, P., Hawthorne, F., Hofmeister, A., & Moret, S. (1996). *A structural phase-transition in $K(Mg_{1-x}Cu_x)F_3$ perovskite. Physics and Chemistry of Minerals*, 23(3).
- [23] Kaiser, V., Otto, M., Binder, F., & Babel, D. (1990). Jahn-Teller-Effekt und Kristallstruktur-Verzerrung bei den Kupfer-Fluorperowskiten $NaCuF_3$ und $RbCuF_3$. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 585(1), 93–104.
- [24] Norby, P., Krogh Andersen, I. G., Krogh Andersen, E., & Andersen, N. H. (1995). The crystal structure of lanthanum manganate(III), $LaMnO_3$, at room temperature and at 1273 K under N_2 . *Journal of Solid State Chemistry*, 119, 191-196.
- [25] H.D. Megaw, W.F. Forrester, R.M. Hinde, *Crystal Structure of Barium Titanate*, *Nature*. 155 (1945) 484–485.

[26] A. M. Glazer, « The classification of tilted octahedra in perovskites », *Acta Crystallogr. B*, vol. 28, no 11, p. 3384-3392, nov. 1972.

[27] Howard, C.J. and H.T. Stokes, Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, 1998. **54**(6): p. 782-789.

[28] G. L. Miessler et D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry* (3rd ed), Pearson Prentice Hall, 2004, p. 370-373

[29] : M. HOUARI, « Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes) », these de doctorat, université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2019).

[30] : Li, Z., Yang, M., Park, J.-S., Wei, S.-H., Berry, J. J., and Zhu, K. Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys. *Chem. Mater.*, 28(1), 284–292 (2015).

[31] : L. Pauling, *The chemical bond*, vol. 152, Ithaca: Cornell University Press, 1967.

[32] : Murtaza, G., Ahmad, I., Amin, B., Afaq, A., Maqbool, M., Maqssod, J., ... Zahid, M. (2011). *Investigation of structural and optoelectronic properties of BaThO3*. *Optical Materials*, 33(3), 553–557. doi:10.1016/j.optmat.2010.10.052

[33] : Ali, Z., Ahmad, I., Amin, B., Maqbool, M., Murtaza, G., Khan, I., ... Ghaffor, F. (2011). *Theoretical studies of structural and magnetic properties of cubic perovskites PrCoO3 and NdCoO3*. *Physica B: Condensed Matter*, 406(20), 3800–3804. doi:10.1016/j.physb.2011.06.065

[34] Lufaso, M. W., Barnes, P. W., & Woodward, P. M. (2006). *Structure prediction of ordered and disordered multiple octahedral cation perovskites using SPuDS*. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 62(3), 397–410. doi:10.1107/s010876810600262x

[35] : Philipp, J. B., Majewski, P., Alff, L., Erb, A., Gross, R., Graf, T., ... Sarma, D. D. (2003). *Structural and doping effects in the half-metallic double*

Chapitre I : Principes fondamentaux et état de l'art

perovskite A_2CrWO_6 ($A = Sr, Ba, \text{ and } Ca$). *Physical Review B*, 68(14). doi:10.1103/physrevb.68.144431

[36] : Khandy, S. A., & Gupta, D. C. (2017). *Electronic structure, magnetism and thermoelectricity in layered perovskites: Sr_2SnMnO_6 and Sr_2SnFeO_6* . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 441, 166–173. doi:10.1016/j.jmmm.2017.05.058

[37] : Guo SD, Liu BG. Electronic structures and structural phase transition mechanism of from first-principles calculations. *Physica B*. 2013;408:110-114.

[38] : Rao, S. M., Srivastava, J. K., Wu, M. K., Mok, B. H., Chen, C. L., Ling, M. C., ... Ho, J. C. (2010). *Magnetic and Superconducting Properties of Doped and Undoped Double Perovskite Sr_2YRuO_6* . *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 24(4), 1249–1262. doi:10.1007/s10948-010-0819-4

[39] : He, Y., & Galli, G. (2014). *Perovskites for Solar Thermoelectric Applications: A First Principle Study of $CH_3NH_3AI_3$ ($A = Pb \text{ and } Sn$)*. *Chemistry of Materials*, 26(18), 5394–5400. doi:10.1021/cm5026766

[40] : Takahashi, Y., Hasegawa, H., Takahashi, Y., & Inabe, T. (2013). *Hall mobility in tin iodide perovskite $CH_3NH_3SnI_3$: Evidence for a doped semiconductor*. *Journal of Solid State Chemistry*, 205, 39–43. doi:10.1016/j.jssc.2013.07.008

[41] : Glazer, A. M. (2002). *Perovskites modern and ancient*. By Roger H. Mitchell. Thunder Bay, Ontario: Almaz Press, 2002. Price USD 70.00. ISBN 0-9689411-0-9. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 58(6), 1075–1075.

Chapitre II :
Aperçu sur le cadre
théorique

II-1- INTRODUCTION :

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables (ou N est le nombre total de particules du système) par une densité électronique unique à trois variables, de manière à ce que cette quantité soit plus facile à traiter. Le principe de la Théorie de la fonctionnelle de Densité (DFT) consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps avec pour paramètre crucial la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables tels que l'énergie totale et par suite les autres propriétés physiques. La théorie de la DFT a été à l'origine développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

En 1998, Walter Khon fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ».

Dans ce chapitre, nous introduisons les principales idées physiques qui sont en jeu. A partir d'un bref rappel des notions élémentaires, nous entamons l'équation de Schrödinger qui présente une grande utilité dans toute la physique de la matière condensée, ensuite nous détaillons les approximations utilisés pour simplifier la complexité de ce problème où nous montrons les limites d'une résolution directe (exacte ou approchée) basé sur la fonction d'onde, nous présentons les théorèmes de Hohenberg-Khon qui constituent les fondements de la DFT, basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde. Puis, nous discutons le terme d'échange-corrélation, dont nous définissons les principales approximations utilisés en matière condensée. Nous introduisons la résolution des équations de la DFT dans une base d'ondes planes en présentant les différentes contributions à l'énergie totale du système.

II-2-EQUATION DE SCHRÖDINGER ET L'HAMILTONIAN EXACT DU CRISTAL :

À l'origine, on parle de méthodes ab initio (ab initio = depuis le début) puisqu'elles sont basées simplement sur les équations de la mécanique quantique, et non sur des modèles empiriques et des constantes expérimentales. En 1926.[1], le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par:

$$H \psi = E \psi \tag{II.1}$$

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

Avec :

E : l'énergie totale du système.

Ψ : fonction d'onde (fonction propre).

H : l'Hamiltonien du système est donné par l'équation suivante:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k^n \Delta_k^2 - \sum_k^n \sum_V^N \frac{Z_V e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kV}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_V^N \frac{1}{M_V} \Delta_V^2 + \frac{1}{2} \sum_V^N \sum_{\mu}^N \frac{Z_V Z_{\mu} e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{V\mu}}$$

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

T_e : L'énergie cinétique d'un électron.

V_{ne} : L'énergie potentielle entre le noyau et l'électron.

V_{ee} : L'énergie potentielle entre électron-électron.

T_n : L'énergie cinétique d'un noyau.

V_{nn} : L'énergie potentielle entre noyau-noyau.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

II. 3. MISE EN OEUVRE DES APPROXIMATIONS

II-3-1 l'approximation de born–oppenheimer :

L'approximation de Born–Oppenheimer [2] se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés dans leurs sites respectifs, de sorte que leurs énergie cinétique soit nulle ($T_{noy} = 0$) et leurs énergie coulombienne ($V_{noy-noy}$) due à leurs répulsions devient une constante.

Nous passons ainsi, d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux, à la résolution de l'équation de

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

Schrödinger pour un système à N électrons ressentant uniquement le potentiel des noyaux qui sera considéré comme potentiel extérieur ($V_{\text{ext}} \approx V_{\text{noy-él}}$). L'hamiltonien, ainsi simplifié, ne dépendra que des contributions de types mono-électronique (T_e et $V_{\text{noy-e}}$) et bi-électronique (V_{e-e}):

$$H_{\text{él}} = T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} \quad (\text{II.3})$$

Soit :

$$H_{\text{él}} = \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.4})$$

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

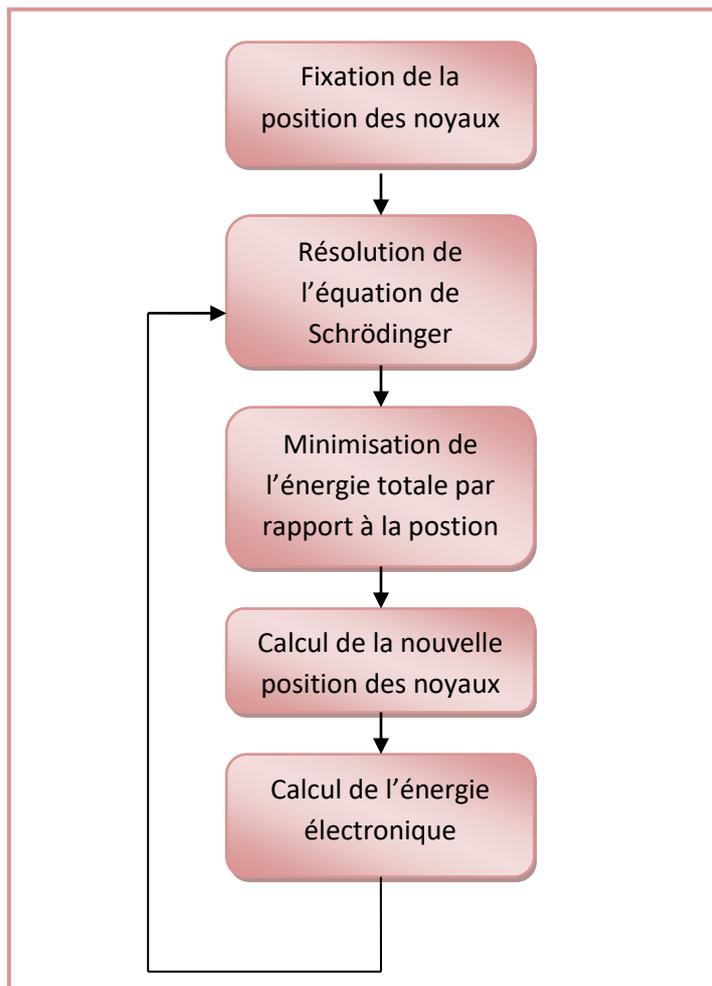


Figure (II-1) : Mise en œuvre de l'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

On a donc réduit la complexité du problème, mais la solution de l'équation (I.4) reste toujours difficile et il faut faire appel à d'autres approximations.

I-3-2 l'approche de Hartree :

Partant du constat-presque trivial – qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique: H_1^1 . Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonction mono-électronique. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, la fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II.5})$$

Les équations de Schrödinger mono-électronique dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.6})$$

Dans ce qui suit les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{R} expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

Dans l'équation (I.6) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et

$V_{eff}(r)$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (I.6) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir en compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(r) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r-R|} \quad (\text{II.7})$$

Et de l'action des autres électrons. Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons formant une distribution de charge négative $\rho(\mathbf{r})$. En outre l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_H(r) = -e \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \quad (\text{II.8})$$

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{N}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.9})$$

Il est important de signaler que le terme (I.6) est à un seul centre, en \mathbf{r} , alors que (I.8) est à deux centres, en \mathbf{r} et \mathbf{r}' . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes.

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (I.2) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r})^* \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{III.10})$$

La relation < densité-potentiel > est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})/\epsilon_0 \quad (\text{II.11})$$

Où $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree en \mathbf{r} et $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique. ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Ceci sous-entend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont inter-indépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

I-3-3 Approximation de Hartree-Fock:

Le système électronique dans l'approximation de Hartree [3][4] est incomplètement décrit. Ainsi peut-on présenter la différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et celle obtenue dans l'approximation de Hartree comme celle qui présente le restant des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par égalité

$$\psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{II.12})$$

dans lequel ont été intervertis les positions de a et b. $\psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N)$ de l'équation précédente est la fonction d'onde du système à N corps résultant du produit de fonctions mono-électroniques. Ceci est parce que les électrons sont des fermions (spin 1/2) et obéissent à une distribution de Fermi-Dirac.

I-4- FONDEMENT DE LA THÉORIE DE LA DENSITÉ FONCTIONNELLE

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) [5][6][7][8] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [6][7]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock..

Ainsi le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes suivant :

I-4-1 Théorèmes de Hohenberg et Khon :

Une fois la densité électronique définie, il est nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ils ont été exprimés pour la première fois par Hohenberg et *Kohn* [9] en 1964 sur lequel repose toute la DFT qui se résume en deux théorèmes

- PREMIER THEOREME :

Les principes de base peuvent s'exprimer d'après Hohenberg et Khon en considérant un système de Ne électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur V_{ext} . L'hamiltonien est alors :

$$H_{el} = T + V_{ee} + \sum_{i=1}^{Ne} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (II.13)$$

Où T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons. Rappelons que pour un système électronique décrit par l'hamiltonien H_{el} , l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle $E[\psi]$. Si nous connaissons le potentiel externe ainsi que le nombre d'électrons N du système, nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

Il existe deux façons d'envisager un système atomique, soit à partir de son nuage électronique via la densité électronique, ou bien à travers les noyaux via le potentiel extérieur. Il apparaît très clairement une étroite relation entre ces deux quantités. Ce résultat obtenu par Hohenberg et Kohn montre qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique c.-à-d. l'une semblant être l'image de l'autre.

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

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé à travers cette dernière, et les différentes propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculés.

- **DEUXIEME THEOREME :**

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de cet état.

Ce théorème sous-entend le principe variationnel. L'équation d'onde des fonctions mono-électroniques est alors décrite par l'expression :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) - \varepsilon_i \right] \psi_i(r) = 0 \quad (\text{II.15})$$

Dans laquelle le potentiel effectif est exprimé par :

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + \int \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + v_{xc}(r) \quad (\text{II.16})$$

C'est l'ensemble (pour tous les i) des équations dites de Kohn-Sham. La densité de charge ρ est donnée par :

$$\rho(r) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.17})$$

Le facteur 2 précédent la sommation sur les états i rend compte de la double occupation de chaque orbitale (spatiale) due à la dégénérescence de spin. Le terme f_i correspond à l'occupation partielle de l'orbitale ($0 \leq f_i \leq 1$).

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par différentiation de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité $\rho(\mathbf{r})$:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.18})$$

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

Par suite le terme $v_{xc}(\mathbf{r})$ est égale à $v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$. Le potentiel d'échange-correlation, contenant tous les effets multi-corps est alors uniquement fonction de la densité de charge ρ . Par ailleurs, dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules qui, elle-même dépend de l'état ψ_i d'une particule, on est face à un problème dit auto-cohérent ou *self consistent*.

I-4-2 LES EQUATIONS DE KHON ET SHAM :

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn- Sham (I.20) qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des *quasi*-particules se déplacent. La densité électronique est décrite comme étant la somme des densités des particules libres. Outre, ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.19})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte toutes les deux dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right] |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (\text{II.20})$$

$\psi_i(r)$ est la fonction d'onde de l'électron i

Ici le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.21})$$

Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes quantiques et actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans ce cadre.

I-4-3 RESOLUTION DES EQUATIONS DE KHON ET SHAM :

Pour résoudre les équations de Khon-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Khon-Sham (KS) :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ij} \phi_i(k, r) \quad (\text{II.22})$$

Où les $\phi_i(k, r)$ sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de haute symétrie dans la première *zone de Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure I.2 Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire $(H - \epsilon_i S) = 0$ (II.23)

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.24})$$

Ici i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit accomplie.

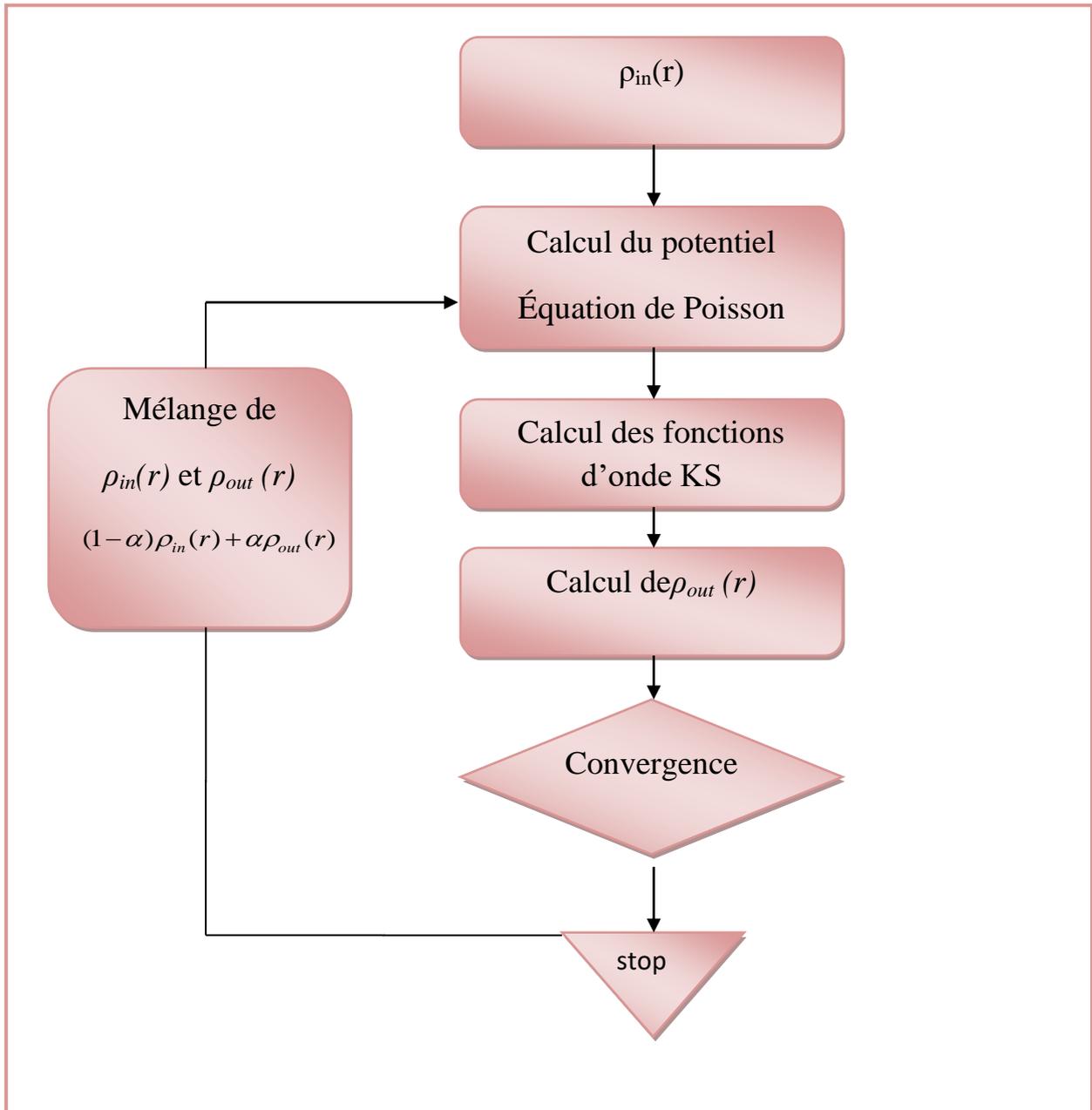


Figure (II-2) : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I-4-4 FONCTIONNELLES D'ÉCHANGE ET DE CORRELATION :

Pour pouvoir faire le calcul, il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas l'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche de l'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

I-4-4-1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la *Local Density Approximation*, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 [10]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [11][12]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont mises en jeu.

I-4-4-2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (generalized gradient approximation) [13] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige parfois la LDA [14][15].

I-4-4-3. La fonctionnelle de Tran et Blaha :

La fonctionnelle de Tran et Blaha [16] notée (MBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [17] ou PBE (la version du GGA pour les solides)[18]. Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [19],

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [19]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \sqrt{\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r'} \quad (\text{II-25})$$

α et β sont deux paramètres libres, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

Dans l'article, la minimisation de l'erreur sur les gaps donne :

$$\alpha = -0.012 \quad \text{sans unités}$$

$$\beta = 1.023 \quad \text{bohr}^{1/2}$$

Il faut donc trouver des valeurs de c de fonctionnement optimales.

En général le gap augmente au fur et à mesure que la valeur de c et en utilisant l'équation (I.48) ce qui a donné des résultats satisfaisants pour des systèmes différents.

Nous allons à présent nous intéresser à l'influence de la variation de c sur les gaps électroniques.

Pour $c=1$ on retrouve Becke et Johnson, donnant un meilleur gap que LDA, mais toujours moins bon que le gap expérimental.

Pour $c>1$, les gaps augmentent de manière monotone avec c , si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour Becke et Johnson [20, 21].

Il faut trouver des valeurs de c de fonctionnement optimales.

Pour les solides avec de petits gaps cette valeur est comprise entre 1.1 et 1.3 (sans unités). [20]

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

Pour les solides avec de grands gaps, cette valeur est comprise entre 1.4 et 1.7 (sans unités). [20]

La fonctionnelle modifiée de Tran et Blaha (TB-mBJ) a prouvé rapidement son efficacité et a gagné une grande popularité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tels que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides) quoique son self-consistent converge lentement et donc nécessite plus d'itérations.

I-5- MÉTHODE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES ET LINÉARISÉES :

I-5-1 Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés de solides classées en trois catégories selon les données utilisées (des résultats expérimentaux ou des données fondamentales)

- Les méthodes empiriques présentent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques sont des techniques qui résolvent l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons dans lesquelles les calculs nécessitent des résultats purement expérimentaux et des données fondamentales c-à-d les méthodes semi-empiriques utilisant des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement des données fondamentales.

Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont développés des méthodes basées sur des concepts purement théoriques connus sous le nom « les méthodes de premier principes ».

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leur point commun est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) et la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées à potentiel total (FP-LMTO : Full Potential Linearized Muffin Tins Orbitals) qui permettent de gagner plusieurs

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

ordres de grandeur dans le temps de calcul qui seront présentées dans les paragraphes suivants .

I-5-2- La methode des ondes planes augmentees linearisees a potentiel total (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [22], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [23][24].

I-5-2-1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater formule la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [25] au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. Ainsi, dans une région éloignée des noyaux, les électrons sont *libres* et sont décrits par des ondes planes alors que près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions atomiques. En effet, l'espace est divisé en deux régions et les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure I.3).

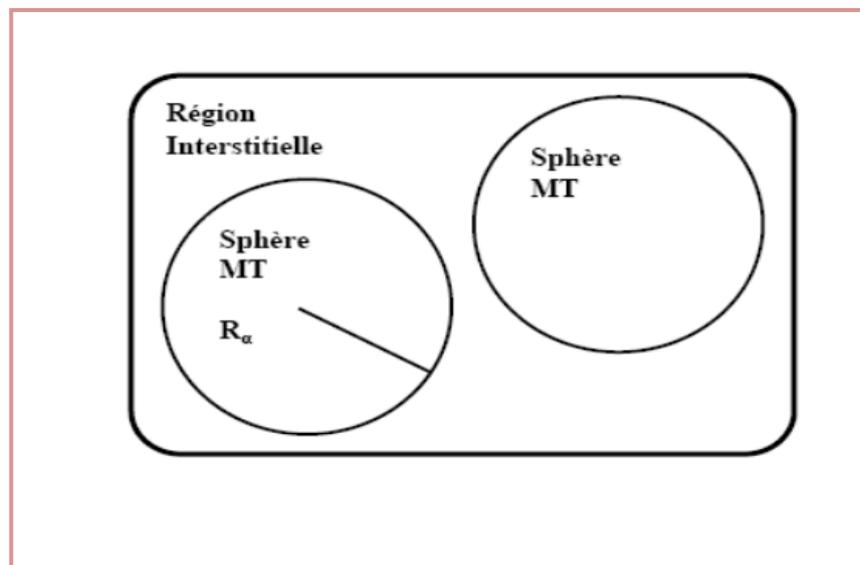


Figure (II-3) : Potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Où Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} , ondes planes et la fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.27})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît aux limites des sphères [26].

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

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.28})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

par \mathbf{G} deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point \mathbf{k}) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [27] et par Andersen [26]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

I-5-2-2. Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et les fonctions $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.29})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.31})$$

Où : $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera plus.

Takeda et Kubler [28] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque

fonction radiale possédant son propre paramètre E_{ii} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{i1} proche de E_{i2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [29] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.

- La convergence est devenue plus rapide dans la LAPW en comparaison avec la méthode APW.

- Le problème de l'asymptote dans la LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

I-5-2-3. Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Nous avons déjà cité que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du centre de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas et échouent dans d'autres.

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie. Ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

I-5-3 LE CONCEPT DE LA METHODE FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [30] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure II. 4), ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Potentiel total* ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

I-5-4 PROGRAMME DE SIMULATION WIEN2K :

Dans ce travail, nous avons utilisée la méthode FP-LAPW implémentée dans le code wien2K [17]. Une version développée par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction des professeurs P.Blaha, K.Schawrz, Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [18], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [19].

Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (voir le diagramme de la figure I.4) qui sont liés par C. Shell Script :

I-5-4-1. Initialisation :

NN : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère Muffin-Tin.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

I-4-4-2. Calcul SCF :

Un cycle self consistent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

I-4-4-3. Calcul des propriétés :

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes:

OPTIMISE: détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA: calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI: calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par **LAPW1**.

OPTIC: calcule les propriétés optiques.

XSPEC: calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

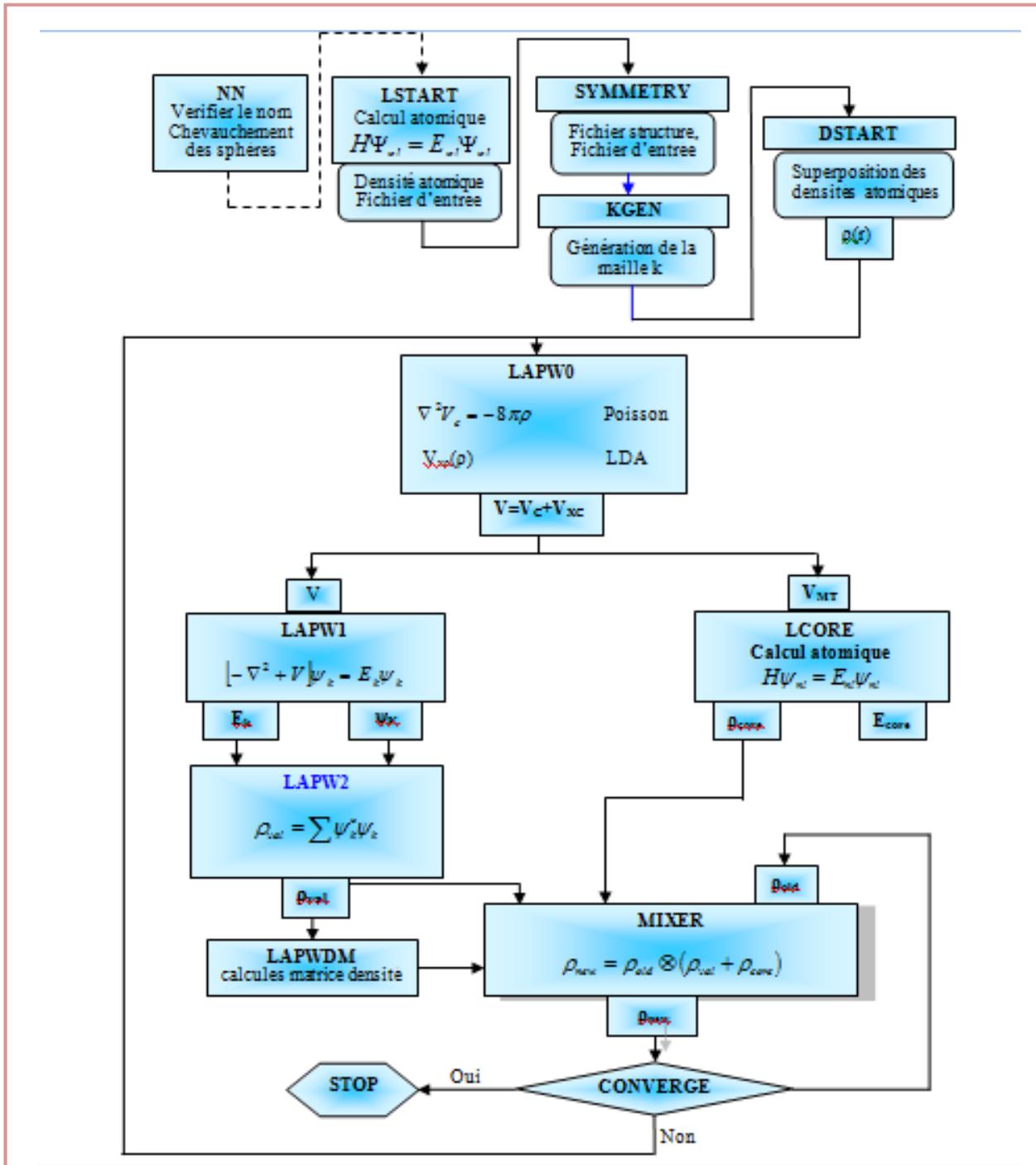


Figure (II-4) : Organigramme du code Wien2k

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] : V.A.Fock, Z .phys.61, 126(1930), 62,795(1930).
- [2] : M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] : D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos . Soc. 24, 89 (1928).
- [4] : V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [5] : P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [6] : R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [7] : R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford Uni-versity Press, Oxford, 1989.
- [8] : W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266
- [9] : P. Hohenberg and W. Kohn, " Inhomogeneous electron gas ", Phys. Rev.B 136 : 864,(1964)
- [10] : D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [11] : R. O. Jones and O. Gunnarsson, Reviews of Modern Physics **61**, 689 (1989).
- [12] : J. Kübler and V. Eyert, Electronic structure calculations dans : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, 1992).
- [13] : J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [14] : G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, Phys. Rev. B **46**, 9829 (1992).
- [15] : A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **58**, 11266 (1998).
- [16] : A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006)
- [17] : P.Blaha,k.Schwarz,G.K.H.Madsen,D.Kvasnicka and J.luitz,WIEN2K,An Augmented Plane wave +local Orbitals program for calculating crystal properties(Karlheinz schwarz,techn.universit at wien,Austria),(2001).
- [18] : P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna,(1997).

Chapitre II : Aperçu sur le Cadre Théorique

- [19] : P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, an AugmentedPlane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).
- [20] : F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009)
- [21] : A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006)
- [22] : K. Endo, K. Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids 54, 15 (1993).
- [23] : A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 39, 1760 (1989).
- [24] : R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 1071 (1986).
- [25] : J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [26] : O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [27] : D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [28] : T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [29] : D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [30] : D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1 INTRODUCTION

Les oxydes double pérovskites ont fait l'objet d'être très essentielles durant ces deux dernières décennies dans la mesure où grâce à leurs propriétés physiques et thermoélectriques, on trouve des applications dans l'énergie renouvelable et aussi dans le domaine de l'électronique de spin (la spintronique). Dans ce chapitre nous présentons les différents résultats obtenus par la méthode du premier principe, des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et mécaniques du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$

avec une interprétation détaillée pour chaque résultat en utilisant la méthode des orbitales augmentées et linéarisées (FP-LAPW)[1 – 4] décrite précédemment, il est bien connu que la méthode standard de la DFT (GGA) sous estime le calcul des gaps d'énergie des semiconducteurs et surestiment l'hybridation entre les états électroniques. Afin de surmonter le problème de la sous estimation de l'énergie du gap nous avons utilisé l'approximation GGA plus le potentiel d'échange et de corrélation de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (GGA+mBJ)[5]. Tout en choisissant la structure cristalline cubique vue que ce matériau est stable dans cette structure.

Vu l'absence de données théoriques et en raison du manque de données expérimentales dans la littérature, nos résultats sont considérés purement prédictifs et permettent de fournir de bonnes prédictions des propriétés de telles structures.

Par la suite, nous présenterons les propriétés thermoélectriques du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ tels que ; le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique(σ), la conductivité thermique (K) et le facteur de mérite (ZT) en fonction de la température. Ces propriétés ont été calculées grâce au code BolztraP implémenté dans le code de simulation Wien2K.

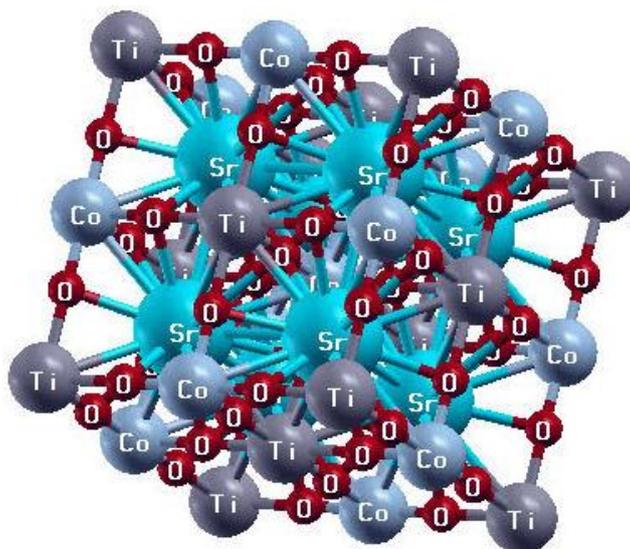


FIGURE III.1. Structure cristalline du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$

III.2 DETAIL DE CALCUL

L'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermoélectriques du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ à structure cubique à faces centrées (CFC) a été réalisée avec la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à un potentiel total (FP-LAPW) [6 – 8] basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [9,10] et implémentée dans le code Wien2k [11]. La constante de réseau expérimentale est de 7.35 \AA [12]. Pour le calcul des propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[13]. Cependant pour le calcul des propriétés électroniques (structures de bandes et densité d'états), en plus de l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), l'approximation développée par Becke et Johnson (mBJ modified Becke-Jonson) modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) [14 – 16] a été également appliquée. Cette approche est conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions ; des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de Rayons RMT (Muffin-Tin) (région I) et une région interstitielle (région II). Dans la région I, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à $l_{\text{max}}=10$ afin d'obtenir la convergence des valeurs propres tandis

que la densité de charge étendue de Fourier a été étendue jusqu'à $G_{\max} = 10^4$ Ry, par contre dans la région II, ces fonctions sont considérées comme des ondes planes étendues et sont développées en série de Fourier avec un paramètre de coupure $RMT \times K_{\max} = 7$ ce qui présente un bon compromis entre précision des calculs et temps d'exécution raisonnable, le paramètre $RMT \times K_{\max}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où RMT est le plus petit rayon muffin-tin donné en unités atomiques (u.a) et K_{\max} représentant la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres (le cut-off du vecteur d'onde, pour les ondes planes). L'énergie de séparation entre les états de cœur et de valence est maintenue à - 8.0 Ry. L'intégration dans l'espace réciproque est réalisée avec un maillage "mesh" de $10 \times 10 \times 10$, donnant lieu à 1000 points k dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ), ce qui s'avère suffisant pour réaliser la convergence. Les valeurs des rayons Muffin-tin, RMT, (rayon moyen des sphères atomiques) des matériaux étudiés sont choisies de façon à éviter le chevauchement des sphères. Ces valeurs ont été choisies égales à 2.5, 2.1, 1.72 et 1.65 Bohr pour les atomes Sr, Ti, Co et O respectivement. De plus, le matériau double pérovskite Sr_2TiCoO_6 cristallise dans le groupe d'espace à structure cubique $Fm\bar{3}m$ (n° 225), dans cette structure, les atomes de Sr occupent les positions 8c (0,25, 0,25, 0,25), les atomes Ti occupent les positions 4b (0,5, 0,5, 0,5), Co sur 4a (0, 0, 0), tandis que les atomes d'oxygène O occupent les positions 24e (0,25, 0, 0) suivant les coordonnées de Wyckoff. Les calculs des constantes élastiques ont été faits dans le cadre du schéma développé par Charpin [17] intégré dans WIEN2K. L'analyse des propriétés de transport (propriétés thermoélectriques) a été réalisée à l'aide de la théorie de Boltzmann[18,19], car les calculs sont basés sur un traitement semi-classique de la solution de l'équation de Boltzmann utilisant l'approximation du temps de relaxation et l'approximation du corps rigide[19]. Dans les diverses courbes représentatives des différents paramètres caractéristiques des propriétés thermoélectriques (conductivité électrique (σ / τ), conductivité thermique (k / τ), coefficient de Seebeck (S) et la figure de mérite (ZT)), le niveau de référence zéro représente le niveau d'énergie de Fermi en eV et le temps de relaxation est pris à $0,8 \times 10^{-14}$ s, comme suggéré dans le manuel d'utilisation BoltzTraP.

- La configuration électronique de chaque élément utilisé dans ce chapitre est la suivante :

Sr: $[Kr] 5s^2$

Ti: $[Ar] 4s^2 3d^2$

Co: $[Ar] 4s^2 3d^7$

O: $[He] 2s^2 2p^4$

III.3 PROPRIETES STRUCTURALES

La détermination des propriétés structurales des matériaux est l'étape la plus importante pour la compréhension et la prédiction de leurs différentes propriétés physiques car le développement des calculs qui suivent dépend du paramètre cristallin estimé.

Les calculs des énergies totales pour différents volumes ont été effectués en utilisant les approximations GGA-PBE pour déterminer les valeurs d'équilibre du réseau cristallin caractérisant notre matériau double pérovskite Sr_2TiCoO_6 (Le volume d'équilibre V_0 (et donc le paramètre de maille a), le module de compressibilité B ainsi que la première dérivée du module de compressibilité B') correspondant à l'énergie totale minimale E_0 ; les paramètres structuraux du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, utilisant pour cela l'équation de Murnaghan [20] donnée par :

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

Où : E est l'énergie totale, E_0 l'énergie à l'équilibre, V le volume de la maille, V_0 le volume de la maille élémentaire à l'équilibre, B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

Afin de mettre en évidence l'énergie la plus basse du composé double pérovskite Sr_2TiCoO_6 (l'état fondamental), Nous avons étudié la stabilité magnétique dans les deux configurations : ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). La figure III.2,

ci-dessous, représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$.

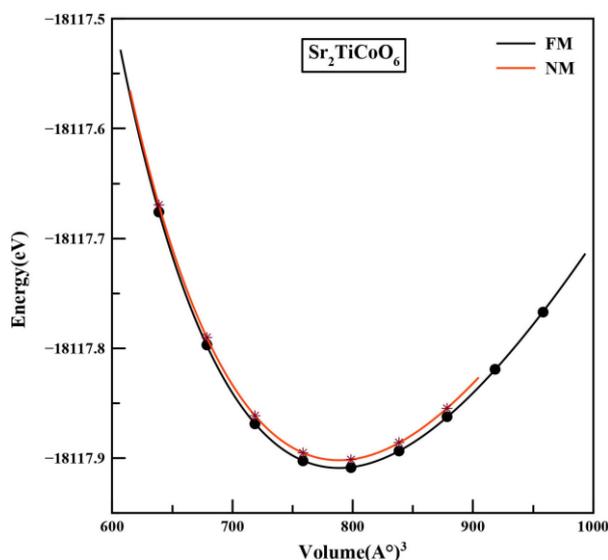


FIGURE III.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ dans les phases ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM)

D'après cette figure, on constate que le composé double pérovskite adopte un état ferromagnétique vu que l'énergie correspondante est la plus basse contrairement à la phase non-magnétique. Par conséquent, dans ce qui suit, nous allons déterminer les différentes propriétés de complexe $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ dans la phase FM.

Nos résultats pour les paramètres structuraux d'équilibre, y compris Paramètre du réseau $a(\text{Å})$, volume de la maille, module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' et l'énergie minimale à l'équilibre E_0 (Ry) pour ce composé, sont répertoriés dans le tableau (III.2), où nous constatons que la valeur du paramètre de maille calculée est surestimée de 5.58% par rapport à l'expérience. Néanmoins, ce résultat reste en accord raisonnable avec les données expérimentales disponibles [12]. Ces résultats viennent confirmer l'efficacité de la GGA.

Tableau III.1: Paramètres structuraux calculés à l'équilibre « Paramètre du réseau $a(\text{Å})$, volume de la maille, module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' et l'énergie minimale à l'équilibre E_0 (Ry) » du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ en employant l'approximation GGA.

	Nos calculs	Autres
Method	GGA	Exp
a(Å)	7.76	7.35 [12]
V (Å ³)	788.3819	-
B (GPa)	164.0811	-
B'	4.55	-
E ₀ : Minimum total energy per unit cell (Ry)	-18117.909431	-

En outre, nous pouvons constater que le matériau présente un module de compressibilité bien élevé ce qui confirme sa dureté.

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

$$\tau = \frac{r_{Sr} + r_O}{\sqrt{2} \left(\frac{r_{Co} + r_{Ti}}{2} \right) + r_O} \quad (\text{III.3})$$

Tableau III.2 : Rayons ioniques des éléments composant notre matériau

Élément	Rayon ionique (pm)
Sr	144
Ti	68
Co	72
O	140

L'écart du facteur de tolérance de l'unité 1 engendre la diminution de la probabilité de phase cubique. Cependant, cette dernière se révèle être stable pour $t = 0,9-1$ [21] .

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

$$\bar{X} = \frac{X_{Sr-O} + X_{B-O} + X_{B'-O}}{3} \quad (\text{III.4})$$

Où X_{Sr-O} , X_{B-O} , $X_{B'-O}$ sont respectivement les différences d'électronégativité entre les cations Sr, Ti, Co et l'oxygène associé. Plus la valeur de \bar{X} est élevée, plus le composé est plus stable (**Voir le tableau III.3**).

tableau III.3 : Valeurs du facteur de tolérance (τ) ainsi que la susceptibilité (\bar{X}) du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$

Composé	Facteur de tolérance (τ)	Susceptibilité (\bar{X})
$\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$	0.95	2.975

III.4 PROPRIETES ELASTIQUES ET MECHANIQUES

L'étude des propriétés élastiques d'un matériau permet de comprendre son comportement lorsqu'il est soumis à des forces mécaniques externes, cette étude est très importante pour des divers applications et particulièrement dans le domaine de l'ingénierie [22]. Par définition, l'élasticité d'un matériau est sa capacité de regagner sa forme initiale après la disparition des contraintes appliquées [23]. Elle permet de relier les déformations aux contraintes appliquées qui sont réversibles et donc linéairement proportionnelles aux forces agissantes sur le matériau. Cette propriété générale des matériaux solides est présentée en 1660 par Hooke qui a exprimé une relation linéaire entre la contrainte et la déformation par la relation suivante [24]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{III.5})$$

Où, σ_{ij} est le tenseur des contraintes, C_{ijkl} sont les constantes élastiques et ε_{kl} est le tenseur des déformations.

Les paramètres C_{ij} déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent les informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacentes, sur le caractère anisotrope des liaisons, et sur la stabilité de la structure. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille élémentaire.

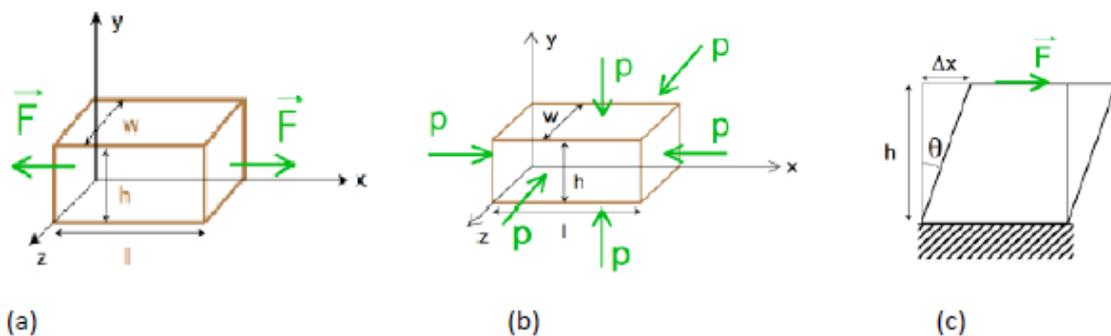


Figure III.3: Schématisation des trois types de contraintes mécaniques dont les forces agissantes sont représentées par les flèches : (a) une contrainte monodimensionnelle (compression), (b) une contrainte selon toutes les directions (hydrostatique) et (c) une contrainte de cisaillement.

Les modules d'élasticité relient d'une façon linéaire le tenseur des contraintes à celui des déformations dans le régime où la loi de Hooke s'applique [25 – 27].

Due à leur grande symétrie, les matériaux à symétrie cubique possèdent seulement trois modules d'élasticité indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Le module de compressibilité B peut être exprimé comme combinaison linéaire de C_{11} et C_{12} . Ces constantes nous permettent de comprendre les propriétés mécaniques du matériau.

Pour le calcul des coefficients C_{11} et C_{12} , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.6})$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + 0(\delta^2) \quad (\text{III.7})$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte), V est le volume de la cellule unitaire.

D'après la courbe, on aura la formule suivante :

$$E(\delta) = b\delta^2 + E(0) \quad (\text{III.8})$$

b : c'est la pente

En comparant les relations (III.7) et (III.8), on obtient l'expression suivante :

$$C_{11} - C_{12} = \frac{b}{V_0} \quad (\text{III.9})$$

Par ailleurs, le module de compression B , (B est appelé aussi module de rigidité à la compression), pour un cristal cubique isotrope, s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} [28] comme suit :

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (\text{III.10})$$

L'expression du module de compressibilité n'est valable que pour un cristal cubique [29].

Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.11})$$

La forme finale de ce tenseur diagonal est donnée par :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.12})$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{4} C_{44} V_0 \delta^2 + 0(\delta^2) \quad (\text{III.13})$$

Et l'équation :

$$E(\delta) = b\delta^2 + E(0) \quad (\text{III.14})$$

En combinant les équations (III.13) et (III.14), on peut déterminer facilement la constante élastique C_{44} par l'équation suivante :

$$C_{44} = \frac{2b}{V_0} \quad (\text{III.15})$$

Pour qu'un matériau de structure cubique soit mécaniquement stable, il doit répondre aux exigences suivantes sur les constantes élastiques selon les critères de stabilité proposées par Born-Huang [30, 31] :

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11}+2C_{12}) > 0 \quad \text{III.16}$$

Et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{III.17})$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques C_{ij} , et le module de compressibilité B pour le composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ sont listées dans le tableau (III.3). nous avons calculé les constantes élastiques au paramètre de réseau d'équilibre dans l'approche GGA. Nous avons aussi utilisé la méthode développée par Charpin, puis intégrée dans le code WIEN2K [32,33] pour le calcul numérique du premier principe.

Jusqu'à présent, aucune donnée expérimentale ou théorique pour ce composé n'est disponible pour être comparée avec nos résultats.

Tableau (III.4): Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa) et le module de compressibilité B (en GPa), du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B
$\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$	402.1	95.6	126.3	197.77

Les valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} du matériau étudié $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$, reportées dans le tableau (III.2), nous permettent de donner une information sur la résistance de compression et celle de la déformation le long d'un axe et montrent aussi les forces opérantes dans ces matériaux.

D'après le tableau (III.3), on voit clairement que le matériau étudié est caractérisé par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , ce qui signifie qu'il est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

Tout d'abord, si nous comparons la valeur de B calculée à partir de l'ajustement de l'équation d'état EOS (tableau (III.1)) avec celle déterminée à partir des constantes élastiques, on trouve qu'elles s'accordent parfaitement pour notre matériau double pérovskite. À titre d'exemple, l'écart relatif entre la valeur de B calculée à partir des C_{ij} et celle énumérée à partir de l'équation d'états $E(V)$ est de l'ordre de 0.83%. Cet accord donne une idée au sujet de l'exactitude et de la fiabilité de nos calculs actuels.

D'après les résultats exposés dans le tableau (III.5), il est clair que les constantes élastiques obtenues pour le composé double pérovskite étudié obéissent aux conditions de stabilité précédentes présentées par l'équation (IV.14), et le module de compressibilité satisfait aussi la condition illustrée ci-dessus. Alors, on peut conclure que notre matériau est mécaniquement stable contre les déformations élastiques.

Après avoir trouvé les constantes élastiques, il est possible de déterminer, dans le cadre de l'approximation de Voigt, de l'approximation de Reuss et de l'approximation de Hill [34,35] d'autres paramètres mécaniques qui ont une grande importance dans les applications technologiques et qui donnent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau.

Les valeurs obtenues des paramètres mécaniques : le paramètre d'anisotropie A, le module de cisaillement G, le module d'Young E, le coefficient de Poisson (ν) et le rapport (B/G) sont résumées dans le tableau (III.5).

Tableau III.5. Paramètre anisotrope A, module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson (ν) et le rapport B/G pour $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$.

Composé	G_V	G_R	G	E	ν	B/G	$C_{12}-C_{44}$	A	T_m
$\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$	137. 08	135. 85	136. 46	334. 05	0.22	1.44	-30	0.82	2929.81

L'anisotropie élastique d'un cristal présente un intérêt significatif dans la science des matériaux qui permet de fournir de multiples informations sur les défauts de structure qui se produisent pendant la croissance cristalline telle que la formation éventuelle des microfissures dont le facteur d'anisotropie pour des cristaux cubiques est donné par [36]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (\text{III.18})$$

Pour un matériau totalement isotrope, A prend la valeur "1", alors que toute valeur inférieure ou supérieure à l'unité indique l'anisotropie de ce matériau.

La valeur du paramètre d'anisotropie de notre alliage est calculée à partir de la formule (IV.10) d'après le tableau (III.3), on note que cette valeur est inférieure à " 1 " ce qui signifie que ce matériau est élastiquement anisotrope.

Le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique, il est lié à la flexion et la nature des liaisons atomiques et obtenu à partir des constantes élastiques par l'expression suivante [37] :

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{III.19})$$

G_V est le module de cisaillement de Voigt [38] et G_R le module de cisaillement de Reuss [39,40] calculés par les relations suivantes :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} - 3C_{44}}{5} \quad (\text{III.20})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{(4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12}))} \quad (\text{III.21})$$

La valeur du module de cisaillement du matériau $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ est présentée dans le tableau (III.3). La valeur du module de cisaillement G est inférieure à celle de B pour notre matériau étudié, par conséquent on déduit qu'il est plus résistant à la compression volumique qu'au cisaillement.

Le module d'Young E est un autre paramètre mécanique qui sert à analyser la rigidité du solide. C'est à dire que plus la valeur du module de Young est grande, plus le matériau est rigide. Il est défini comme le rapport entre la déformation et la contrainte lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale, il est donné par la relation suivante [41]:

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.22})$$

La valeur obtenue de (E) est de 334,05 GPa, ce qui est assez grand, et donc $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ agit comme un matériau dur.

Le coefficient de Poisson ν [42] est utilisé pour évaluer la ductilité et fragilité d'un composé. Le matériau a une nature ductile si sa valeur est supérieure à 0,26, dans le

cas contraire, le matériau est considéré comme étant fragile, il est obtenu par la relation suivante :

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.23})$$

La valeur obtenue dans ce travail montre que le coefficient de Poisson pour le $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ s'est avéré inférieur à 0,26, ce qui confirme sa nature fragile

Le coefficient de Poisson ν informe également sur l'estimation de la nature de liaison [43] d'un matériau. Selon cette limite, le type de liaison du matériau est ionique si ≈ 0.25 , covalente si ≈ 0.10 et métallique si ≈ 0.33 . La valeur trouvée de ν pour le composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ vaut presque 0.25 ce qui indique le caractère ionique de cet alliage.

Afin d'examiner la ductilité (malléabilité) et la fragilité d'un matériau, Pugh [44] pose une relation empirique où le rapport B/G entre les modules de compression et de cisaillement est un indicateur du comportement plastique du matériau. Ainsi, si $B/G > 1,75$, le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau a un comportement fragile.

D'après le tableau (III.3), la valeur calculée du rapport B/G pour notre matériau est égale à 1.44 qui est inférieure à la valeur critique 1.75 ce qui classe notre alliage comme étant fragile.

Autre facteur qui nous permet de connaître la nature (ductile / fragile) d'un matériau donné est la pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$), si la pression est positive (négative), on s'attend à ce que le matériau soit ductile (fragile) [42], à partir des calculs effectués cette pression est négative, cette valeur confirme nos résultats.

La température de fusion est également une autre caractéristique thermodynamique qui a été calculée en utilisant l'expression empirique [45] suivante comme décrit ci-dessous :

$$T_m(\text{K}) = [553 (\text{K}) + (5.911)C_{11}] \text{ GPa} \pm 300 \text{ K} \quad (\text{III.24})$$

La valeur observée correspondante pour le présent alliage est de 2929.81 ± 300 K et cela suggère que le matériau a une forte capacité à maintenir sa structure cristalline sur une large plage de températures.

III.5 PROPRIETES ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES

La plupart des différentes propriétés des matériaux sont liées directement aux propriétés électroniques. L'étude de ces dernières demeure importante, elle permet de bien comprendre la nature du matériau et préciser son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur) ainsi que la nature des liaisons entre les atomes qui constituent le solide.

III.5.1 Propriétés électroniques

III.5.1.1 Structures de bandes d'énergie:

Les niveaux discrets d'énergie électronique des atomes isolés se scindent et forment des bandes permises intercalées par d'autres interdites lorsque ces atomes se trouvent rapprochés dans un cristal. La description la plus significative des bandes d'énergie offertes à ces électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde k . On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie E en fonction de k selon les directions de plus hautes symétries de cet espace qu'on peut diviser en plusieurs zones. La première zone de BRILLOUIN (BZ1) est le volume minimal du réseau réciproque, défini par la maille primitive de *Wigner Seitz* (Figure IV.8) caractérisé par des points et des lignes de hautes symétries (PHS):

- Dans le cas d'une maille CFC, les PHS sont $\{ \Gamma, L, U, X, W, K \}$. Un chemin possible groupant un maximum de ces points et suggéré par Wien2k est le suivant : [W-L- Γ -X-W-K].

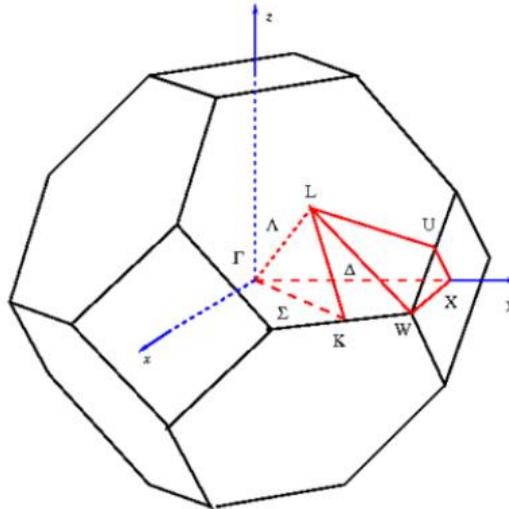


FIGURE III.4 : Première zone de Brillouin dans l'espace réciproque avec les points et les lignes de hautes symétries

La structure de bandes est essentielle pour l'étude des propriétés électroniques. Suivant son degré de remplissage dans l'état fondamental, les cristaux sont classifiés en métaux, semiconducteurs et isolants.. Dans les semi-conducteurs en peut distinguer deux types de gap : *gap direct* si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même vecteur k . et *gap indirect* si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur des vecteurs k différents.

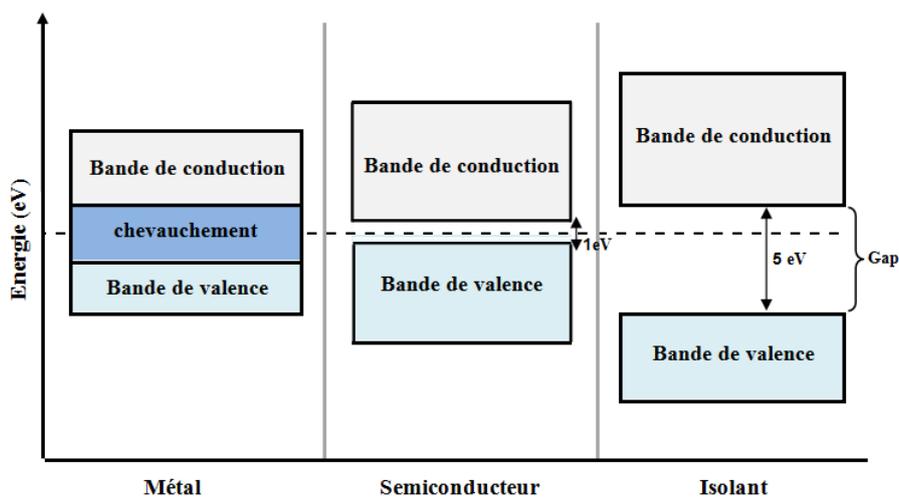


Figure III.5 : Position des bandes d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant.

En utilisant le paramètre d'équilibre obtenu précédemment, les structures de bandes électroniques polarisées en spin (spin-up et spin-down) du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ sont calculées à des différents points de symétrie en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

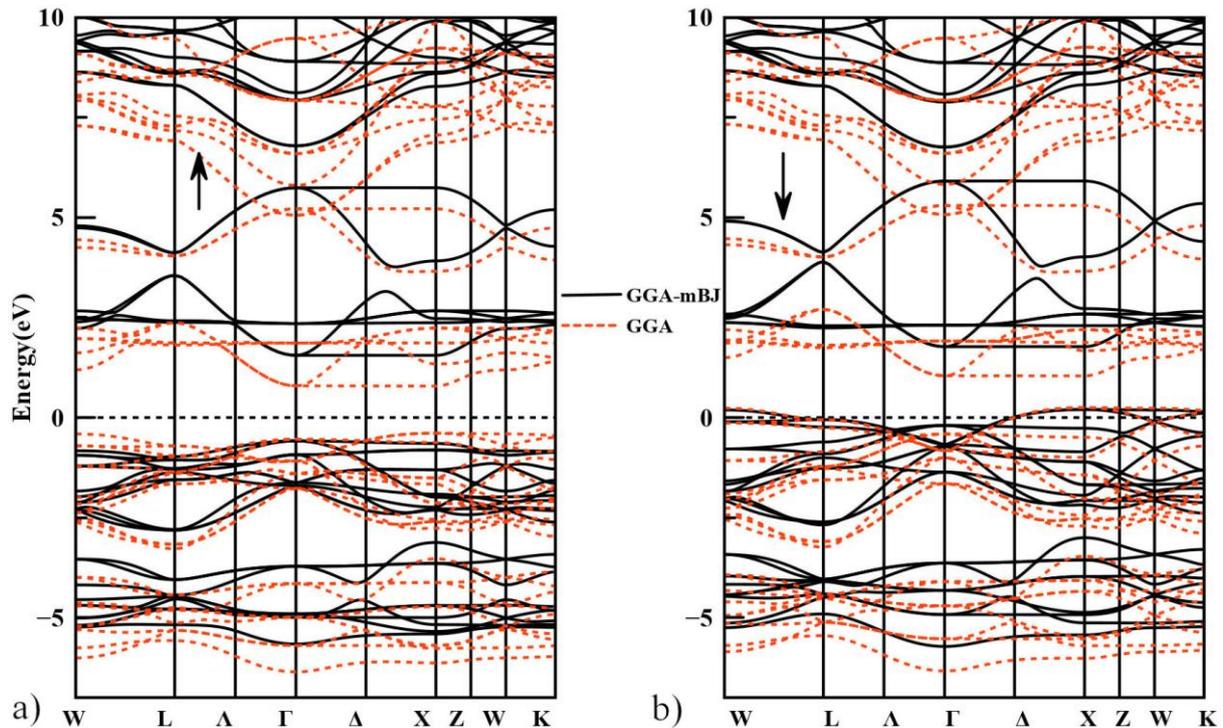


FIGURE III 6: Structures de bandes de spin majoritaire et minoritaire du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ obtenues par les deux approximations : GGA-PBE et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA).

Comme présenté sur la figure III.6. L'approximation mBJ a été utilisée afin d'avoir une estimation correcte de la bande interdite qui est généralement sous-estimée par la GGA en raison de sa forme simple qui n'est pas suffisamment flexible pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Premièrement, dans le cas des spins majoritaires (spin-up), on peut distinguer le niveau de Fermi au milieu de la bande interdite montrant la nature semi-conductrice. Tandis que pour les spins minoritaires (spin-down), il est clair que le niveau de Fermi est complètement occupé, présentant le caractère métallique dans les deux approximations. Par conséquent, notre matériau étudié présente un caractère demi-métallique, avec une valeur du gap de demi-

métallicité $E_{gDM} = 0.465$ eV, ce qui le rend un bon candidat dans le domaine de la spintronique.

Les structures de bandes électroniques calculées en utilisant les deux méthodes (figure III.6) se révèlent presque similaires, à l'exception de la valeur de leur bande interdite. Effectivement, en utilisant l'approximation GGA-PBE, minimum de la bande de conduction (CBM) ainsi que le maximum de bande de valence (VBM) sont situés au même point de symétrie (X-X). Par conséquent, il en résulte un gap direct de 1.18 eV. Cependant, en utilisant la TB-mBJ, le maximum de bande de valence (VBM) est au point X, tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est au point Γ ; signifiant la présence d'un gap indirect dans la direction (X \rightarrow Γ) et égal à 2.14 eV.

Ce dernier augmente au fur et à mesure que nous passons de la GGA à la GGA-mBJ. A notre connaissance, aucune valeur expérimentale ou théorique des gaps du composé $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ n'est disponible dans la littérature.

TABLEAU. III.6 : Les énergies des bandes interdites (gap) et leurs natures en eV.

$\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$	
GGA	direct : X – X : 1,18
GGA-mBJ	Indirect : X – Γ : 2,14

III.5.1.2 Densité d'états:

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes. On peut la considérer comme un moyen de déchiffrement. La détermination des spectres de densité d'états totale et partielle nous permet de :

- Mieux comprendre la structure de bande.
- Connaître la nature et les états responsables des liaisons.
- Connaître le type d'hybridation.
- Déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Afin de considérer l'origine électronique des structures de bandes, dans notre étude nous avons réalisé un calcul des densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de l'oxyde double pérovskite cubique $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ dans les deux directions de spin, en utilisant l'approximation mBJ puisqu'elle donne des valeurs de gap plus grandes que celles obtenues par l'approximation GGA, les résultats obtenus sont illustrés dans la figure **III.7**. L'énergie du niveau de Fermi (E_F) est indiquée par une ligne verticale discontinue située à 0.0 eV ($E_F = 0.0$ eV).

Les caractéristiques principales se produisent entre l'intervalle d'énergie -6.2 eV et $+10.0$ eV. Nous observons clairement que notre composé présente un comportement de semi-conducteur pour les spins majoritaires, ce gap d'énergie indique une polarisation de spin à 100% située exactement au niveau de Fermi. Alors que pour les spins minoritaires, ce matériau présente un caractère métallique, cette métallicité est due aux états de Co (3d-t_{2g}) et O (2p) qui franchissent le niveau de Fermi (E_F). Ce qui rend le composé $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ demi-métallique, produit principalement par la forte corrélation entre la tribale dégénérescence de l'orbitale d de l'atome de Cobalt « Co (3d-t_{2g} ↑) » et les états d'orbitales de la couche p de l'oxygène « O - 2p »).

La densité d'état totale montre clairement l'existence de trois régions. La première région comprise entre $[-6.2$ eV, -4.5 eV] est due aux états Co-d t_{2g} et Co-d e_g avec une faible contribution de O 2p, La seconde région, en dessous de $-1,2$ eV se réfèrent principalement à la contribution des états O 2p, Les pics traversant le niveau de Fermi et allant de $-1,2$ eV à environ $0,3$ eV appartiennent essentiellement aux états Co-t_{2g} d et une petite contribution d'états p d'oxygène. Les pics Co-t_{2g} sont partiellement remplis dans le cas des spins minoritaires, tandis que les bandes Co-e_g, Ti-t_{2g} et Ti-e_g restent vides. La partie occupée des bandes près du niveau de Fermi pour les spins majoritaires [voir Fig III.7] est principalement composé des états d de Co, qui s'hybrident avec les états p de l'oxygène. Les bandes étroites situées directement au-dessus du niveau de Fermi couvrant une gamme d'énergie d'environ $0,8$ à $2,2$ eV sont principalement de Co-e_g et les contributions Ti-t_{2g}, tandis que les bandes Ti-e_g sont élevées en énergie.

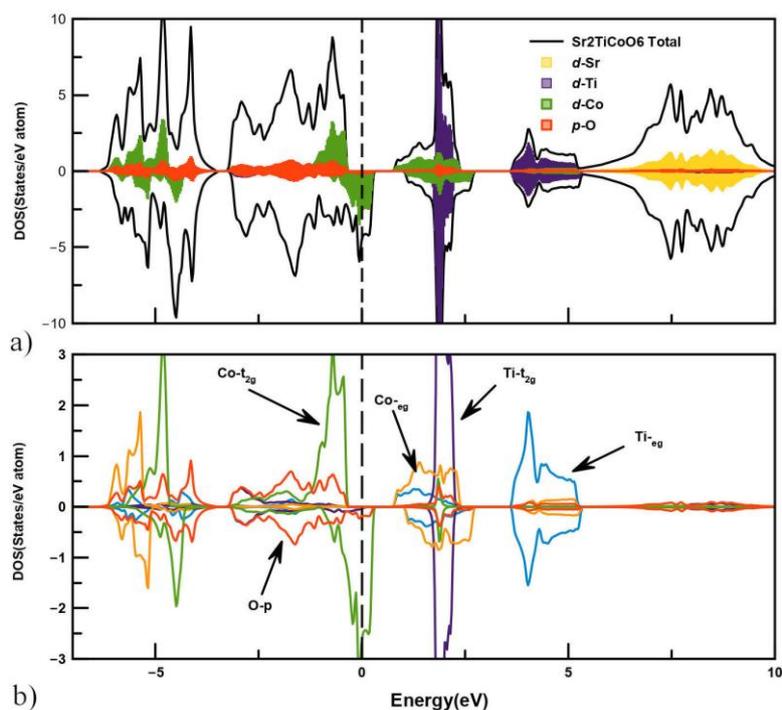


Figure III.7 : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (Partial DOS) du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$, obtenues par l'approximation GGA-mBJ

III.5.2 Propriétés magnétiques

Les matériaux magnétiques jouent un rôle très important dans les recherches actuelles dans divers domaines et surtout en application de « *la spintronique* ». Nous avons étudié les propriétés magnétiques de notre matériau $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$, afin de prédire sa nature magnétique et de calculer le moment magnétique total, interstitiel et le moment magnétique pour chaque atome correspondant à notre composé. Les résultats calculés (en magnéton de Bohr μ_B) du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ sont résumés dans le tableau III.5, en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

Tableau.III.6 : Moments Magnétiques Partiels, Totaux et Interstitiels du matériau $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$.

Composé	méthode	Moment magnétique (μ_B)					
		interstitiel	Sr	Ti	Co	O	Total
$\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$	GGA	0.0523	0.0029	-0.0708	0.718	0.0486	0.9972
	mBJ	-0.0394	-0.0026	-0.0989	0.6662	0.0796	1

- les valeurs du moment magnétique sont reportées pour un seul atome. Il faut donc multiplier par 2 celui du site A et par 6, celui de l'oxygène.

Les résultats listés ci-dessus montrent que notre composé a un caractère ferromagnétique avec un moment magnétique total de $1 \mu\text{B}$, cette valeur est la somme des moments partiels correspondants à chaque atome et du moment interstitiel. Les atomes Sr et O montrent une très faible contribution au moment magnétique total, des valeurs presque négligeables comme indiqué dans le tableau III.5. Les principales contributions au moment magnétique total proviennent de l'atome de Co, où son moment magnétique est de $0,718 \mu\text{B}$ (GGA) et $0,6662 \mu\text{B}$ (mBJ). Les valeurs négatives du moment magnétique des atomes Ti du site B réduisent le moment magnétique total et confirme qu'ils sont alignés antiparallèlement aux cations de Co. La nature ferromagnétique du $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ est essentiellement due aux atomes de cobalt qui est la principale source d'aimantation dans ce composé due à ses orbitales Co-3d non remplies. La valeur entière du moment magnétique du composé FM affirme sa nature demi-métallique et sa possibilité d'être exploités dans le domaine de la spintronique.

Selon notre recherche, il n'y a aucune étude théorique ou empirique indiquant le moment magnétique ou la phase magnétique de ce composé. Par conséquent, nos résultats magnétiques sont des prédictions et peuvent être utilisés pour d'autres études théoriques ou expérimentales ultérieurement.

III.6 PROPRIETES THERMOELECTRIQUES

III.6.1 Introduction

L'utilisation des matériaux thermoélectriques permet de convertir un flux de chaleur en puissance électrique ou inversement, ouvrant la voie à des applications de réfrigération sans fluide cryogénique ou de production d'électricité à partir de sources de chaleur perdues sans émission de gaz à effet de serre. Cette partie du chapitre donnera d'abord une introduction sur la thermoélectricité en termes d'effets thermoélectriques et sera suivi par un calcul de la conductivité électrique, la conductivité thermique, le coefficient de Seebeck ainsi que le facteur de mérite qui permet d'estimer les performances des matériaux thermoélectriques.

III.6.2 la thermoélectricité

Les différents effets thermoélectriques tels que l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson, ont été découverts au XIXe siècle. Ils ont été mis en évidence dans un premier temps dans les conducteurs métalliques puis dans les semi-conducteurs.

III.6.2.1 L'effet Seebeck

L'effet Seebeck a été observé par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. Il consiste à l'apparition d'un courant électrique lorsqu'un transfert de chaleur se produit à la jonction entre deux conducteurs ou semi-conducteurs différents [46-47]. Une différence de potentiel apparaît à la jonction des deux matériaux soumis au gradient de température. Le rapport du champ électrique par rapport au gradient de température est lié à une propriété intrinsèque des matériaux, historiquement appelé pouvoir thermoélectrique et maintenant le coefficient de Seebeck (S).

$$E = S_{AB} \nabla_r T \quad (\text{III.25})$$

où S_{AB} est la différence des coefficients de Seebeck des deux matériaux et E le champ électrique induit par le gradient de température $\nabla_r T$.

III.6.2.2 L'effet Peltier

Plus tard, en 1834, le physicien français, Jean Peltier découvre l'effet réciproque, lorsqu'un courant électrique est imposé aux jonctions de deux matériaux différents, un dégagement ou une absorption d'énergie thermique est créée [48-49], selon le sens du courant. La puissance absorbée ou libérée est donnée par :

$$Q = \Pi_{AB} I \quad (\text{III.26})$$

Où Q est la chaleur absorbée ou libérée à l'interface, Π_{AB} coefficient Peltier et I est le courant.

III.6.2.3 L'effet Thomson

L'effet Seebeck relie une différence de température appliquée à une différence de tension générée et l'effet Peltier relie un courant appliqué à la chaleur absorbée ou libérée. En 1851, William Thomson (Lord Kelvin) avait remarqué qu'un conducteur soumis à un gradient de température et parcouru par un courant I est le siège d'un échange de chaleur proportionnel à I et au gradient de température dT/dx qui règne dans une portion dx du conducteur [50-51]. Le coefficient de Thomson, h est défini par la relation :

$$\frac{dQ}{dT} = hI \frac{dT}{dx} \quad (\text{III.27})$$

William Thomson a montré qu'il existe un lien entre les effets Seebeck, Peltier et Thomson et a établi les relations suivantes entre S_{AB} , Π_{AB} , et h :

$$\Pi_{AB} = S_{AB} T \quad (\text{III.28})$$

$$\tau = h_A - h_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (\text{III.29})$$

Où τ est le coefficient Thomson.

III.6.3 Résultats

III.6.3.1 Conductivité électrique

Le tracé de la figure **III.8** donne la variation de la conductivité électrique dans la gamme de température allant de 0 à 1000 K pour le composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$. On peut observer que la conductivité électrique augmente avec augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale de l'ordre de $2.5488 \times 10^{18} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$ à 1000 K, par contre la conductivité électrique est d'environ $19.189 \times 10^3 (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$ à basse température (100 K)

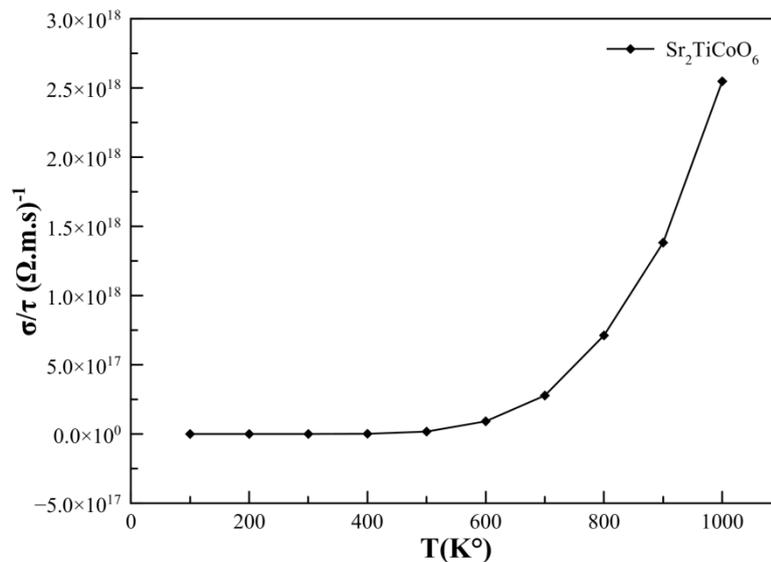


Fig III.8 Évolution de la conductivité électrique en fonction de la température

III.6.3.2 Conductivité thermique

L'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température est donnée par la figure **III.9**. Avec l'augmentation de la température, on remarque un accroissement de la conductivité thermique. La plus faible valeur de la conductivité thermique est de 18.09 W/mKs à 100 K jusqu'à atteindre une valeur maximale de 5.58×10^{14} W/mKs à 1000 K

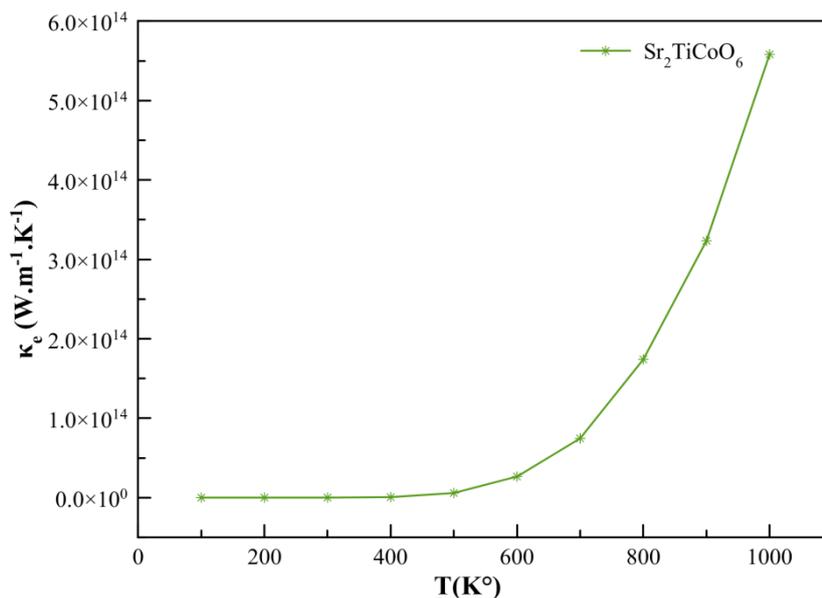


Fig III.9 Évolution de la conductivité thermique en fonction de la température

III.6.3.3 Coefficient de Seebeck

La description des propriétés thermoélectriques passe par le calcul du coefficient de Seebeck (**S**) qui reste un test sensible de la structure électronique des matériaux au voisinage du niveau de Fermi. **La figure III.10** donne l'évolution de ce coefficient en fonction de la température. On voit clairement que le coefficient de Seebeck (**S**) diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur minimum de 393,15 $\mu\text{V/K}$ à 1000 K. Une valeur maximale de 3068,24 $\mu\text{V/K}$ a été obtenue. Le signe positif du coefficient de Seebeck pour le $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ suggère une conduction du matériau faite par des trous, par conséquent ce matériau est de type p.

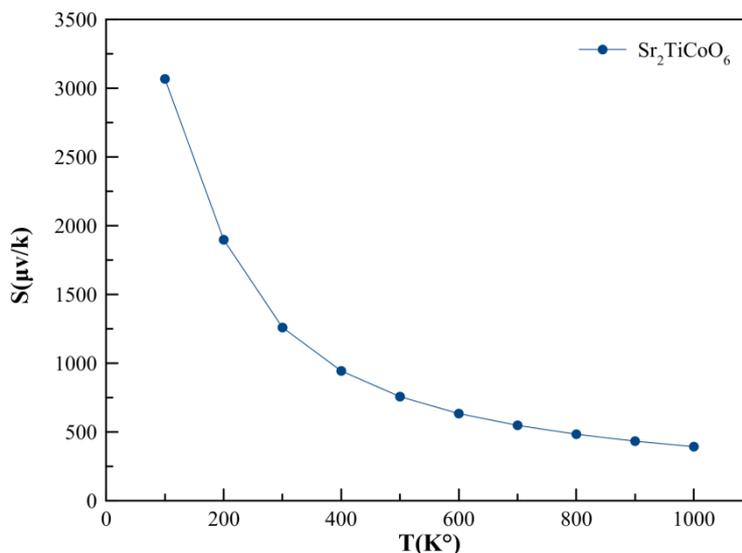


Fig III.10 Évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température

III.6.3.4 Figure de Mérite

L'efficacité d'un matériau thermoélectrique augmente avec son facteur de mérite ZT . Un bon matériau thermoélectrique doit posséder à la fois, une bonne conductivité électrique, un pouvoir thermoélectrique élevé et une faible conductivité thermique

Afin de quantifier l'efficacité thermoélectrique du composé étudié dans cette thèse nous avons calculé la variation du facteur de mérite sur une plage étendue de température pour vérifier si le système pouvait se rendre jusqu'aux plus hautes températures.

On peut observer que le ZT diminue légèrement avec l'augmentation de la température, En raison de sa valeur de Seebeck élevée et de sa faible conductivité thermique, notre composé présente une valeur élevée de ZT (0,99) à basse température (100 K). À température ambiante, la valeur ZT du Sr_2TiCoO_6 est de 0,91, et à la température 1000K, cette valeur est de 0,71. Les résultats obtenus à partir du calcul des premiers principes révèlent que le Sr_2TiCoO_6 est un matériau thermoélectrique très prometteur, il peut être utilisé dans un très large domaine de températures allant de 100 à 1000K où son facteur de mérite reste compris entre [0.71 - 0.99].

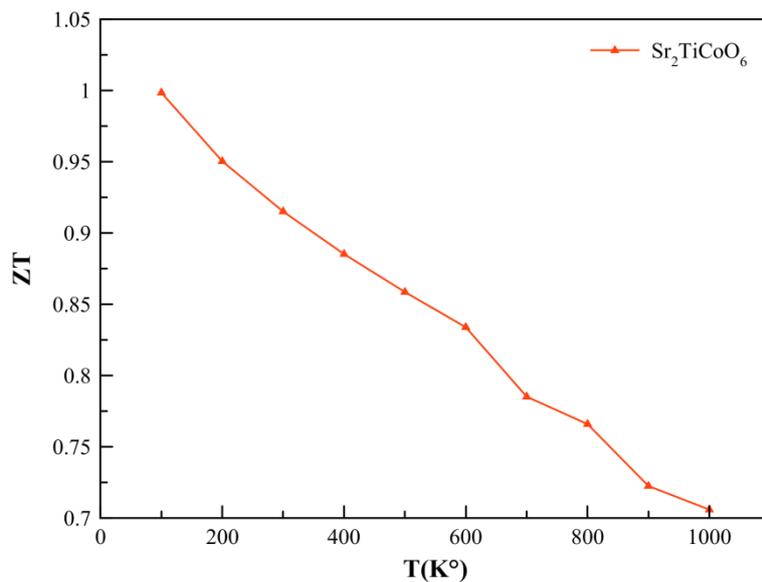


Fig III.11 Évolution du facteur de merite ZT en fonction de la température

Références bibliographiques :

- [1] : S. Savrasov, D. Savrasov, Phys. Rev. B, 46, 12181 (1992).
- [2] : S.Y.Savrasov, Phys. Rev. B, 54, 16470 (1996).
- [3] : P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864 (1964).
- [4] : W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A, 140, 1133(1965).
- [5] : F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 22640 (2009).
- [6] : Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. Physical Review, 1937. **51**(10): p. 846.
- [7] : Singh, D., *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*. Physical Review B, 1991. **43**(8): p. 6388.
- [8] Sjöstedt, E., L. Nordström, and D. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid state communications, 2000. **114**(1): p. 15-20.
- [9] : Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
- [10] : Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
- [11] : Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [12] : Sudha, M. Saxena, K. Balani, and T. Maiti, Structure and thermoelectric properties of calcium doped sr2ticioo6 double perovskites. *Mat. Sci. Eng. B*, **244** (2019) 65. doi:10.1016/j.mseb.2019.04.025
- [13] : Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Perdew, burke, and ernzerhof reply*. Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 891.

- [14] : Tran, F. and P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange correlation potential*. Physical review letters, 2009. **102**(22): p. 226401.
- [15] : Becke, A. and M. Roussel, *Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model*. Physical Review A, 1989. **39**(8): p. 3761.
- [16] : Becke, A.D. and E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*. 2006, AIP.
- [17] : T. Charpin, A Package for Calculating elastic tensors of cubic phases using WIEN: Laboratory of Geometrix F-75252 (Paris, France) (2001).
- [18] : Khandy, S.A. and D.C. Gupta, *Structural, elastic and thermo-electronic properties of paramagnetic perovskite $PbTaO_3$* . RSC Advances, 2016. **6**(53): p. 48009-48015.
- [19] : G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, Comput. Phys. Commun. 175 (1) (2006) 67–71.
- [20] : Murnaghan, F., *The compressibility of media under extreme pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247.
- [21] : M. Nabi, T.M. Bhat, D.C. Gupta, Int. J. Energy Res. 43 (2019) 4229.
- [22] : E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (McGraw-Hill, Inc. USA) (1973) .
- [23] : M. BENHAMIDA, Propriétés structurale, élastiques et électronique d'alliages de nitrure des métaux de transitions, Université de Sétif (2014).
- [24] : Otto T. Bruhns, Advanced Mechanics of Solids. Université de Bochum (2003).
- [25] : J.F. Nye, "Physical Properties of Crystals, their Representation by Tensors and Matrices", Oxford Univ. Press, Oxford, USA (1985).
- [26] : S. Bhagavantam, "Crystal symmetry and physical properties", Academic Press, London, New York, (1996).

- [27] : M. Born and K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford: Clarendon, Oxford, UK (1954).
- [28] : C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. 7ed, by Wiley and sons, Inc. (1996).
- [29] : William D. Callister, "Science et Génie des Matériaux : Cours et exercices", Dunod (2003).
- [30] : M. Born, K. Huang, in: Clarendon (Ed.), Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford. University Press (1956).
- [31] : [28] M. Born, On the stability of crystal lattices. Proc. Cambridge. Philos. Soc. 36, 160 (1940).
- [32] : D.P. Oxley, R.S. Tebble, K.C. Williams Levingston, *J. Appl. Phys*, vol. **34**, No. 4 (part 2), April 1963.
- [33] : S. Ghosh. D.C. Gupta., *J. Magn. Magn. Mater.*, **411** (2016) 120-127.
- [34] : W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik Teubner, Leipzig (1928) pp 313-315.
- [35] : A. Reuss, *Math. Mech.*, **9** (1929) 49.
- [36] : B.benichou, Z.Nabi, B.Bouabdallah, H.Bouchenafa. Ab initio investigation of the electronic structure, elastic and magnetic properties of quaternary Heusler alloy $\text{Cu}_2\text{MnSn}_{1-x}\text{In}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). *Rev Mex Fis* **64**, (2018) 135.
<https://doi.org/10.31349/RevMexFis.64.135>
- [37] : W. Voigt, "Lehrbuch der Kristallphysik, édité par Taubner," *Leipzig* (1929).
- [38] : D. H. Chung and W. R. Buessem, "The Voigt-Reuss-Hill Approximation and Elastic Moduli of Polycrystalline MgO, CaF₂, β -ZnS, ZnSe, and CdTe," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, pp. 2535-2540, 1967.
- [39] : A. Reuss, "Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals," *Z. Angew. Math. Mech*, vol. 9, pp. 49-58, 1929.

- [40] : A. Reuss, "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle," *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 9, pp. 49-58, 1929.
- [41] : S. A. Dar, V. Srivastava, and U. K. Sakalle, Ab Initio High Pressure and Temperature Investigation on Cubic PbMoO₃ Perovskite. *J. Electron. Mater.*, **46** (2017) 6870. doi:10.1007/s11664-017-5731-2
- [42] : D. G. Pettifor, Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Mater. Sci. Technol.*, **8** (1992) 345. doi:10.1179/mst.1992.8.4.345
- [43] : J. Haines, J. L'eger, and G. Bocquillon, Synthesis and Design of Superhard Materials. *Annual Rev. Mater. Sci.* , **31** (2001) 1. doi:10.1146/annurev.matsci.31.1.1
- [44] : S.F. Pugh, *Philos. Mag.* **45** (1954) 823. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>
- [45] : M. E. Fine, L. D. Brown, and H. L. Marcus, Elastic constants versus melting temperature in metals. *Scr. Metall.*, **18** (1984) 951. doi:10.1016/0036-9748(84)90267-9
- [46] : G.S.Nolas, J.Sharp, and H.J.Goldsmid. Thermoelectrics - Basic Principles and New Materials Developments. (2001).
- [47] : Marc BONNISSEL, Adsorption de gaz modulée en température par des éléments thermoélectriques .à effet Peltier, thèse doctorat, institut national polytechnique de Lorraine, France (1997).
- [48] : T.M.Tritt, Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications. *Annual Review of Materials Research*, 41(1):433–448, (2011).
- [49] : D.M.Rowe, C.M.Bhandari, modern thermoelectric (Holt, Rinehart and Winston) (1983).
- [50] : R.D.Barnard; Thermoelectricity in metals and alloys London: Taylor et Francis LTD (1982).

[51] : Luis David Patiño López, Caractérisation des propriétés thermoélectriques des composants en régime harmonique : Techniques et Modélisation, thèse de doctorat, université Bordeaux 1-France (2004).

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons présenté une étude *ab-initio* des propriétés structurales, élastiques, magnéto-électroniques ainsi que les propriétés de transport du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Les diverses propriétés étudiées ont été calculées dans le cadre des deux approximations; l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE et l'approche de Tran et Blaha (TB-mBJ). De plus, nous avons employé le code **Boltz-TraP** pour faire une étude de prédiction sur l'influence de la température sur les paramètres thermoélectriques.

Les résultats de notre étude peuvent être résumés comme suit :

Tout d'abord, notre étude a porté en premier lieu sur la stabilité magnétique du composé double pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$, où nous avons pris en considération les deux états : ferromagnétiques (FM), non magnétique (NM pour cette structure. Moyennant le calcul de l'énergie totale, on a trouvé que l'état la plus stable est l'état ferromagnétiques (FM). Ensuite, nous avons étudié les propriétés structurales du matériaux choisis. On a pu ainsi déterminer les paramètres des mailles à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B_0) et sa première dérivée (B_p) en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Les paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les travaux expérimentaux. L'étude des propriétés élastiques nous a permis de conclure que le composé est caractérisé par une légère anisotropie. En plus, les valeurs des constantes élastiques monocristallines, calculées à 0 GPa avec la GGA-PBE obéissent aux conditions de stabilité mécaniques de Born, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure double-pérovskite cubique. Plusieurs paramètres élastiques ont été ainsi calculés, comme le module d'élasticité isotrope, le module de compressibilité B , le module de cisaillement G et le coefficient de poisson (ν). En calculant les rapports B/G et en se basant sur la suggestion de Pugh, on a montré que $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ est classé comme un matériau fragile.

Nous avons également effectué des calculs sur la structure électronique en déterminant la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) qui ont montré que le double-perovskite

$\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ est un demi-métallique avec un gap indirect (Γ - \mathbf{X}) selon l'approximation GGA-mBJ..

Les résultats obtenus pour le calcul des propriétés thermoélectriques montrent que le composé double-pérovskite $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ possède une grande conductivité électrique, ce qui est un avantage majeur pour les applications microélectroniques. Aussi, il a un coefficient de Seebeck qui atteint $396,54 \mu\text{V} / \text{K}$, donc relativement élevé, ce qui peut être exploité dans beaucoup d'applications dans ce domaine (comme thermocouples à haute température par exemple). Tandis que la conductivité thermique augmente avec la température. Nous avons obtenu un coefficient de mérite optimale égale à 0,99 à 100K et à la température 1000K, cette valeur est de 0,71. Donc ce composé $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ est un bon candidat dans les applications thermoélectriques dans un très large domaine de températures.