N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليـــم العالـــي والبحث العلمـــي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Djillali Liabès
Faculté des Sciences Exactes
Sidi Bel Abbès

جامعة جيلالي ليابس
كلية العلوم الدقيقة
سيدي بلعباس

BP 89 22000 SBA ALGERIE

TEL/FAX 048 77 66 20

سيدي بلعباس في --/--/2023

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par : Benguerine Omar

Domaine : Science De La Matière

Filière : Physique

Spécialité : Nano-physique

Intitulé du sujet

Contribution à l'étude ab initio du comportement physique des matériaux doubles pérovskites ($BaSrBB'O_6$) {B=Mg, Ca et B'=W, Te}

devant le Jury composé de :

Président du Jury	Mr. Zaoui Ali	Pr. Université de Sidi Bel Abbes
Directeur de thèse	M^{me}. Nabi Zakia.	Pr. Université de Sidi Bel Abbes
Examinateur	Mr. Dine Khaled	MCA. Université de Saida
Examinateur	Mr. Abbar Boucif	Pr. Université de Sidi Bel Abbes
Examinatrice	M^{me}. Bouabdallah Badra	Pr. Université de Sidi Bel Abbes

Année universitaire 2022-2023


بسم الله الرحمن الرحيم

Remerciments

Remerciments

La réalisation de ce travail de recherche est une expérience passionnante, qui n'aurait pas été possible sans le soutien de personnes à qui je souhaite exprimer ici mes sincères remerciements.
Tout d'abord, je tiens à remercie le bon Dieu tout puissant qui m'a aidé à élaborer cette thèse.

Ensuite, je tiens à remercier particulièrement mon encadreuse madame **Nabi Zakia**, professeur à l'université de Sidi bel Abbes, pour sa confiance, sa disponibilité, *pour les précieux conseils* qu'elle m'a donnés et le grand intérêt qu'elle m'a toujours manifesté, durant ma formation et la préparation de cette thèse de doctorat.
Je tiens également à remercier monsieur **Zaoui Ali** *professeur à l'université de Sidi bel Abbes, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury.*

Mes plus vifs remerciements s'adressent à Madame **Bouabdallah Badra** *professeur à l'université de Sidi bel Abbes, qui a bien accepté d'examiner cette thèse et qui m'a toujours soutenu et donné de bons conseils.*

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Abbar Boucif** *Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes et à Monsieur* **Dine Khaled** *maitre de conférence A à l'université de Saida, membres de jury qui ont apporté tous leurs soins dans l'évaluation de ce travail.*
Si en plus d'être une expérience scientifique qui tiendra toujours une place particulière dans ma vie, ces années d'études avaient été pour moi une opportunité de découvrir des personnes de principe et leur amitié m'est très précieuse.
Je pense aussi à tous mes autres amis avec qui j'ai partagé de très beaux souvenirs. Je ne peux oublier les gens avec lesquels j'avais de merveilleux moments en dehors des heures d'études et avec lesquels j'ai noué une forte amitié. Je remercie tous mes amis pour ces temps passés ensemble.
Je remercie du fond du cœur mes parents, mes frères, de m'avoir encouragé, soutenu, cru en mes capacités et d'être de tout temps à mes côtés le long de ces années d'études. Un grand merci aussi à **Dr.Khelfaoui friha** *et à toute personne ayant contribué dans cette thèse.*

Dédicace

Dédicaces

Je rends grâce à Dieu de m'avoir donné le courage, la volonté ainsi que la conscience d'avoir pu terminer mes études.

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents pour toute leur tendresse et pour leurs nombreux sacrifices. Que Dieu me les garde.

A toute la Famille Spécialement mes frères et mon épouse.

A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près durant mes études.

A tous les professeurs et enseignants qui ont participé à ma formation depuis mon premier cycle d'étude.

Benguerine Omar

Tables des matières

Remerciments…… I

Dédicace…… II

Table des matières…… III

Liste des tableaux…… IV

Liste des figures…… V

Nomenclatures……... VI

Introduction générale…… 1

Références Bibliographie…….. 4

Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

I.1. Introduction……..……... 6

I.2. La structure pérovskite…… 7

I.2.1. La structure pérovskite ABC_3…….. 7

I.2.2. La structure pérovskite ABO_3…….. 8

I.2.3. La structure des doubles pérovskites ‘ $AA'BB'O_6$ et $A_2BB'O_6$’…... 9

I.3. Critère de stabilité de la structure pérovskite…….. 11

I.3.1. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)…….. 11

I.3.2. Ionicité des liaisons…….. 12

I.3.3. Coordination en fonction du rayon ionique……. 13

I.3.4. Le rapport V_A / V_B..... 13

I.4. Propriétés optoélectroniques……... 14

I.5. Application technologique des matériaux pérovskites…… 14

Références Bibliographie…….. 15

Chapitre II : Méthodes de calcul

II.1. Introduction…… 19

II.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)…… 20

II.2.1. Equation de Schrödinger……. 20

II.2.2. L'approximation de Born- Oppenheimer……... 21

II.2.3. L'approximation de Hartree…… 22

II.2.4. L'approximation de Hartree – Fock…… 23

II.3. Formalisme de la fonctionnelle de densité…… 24

II.3.1. Historique…… 25

II.3.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn…… 25

II.3.2.1. Théorème 01…… 25

II.3.2.2. Théorème 02…… 25

II.3.3. Les équations de Kohn-Sham……. 26

II.3.4. La fonctionnelle d'échange et de corrélation…….. 30

II.3.4.1.Les approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation 30

II.3.4.1.a. Approximation de la densité locale (LDA)……... 30

II.3.4.1.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA)……... 31

II.3.4.2. Avantages et inconvénients de la LDA et GGA…….. 32

II.4. La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec potentiel total FP-LAPW……... 33

II.4.1. Introduction……. 33

II.4.2. La méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)……... 33

II.4.3. La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) 35

II.4.4. Les avantages de la méthode LAPW…….. 36

II.4.5. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)……. 37

II.4.6. La base APW avec les orbitales locales (APW+lo)…… 37

II.4.7. La méthode FP-LAPW……... 38

II.5. Le code Wien2K…… 39

II.5.1. L'initialisation…… 40

II.5.2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)……... 41

II.5.3. Détermination des propriétés…….. 41

Références Bibliographie…….. 43

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction…….. 45

III.2. Détails des calculs…… 45

III.3. Propriétés structurales…….. 46

III.3.1. La structure cristalline des composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$……. 46

III.3.2. Détermination des paramètres structuraux des composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$…… 48

III.4. Propriétés élastiques et mécaniques……. 54

III.4.1. Constantes élastiques (C_{ij})……. 54

III.4.2. Module de compressibilité ' B'…….. 57

III.4.3. Module de cisaillement 'G'……... 57

III.4.4. Rapport de Pugh (B/G)……. 58

III.4.5. Module de Young E …….. 58

III.4.6. Coefficient de Poisson ν……..... 58

III.4.7. Facteur d'anisotropie Zener ‘A’…….. 59

III.5. Propriétés électroniques…… 61

III.5.1. Structure de bande……. 63

III.5.2 Densité d’états (DOS)……. 68

III.6. Propriétés Optiques…….. 73

III.6.1. La fonction diélectrique…… 73

III.6.2. Indices de réfraction…….. 77

III.6.3. Le coefficient d’absorption …… 79

III.6.4. La réflectivité……. 81

III.7. Propriétés Thermoélectriques……... 84

III.7.1. Conductivité électrique…….. 85

III.7.2. Conductivité thermique électronique…… 90

III.7.1. Coefficient Seebeck…….. 91

III.7.4. Facteur de puissance……. 95

III.7.5. Facteur de de mérite…….. 96

Références Bibliographie…….. 97

Conclusion Générale……. 102

Production Scientifiques…… 105

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Tableau. I.1	Évolution des structures cristallines en fonction du facteur de tolérance t.	12
Tableau. III.1	Les positions atomiques de la structure cubique pour les trois doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.	47
Tableau. III.2	Rayons ioniques des éléments composant nos matériaux	51
Tableau. III.3	Valeurs du facteur de tolérance t pour les oxydes double pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.	51
Tableau. III.4	Paramètres structurales à l'équilibre (la constante de réseau a, le module de compressibilité B_0, et sa dérivée première B_0' et l'énergie minimale E_0) des oxydes double pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.	52
Tableau. III.5	Les constantes élastiques et la pression de Cauchy calculés pour les trois doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$	56
Tableau. III.6	Module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), rapport de Pugh B/G , module de Young E, facteur d'anisotropie Zener A, coefficient de Poisson ν calculés pour les trois doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.	59
Tableau. III. 7	Valeurs des gaps énergétique et masses effectives des électrons et des trous en unité de la masse de l'électron en utilisant les approches GGA et LDA des composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$, $BaSrCaWO_6$.	67

Tableau. III. 8	Valeurs des constantes diélectriques statiques $\varepsilon_1(0)$ obtenues en utilisant les approches GGA et LDA pour $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.	74
Tableau. III. 9	Valeurs des indices de réfraction $n(0)$ obtenus en utilisant les approches GGA et LDA pour $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.	79
Tableau. III. 10	Valeurs des constantes statiques de réflectivités R(0) obtenues en utilisant les approches GGA et LDA pour les composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.	83
Tableau. III. 11	Les propriétés thermoélectriques calculée S (μV/K), σ/τ(10^{18} $(\Omega.m.s)^{-1}$), (κ_e/τ) (10^{14} $W.m^{-1}.K^{-1}.s^{-1}$), *PF* (*(*$10^{11}$$W/(m.K^2.s)$ and *ZT*) des oxydes doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ à 50 K, 300 K et 1050 K par les deux approximations LDA et GGA.	89
Tableau. III. 12	Les propriétés thermoélectriques calculée de S (μV/K), $\sigma/\tau.10^{20}$ $(\Omega.m.s)^{-1}$, $(\kappa_e/\tau).10^{14}$($W.m^{-1}.K^{-1}.s^{-1}$) et *ZT* des oxydes doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ pour 300 K, 600 K et 1050 K pour les électrons (n) et les trous (p).	94

Liste des figures

N°	Titre	Page
Figure. I.1	Pérovskite $CaTiO_3$ dans la nature.	6
Figure. I.2	Cellule unitaire cubique d'une pérovskite simple.	8
Figure. I.3	Représentations de la structure Pérovskite dans sa phase cubique.	9
Figure. I.4	Représentation schématique d'une structure double pérovskite de formule $AA'BB'O_6$.	10
Figure. I.5	Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($A_2BB'O_6$).	10
Figure. II.1	Le schéma des calculs self-consistants de la fonctionnelle de densité.	29
Figure. II.2	(a) potentiel muffin-tin, (b) Division de la cellule unité en régions muffin tin (S) et régions interstitielles (I).	34
Figure. II.3	L'organigramme du code Wien.	42
Figure. III.1	La structure cristalline des composes $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.	47
Figure. III.2	Graphe représentant les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $BaSrMgTeO_6$ dans la phase non magnétique (PNM).	49
Figure. III.3	Graphe représentant les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $BaSrMgWO_6$ dans la phase non magnétique (PNM).	49
Figure. III.4	Graphe représentant les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $BaSrCaWO_6$ dans la phase non magnétique (PNM).	50
Figure. III.5	Première zone de Brillouin dans l'espace réciproque avec les points et les lignes de hautes symétries.	62
Figure. III.6	Structure de bande calculée en utilisant les approches GGA et LDA du composé $BaSrMgTeO_6$.	64
Figure. III.7	Structure de bande calculée en utilisant les approches GGA et LDA du composé $BaSrMgWO_6$.	65
Figure. III.8	Structure de bande calculée en utilisant les approches GGA et LDA du composé $BaSrCaWO_6$.	66
Figure. III.9	Densité d'états totale et partielle en utilisant les approches GGA et LDA du composé $BaSrMgTeO_6$.	69

Figure. III.10	Densité d'états totale et partielle calculée en utilisant les approches GGA et LDA du composé $BaSrMgWO_6$.	70
Figure. III.11	Densité d'états totale et partielle calculée en utilisant les approches GGA et LDA du composé $BaSrCaWO_6$.	71
Figure. III.12	La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des doubles pérovskites '$BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$'.	76
Figure. III.13	La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie des doubles pérovskites '$BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$'.	78
Figure. III.14	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon (eV) pour les composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.	80
Figure. III.15	La réflectivité optique R(ω) des composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.	82
Figure. III.16	Évolution de la conductivité électrique σ/τ (a), conductivité thermique κ_e/τ (b), coefficient Seebeck *S* (c), Facteur de puissance *PF* (d) et du facteur de mérite *ZT* (f) en fonction de température pour le composé $BaSrMgTeO_6$.	84
Figure. III.17	Évolution de la conductivité électrique σ/τ (a), conductivité thermique κ_e/τ (b), coefficient Seebeck *S* (c), Facteur de puissance *PF* (d) et facteur de mérite *ZT* (f) en fonction de température pour le composé $BaSrMgWO_6$.	87
Figure. III.18	Évolution de la conductivité électrique σ/τ (a), conductivité thermique κ_e/τ (b), coefficient Seebeck *S* (c), Facteur de puissance *PF* (d) et facteur de mérite *ZT* (f) en fonction de température pour le composé $BaSrCaWO_6$.	88
Figure. III.19	Évolution du coefficient Seebeck *S* (a), de la conductivité électrique σ/τ (b), de la conductivité thermique κ_e/τ (c), et du facteur de mérite *ZT* (d) en fonction du potentiel chimique pour le dopage de type p (potentiel chimique négatif) et de type n (potentiel chimique positif) pour les composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ à T = 300K, 600K, et 1050K.	92

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory*)

LDA : Approximation de la densité locale (*Local density approximation*)

GGA : Approximation du gradient généralisée (*Generalized gradient approximation*)

PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof

APW : La méthode des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves)

LAPW : La méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (Linearized Augmented Plane Waves)

LAPW+Lo : La méthode des ondes planes augmentées linéarisés avec les orbitales locales (Linearized Augmented Plane Waves +Local orbitals)

FP-LAPW : La méthode des ondes planes augmentées linéarisés à potentiel complet (Full Potential-Linearized Augmented Plane Waves)

R_{MT} : Rayon Muffin-Tin

B : Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

PNM : Phase Non-magnétique (*Non-magnetic phase*)

E_F : Niveau de Fermi (*Fermi level*)

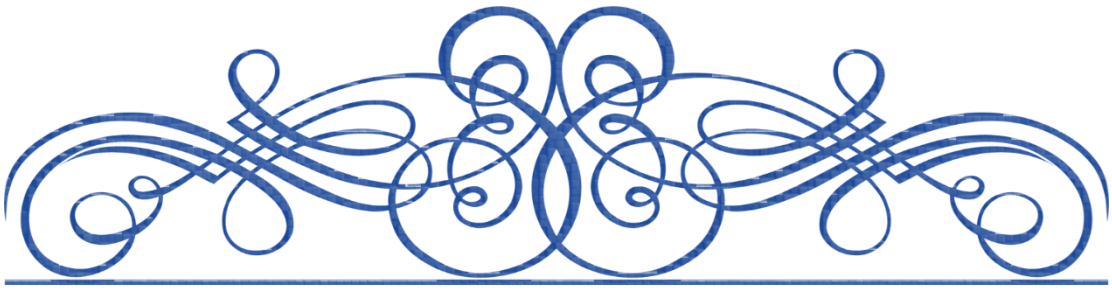
DOS : Densité d'états (*Density of States*)

PDOS : Densité d'états partièlle (*Partial Density of States*)

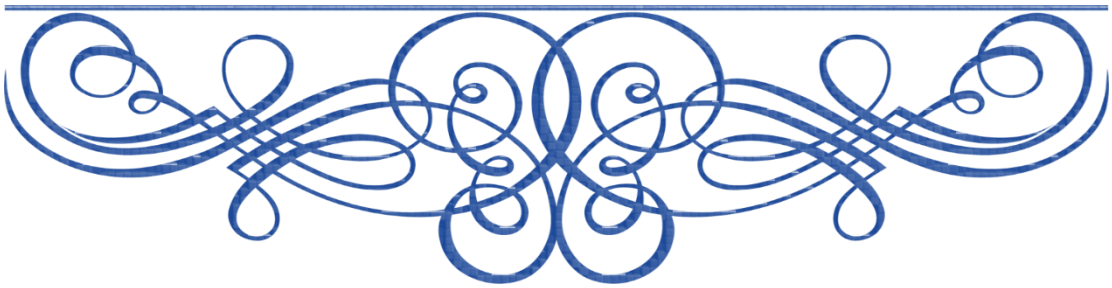
DPs : Doubles pérovskites

TE : Thermoélectriques

PF : Facteur de puissance *(Power Factor)*



Introduction Générale



Au cours des dernières décennies, un grand progrès a été réalisé par les techniques de modélisation numériques afin de donner une nouvelle dimension à l'investigation scientifique pour de nombreux phénomènes physiques ou chimiques. Parmi ces techniques numériques, les méthodes du premier principe ou appelées 'ab-initio' sont devenues aujourd'hui un outil indispensable pour calculer les propriétés des systèmes complexes. Ces nouvelles méthodes de calcul sont basées sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elles ont été capables de remplacer des expériences très coûteuses et très dangereuses et elles se sont avérées très efficaces pour déterminer et prédire avec précision une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière telles que les propriétés structurelles, magnétiques, électroniques, thermoélectriques, thermodynamiques et optiques dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. Parmi, ces méthodes, on peut citer la méthode des ondes planes augmentées linéairement avec potentiel total (FP-LAPW), la méthode de l'onde augmentée par projecteur (PAW), la méthode des orbitales Muffin Tin linéarisées (LMTO), etc….

Au cours de ces dernières années, il y a eu beaucoup de recherches et de travaux concentrés sur les pérovskites organiques-inorganiques [1-3] dans le souci d'adapter et d'améliorer des technologies de haut niveau.

Ces pérovskites ont prouvé être des matériaux dont les propriétés chimiques et physiques sont remarquables et spectaculaires telles que la photocatalyse, la magnétorésistance colossale, la piézoélectricité, la supraconductivité, la demi-métallicité et la photovoltaïque [4-9]. Et par conséquent, ces types de matériaux sont considérés comme de bons candidats dans divers domaines tels que la spintronique, l'optoélectronique, la photovoltaïques et comme générateurs thermoélectriques solaires [10-13]. L'étude des pérovskites a été lancée dans les années cinquante (1950) et depuis, plusieurs centaines de ces composés ont été synthétisés et étudiés afin de déterminer leur structure, leurs propriétés électroniques et magnétiques qui se sont révélées très prometteuses pour un large éventail d'applications

technologiques. En particulier, les doubles pérovskites se distinguent des autres matériaux par leur symétrie de composition qui peut être cubique, tétragonale ou tétraédrique [14]. De nombreuses études sur le matériau Bi_2FeCrO_6 (BFCO) sont menés afin de déterminer ses propriétés magnétiques, ses magnétisations en fonction de la température, du champ cristallin et du couplage d'échange [15]. Les pérovskites (BFCO) sont théoriquement et expérimentalement étudiées en raison de leur forte ferroélectricité, leur moment magnétique élevé et leur haute température de Curie. Les études se sont poursuivies, où les investigations sur les propriétés magnétiques de la double pérovskite Ba_2CoUO_6 ont été étudiées [16]. Le magnétisme était le point d'intérêt des recherches sur les doubles pérovskites [17, 18]. Une classe prometteuse parmi ces familles des matériaux des oxydes doubles pérovskites avec la formule générale $A_2BB'O_6$ ou $ABB'O_3$ a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Ici, nous nous sommes intéressés par l'étude d'une nouvelle famille des oxydes doubles pérovskites de la forme $AA'BB'O_6$ où les sites (AA') sont occupés par des ions d'alcalino-terreux ou des lanthanides et les sites (BB') par des ions des métaux de transitions. Les sites A ou B sont représentés par la structure Rock-Salt qui s'est avéré être très bénéfique pour ces pérovskites, leur donnant des propriétés ferroélectriques très intéressantes et plusieurs autres propriétés physiques. Par exemple, certains d'entre eux qui contiennent les cations magnétiques peuvent fournir des opportunités intéressantes pour la réalisation de nouveaux matériaux magnétoélectriques ou multiferroïques [19]. De plus, ces matériaux sont particulièrement intéressants grâce aux cations B et B' qui ont la possibilité de se caser sur des sites octaédriques, donnant naissance à de nouvelles propriétés physiques. Ceci peut être fait en plaçant des atomes de rayon ionique différent et de charge différente sur les sites de ces cations.

Dans ce présent travail, le choix a été fixé sur les oxydes doubles pérovskites telles que « $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ » pour les raisons suivantes : elles n'ont pas été étudiées auparavant, excepté pour les travaux effectués par Ait Haddouch et al. [20]. Cette étude a été théorique et

expérimentale et a porté sur la détermination des propriétés électroniques et optiques de $BaSrMgTeO_6$ (BSMTO). En outre, en raison de leur nature moins toxique et plus sécurisante, ces pérovskites peuvent être des candidats prometteurs pour la physique des semi-conducteurs. Et dans tout cela, elles possèdent un caractère semi-conducteur avec des gaps énergétiques directs et indirects, paramètres clé pour qu'ils soient sélectionnés comme matériaux potentiels pour des applications optoélectroniques et comme dispositifs dans les cellules solaires.

Ainsi, la présente étude décrite dans cette thèse consiste à réaliser une étude computationnelle basée sur la méthode des ondes planes augmentée linéarisée avec un potentiel total (FP-LAPW) [21] en utilisant l'approximation de densité locale (LDA) [22] et l'approximation de gradient généralisée (GGA) [23] afin de déterminer les propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des matériaux :' $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$'.

L'objectif principal du travail de recherche de cette thèse, est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurelles telles que : (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée), les propriétés élastiques et mécaniques telles que (le module de compressibilité, module de cisaillement, module de Young, rapport de Pugh, coefficient de poisson, facteur d'anisotropie Zener), les propriétés électroniques telles que : (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle), ainsi que les propriétés optiques telles que : (la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et le spectre de réflectivité) et enfin les propriétés thermoélectriques telles que : (le coefficient Seebeck, la conductivité thermique et électrique et le facteur de mérite) pour les trois oxydes doubles pérovskites '$BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$'.

Notre manuscrit est structuré de la manière suivante :

- Le premier chapitre est consacré à donner l'historique des pérovskites ainsi que leurs applications technologiques.

- Dans le chapitre II, les concepts de base de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ainsi que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW sont passés en revue.
- Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus et les interprétations concernant les propriétés structurelles, élastiques, mécaniques, électroniques, optiques et thermoélectriques des composés '$BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$'.
- Enfin, une conclusion générale récapitulant l'essentiel des points abordés sur la qualité et l'intérêt de ces matériaux ainsi que la liste des résultats les plus marquants, est présentée à la fin du manuscrit, tout en proposant des voies d'applications futures.

Références Bibliographiques

[1] M.M. Lee, J.I. Teuscher, T.Miyasaka, H.J. Snaith, Science 338, 643-647 (2012).

[2] Mir, S.A., Gupta, D.C, RSC Adv.10, 26277-26287, (2020).

[3] A. Natik, Y. Abid, R. Moubah, M. Abid and H.Lassri, Solid State Comm 319, 114006, (2020).

[4] H. Tanaka, M. Misono, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 5, 381-387, (2001).

[5] R. J. cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, R. Farrow, L.W. Rupp, A.E. White, K. Short, W.F. Peck, T. Kometani, Nature 332, 814-816, (1988).

[6] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura, Nature, 380, 141-144, (1996).

[7] T.M. Bhat and D.C. Gupta, RSC Adv 6, 80302 (2016).

[8] Y. Takahashi, H. Hasegawa and T. Inabe, J. Solid State Chem. 205, 39 (2013).

[9] Y. He, and G. Galli, Chem. Mater. 26, 5394 (2014).

[10] A.E. Maughan, A.M. Ganose, M.A. Almaker, D.O. Scanlon, J.R. Neilson, Chem. Mater. 30, 3909-3919 (2018).

[11] Md.N. Islam, J. Podder, T. Saha and P. Rani. RSC Adv., 11, 24001-24012 (2021).

[12] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.B. Song, H.S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu and Y. Yang, Science, 345, 542-546, (2014).

[13] J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Gratzel, Nature, 499, 316-319, (2013).

[14] A. Roy and D. Vanderbilt. Phys. Rev. B 83, 134116, (2011).

[15] S. Idrissi, H. Labrim, S. Ziti, R. Khalladi, N. El Mekkaoui, I. El Housni, S. Mtougui and L. Bahmad, Journal of Electronic Materials, 48, 3579-3587, (2019).

[16] M. Arejda, M. Kadiri, A. Abbassi, A. Slassi, A. AitRaiss, L. Bahmad and A. Benyoussef, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 29, 2659-2667, (2016).

[17] M. El Yadari , L. Bahmad, A. El Kenz, A. Benyoussef, journal of Alloys and Compounds, 579, 86-91, (2013).

[18] S. Idrissi, R. Khalladi, S. Mtougui, S. Ziti, H. Labrim, I. El Housni , N. El Mekkaoui, L. Bahmad, physica A, 523, 714-722, (2019).

[19] S.-W. Cheong, M. Mostovoy, Nat. Mater 6, 13 -20, (2007).

[20] M. AitHaddouch, A. Abbassi, Y. Aharbil, H. Labrim, Y. Tamraoui, F. Mirinioui, A.Benyoussef, L. Laânaband S. Benmokhtar. Journal of Applied Surfaces and Interfaces 1 (1-3), 1-6, (2017).

[21] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev. B, 24 864, (1981).

[22] Perdew .J .P and Wang, Phys. Rev.B 45, 13244, (1992).

[23] Perdew JP, Burke S, Ernzerhof M. Phys Rev Lett. 77, 3865–3868, (1996).

Généralités sur les pérovskites

Chapitre I

I.1. Introduction :

Le terme pérovskite est attribué à un groupe de composés, dont le nom provient du minéral de titanate de calcium $CaTiO_3$ (voir figure I.1) qui présente une structure cristalline analogue et qui a été découvert la première fois par le minéralogiste allemand Gustav Rose en 1839 dans les montagnes de l'Oural. Ce dernier a nommé ce minéral en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856).



Figure I.1 : Pérovskite $CaTiO_3$ dans la nature.

Les pérovskites simples sont les plus courantes, leur formule générale est de la forme : ABX_3 où A étant le plus gros cation à faible degré d'oxydation, B est le plus petit cation qui est entouré par un octaèdre d'anion X. Cet anion X peut être un oxyde, un fluorure et dans certains cas, il peut être un chlorure, un bromure, un iodure, un sulfure ou un hydrure. Mise à part cette pérovskite simple, il y'a d'autres dérivées telles que la forme $A_2BB'O_6$ ou la forme $AA'BB'O_6$ où A, A' sont des ions alcalino-terreux ou des terre rare, B est un alcalin terreux généralement pour les composées non magnétiques et des métaux de transition pour les composées magnétiques et B' est un métal de transition. Ce type de pérovskites peut présenter une grande variété de structures cristallines avec différents groupes d'espaces, dont les systèmes les plus courants sont (**$Fm\bar{3}m$**), (**$R\bar{3}$**), (**I4/m**), (**I2/m**) et (**$P2_1/n$**) [1].

La particularité de cette famille réside dans la variété incroyable des propriétés physicochimiques sensibles aux distorsions structurales, et à la composition chimique des cristaux tels que le transport électrique, la métallicité, la multiferroicité, la piézoélectricité, l'existence de couplage entre ces ordres ferroïques, la supraconductivité, le magnétisme, l'optique et l'élasticité.

Ceci souhaitable à cause de leurs importances dans le domaine technologique et ouvre la porte pour avoir accès à de nombreuses applications technologiques incluant la magnétorésistance colossale (CMR), l'optoélectronique, la spintronique, la photocatalyse, la micro-électronique, la photovoltaique, les capteurs de gaz, la cathode pour les piles à combustibles solides et les détecteurs infrarouges...etc.

I.2. La structure pérovskite

I.2.1. La structure pérovskite ABC_3

La structure pérovskite de la formule chimique générale du type ABC_3 cristallise dans la structure cubique où le cation A de grand rayon ionique est typiquement un alcalino-terreux ou un terre rare et B est typiquement un cation de métal de transition [2].

Dans la structure pérovskite :

- Le cation A est coordonnée avec 12 atomes (coordinance égale à 12).
- Le cation B est coordonné avec 6 atomes (coordinance égale à 6).
- L'anion C possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations de type A et 2 de type B).

Donc la structure ressemble à un réseau d'octaèdres BC_6 partagés en coin, où tous les angles B-C-B sont 180°.

La figure I.2 représente une structure pérovskite cubique idéale avec une formule chimique générale ABC_3 où :

- La sphère bleue représente le cation A
- La sphère verte représente le cation B
- La sphère rouge représente le cation C

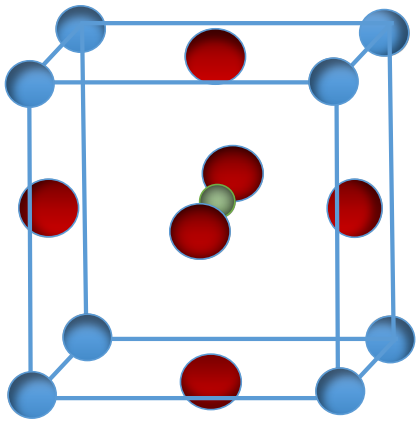


Figure I.2 : cellule unitaire cubique d'une pérovskite simple.

L'anion C, est typiquement de l'ion oxygène $\boldsymbol{O^{2-}}$, mais les pérovskites avec d'autres anions comme fluorure $\boldsymbol{F^{-}}$ [3], bromure $\boldsymbol{Br^{-}}$ [4] ou sulfure $\boldsymbol{S^{2-}}$ [5]…etc, également connus pour exister.

I.2.2. La structure pérovskite ABO_3

Les oxydes pérovskites ont une composition chimique de la forme ABO_3, sa structure peut être décrite comme un réseau cubique de groupe d'espace **$Pm\bar{3}m$** (#221) avec un paramètre de maille au voisinage de 3.9 Å. En revanche, ont souligné un grand intérêt technologique, grâce à leurs de nombreux changements sont possibles sur les sites A ou B ce qui permet des changement des propriétés intrinsèques du matériau produisant ainsi de nouvelles propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B, cela conduit à la formation d'une très large classe de composés, de nombreuses applications à cause de leurs propriétés uniques du laser accordable [6], les domaines cristallins [7], l'interaction électron-phonon [8,9], ainsi que les comportements de transition de phase [10]. Il existe de nombreuses formules de pérovskite de type oxydes tel que le ($BaThO_3$, $PbTiO_3$, $BiAlO_3$...) [11]. L'application de ces matériaux dans le domaine des céramiques pour électronique.

Les pérovskites de maille élémentaire ABO_3 se cristallisent dans une structure cubique selon deux façons en fonction du choix de l'origine.

- Dans la première façon, le cation A est au sommet (se trouve à l'origine). Il occupe la position **1a** (0, 0, 0), le cation B occupe le site octaédrique au centre du cube dans la position **1b** (1/2, 1/2, 1/2) et l'anion O^{2-} est placé au centre des faces et occupe les positions **3c** (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0) (voir la figure I.3a).
- Dans la deuxième façon, le cation A occupé la position **1b** (1/2, 1/2, 1/2), le cation B se trouve à l'origine et occupe la position **1a** (0, 0, 0) et l'anion O^{2-} se trouve au milieu de chaque arrête, à la position **3d** (1/2, 0, 0), (0, 0, 1/2), (0, 1/2, 0) (voir la figure I.3b).

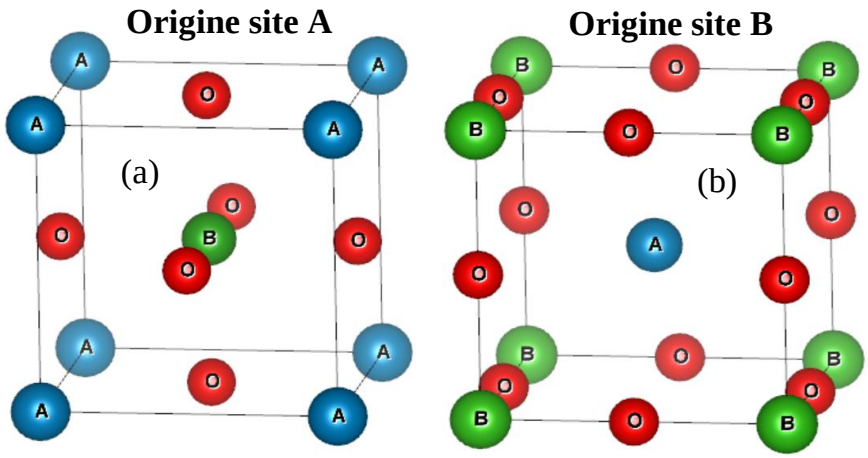


Figure I.3 : Représentation de la structure Pérovskite dans sa phase cubique.

I.2.3. La structure des doubles pérovskites ' $AA'BB'O_6$ et $A_2BB'O_6$'

Depuis la première proposition des oxydes doubles pérovskites ordonnées par Ward et Longo en 1961 [12], l'étude des oxydes doubles pérovskites est devenue très active et des investigations intensives publiées par des théoriciens et des expérimentateurs ont vu le jour.

Les oxydes doubles pérovskites ordonnées se divisent en deux sous-familles :

- La première sous-famille inclue les oxydes doubles pérovskites ordonnées sur le site A de formule $AA'BB'O_6$ composée de deux pérovskites simples (ABO_3) et ($A'B'O_3$) alternées sur les trois directions cristallographiques où A et A' peuvent être des métaux alcalino-terreux ou des lanthanides et B, B' sont des métaux de transitions (voir la Figure I.4).

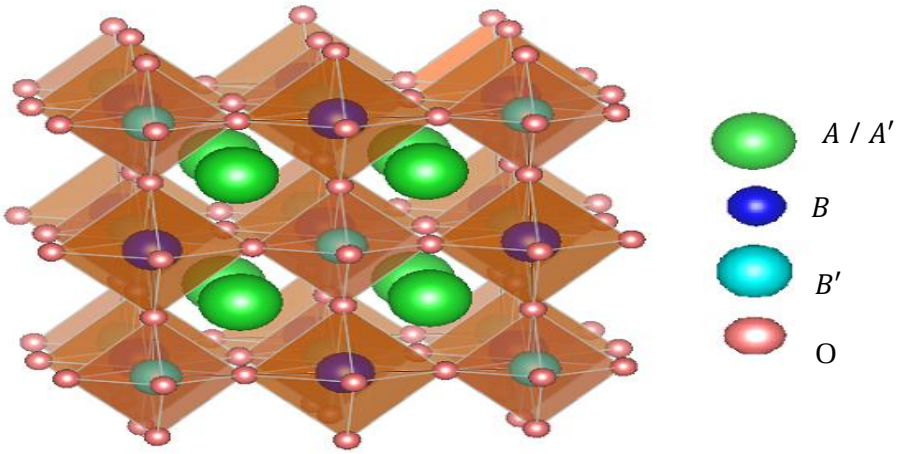


Figure. I.4 : Représentation schématique d'une structure double pérovskite de formule $AA'BB'O_6$.

- La deuxième sous-famille représente les oxydes doubles pérovskites ordonnées sur le site B de formule $A_2BB'O_6$, les deux métaux de transition B et B' entourés par les anions oxyde formes des octaèdres BO_6 et $B'O_6$ joints par les sommets (voir la Figure I.5).

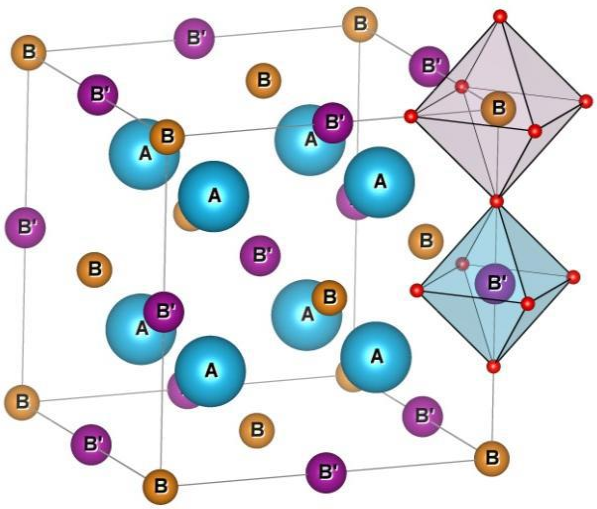


Figure. I.5 : Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($A_2BB'O_6$).

I.3. Critère de stabilité de la structure pérovskite ABO_3 et double pérovskite $AA'BB'O_6$

La stabilité des pérovskites simples et doubles se base sur les facteurs externes tels que la pression et la température et les facteurs intrinsèques tels que les rayons ioniques respectifs des cations et des anions et la différence d'électronégativité entre les cations et les anions.

En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques.

I.3.1. Facteur de tolérance :

La flexibilité de la structure pérovskite telle que $ABO_3, A_2BB'O_6, AA'BB'O_6$ se prête à une grande variété d'applications, et la relation entre les longueurs des sous-réseaux $A-O$, $A'-O$ et $B-O$, $B'-O$ joue un rôle très important dans la stabilité de la structure et la détermination des propriétés de ces matériaux.

V.M. Goldschmidt a énoncé une condition de stabilité qui définit la taille maximale du cation A via un facteur de tolérance t ou facteur de Goldschmidt [13], qui permet de mesurer la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes et un indicateur de la stabilité et de la distorsion de la structure pérovskite du type ABO_3 en fonction des longueurs des liaisons : d_{A-O} (entre le cation A et l'anion O^{2-}) et d_{B-O} (entre le cation B et l'anion O^{2-}), et il est défini de la manière suivante :

- pour la structure pérovskite de type ABO_3 :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \qquad \text{I.1}$$

- pour la structure double pérovskite de type $A_2BB'O_6$:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B + r_{B'}}{2} + r_O\right)} \qquad \text{I.2}$$

- pour la structure pérovskite de type $AA'BB'O_6$:

$$t = \frac{\frac{r_A + r_{A'}}{2} + r_O}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B + r_{B'}}{2} + r_O\right)} \qquad \text{I.3}$$

Où r_A, $r_{A'}$, r_B, $r_{B'}$ et r_O sont les rayons ioniques respectifs des cations et de l'anion d'oxygène.

Selon la valeur de t, la structure des pérovskites est cubique pour des valeurs de « t » au voisinage de « 1 ». Plus la valeur de ce facteur de Goldschmidt s'éloigne de 1, plus la maille est déformée car les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06 [14].

Selon la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le **Tableau I.1.**

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

$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t > 1.06$
ilménite	$0.75 < t < 0.90$ Distorsion Orthorhombique	$0.90 < t < 0.95$ Distorsion rhomboédrique	$0.95 < t < 1.06$ Cubique	Hexagonal

I.3.2. Ionicité des liaisons

Le second critère de stabilité de la structure pérovskite de type ABO_3, $A_2BB'O_6$ *et* $AA'BB'O_6$ est l'ionicité de la liaison anion-cation.

Le nombre de liaisons ioniques est proportionnel à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions dans les structures pérovskites de type ABO_3, $A_2BB'O_6$ et $AA'BB'O_6$ où le caractère ionique moyen de ces structures peut être quantifié à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de *Pauling* [15].

- Pour la structure du type ABO_3 le caractère ionique moyen peut être décrit par la formule suivante :

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

❖ Pour la structure du type $A_2BB'O_6$ le caractère ionique moyen peut être décrit par la formule suivante :

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

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O}+\chi_{B-O}+\chi_{B'-O}}{3} \quad \text{I.6}$$

❖ Pour la structure du type $A_2BB'O_6$ le caractère ionique moyen peut être décrit par la formule suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A/A'-O} + \chi_{B/B'-O}}{2} \quad \text{I.7}$$

Ou :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{A'-O} + \chi_{B-O} + \chi_{B'-O}}{4} \quad \text{I.8}$$

Où $\chi_{(A/A'-O)}\, et\, \chi_{(B/B'-O)}$ illustrent respectivement les différences d'électronégativité entre les cations A/A' et B/B' et les oxygènes associés. La structure pérovskite est reconnue plus stable quand le caractère ionique des liaisons cation anion $\bar{\chi}$ présentent un fort caractère ionique.

I.3.3. Coordination en fonction du rayon ionique

Il existe un autre critère pour la stabilité idéale de la structure, qui est la coordination en fonction du rayon ionique où le cation B doit avoir un rayon ionique supérieur à 0.51 Å pour pouvoir garder la coordinence 6 et le rayon ionique de A doit être supérieur à 0.9 Å [16] pour une coordinence de 12.

I.3.4. Le rapport V_A / V_B

Le dernier paramètre qui définit un critère de stabilité est le volume, où le rapport du volume du polyèdre V_A/V_B des cations A et B respectivement vaut 5 [17]. Ce rapport V_A/V_B est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite. La distorsion de la structure devient petite quand la valeur du rapport V_A/V_B est plus grande.

Dans le cas du composé $SrTiO_3$, sa structure est très proche de la structure idéale avec $a = 3.905$ Å, $t = 1.009$ et $V_A/V_B = 4.9998$ [18].

I.4. Propriétés optoélectroniques

Parmi les matériaux les plus étudiés dans la chimie et la physique à l'état solide sont les pérovskites car ils jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, dans la vie de tous les jours et dans le monde de l'industrie. Ils présentent plusieurs propriétés physico-chimiques fondamentalement intéressantes telles que les propriétés mécaniques, élastiques, thermoélectriques, magnétiques et en particulier les propriétés optoélectroniques.

En raison de la stabilité thermique élevée, la plupart des pérovskites ont acquis une grande importance en optoélectronique. A titre d'exemple ; on peut citer la pérovskite '$SrThO_3$' qui est un semi-conducteur à large bande interdite [19], et la pérovskite '$RbCaF_3$' dont le gap vaut 10 eV [20]. Les grandes valeurs du gap, rend ces oxydes et halogénures très attrayants pour les applications optoélectroniques. Les approches du premier principe ont réussi à calculer les propriétés optoélectroniques de certains matériaux pérovskites [21-26] qui se concordent très bien avec les résultats expérimentaux. Et ces propriétés optoélectroniques de ces pérovskites trouvent leurs applications dans des dispositifs optoélectroniques notamment comme émetteurs de lumière, fibres optiques et détecteurs de lumière.

I.5. Domaines d'application des pérovskites

Il est bien connu que les propriétés physiques des pérovskites dépendent fortement de la nature des cations constituants ainsi que des caractéristiques structurelles, en particulier l'ordre ionique et la distorsion octaédrique. Ce qui produit une variété incroyable de propriétés intéressantes telles que les propriétés mécaniques, élastiques, thermoélectriques, magnétiques, la supraconductivité, la conductivité électrique polarisée par spin, conductivité ionique, la magnétorésistance, la ferroélectricité, propriétés catalytiques, et la multiferroicité [27-32]. Cette variété de propriétés a suscité un intérêt particulier dans divers domaines technologiques notamment dans la conception des

mémoires, des condensateurs, des appareils à micro-ondes, l'électronique ultrarapide, comme catalyseurs [33-37], colorants non polluants, céramiques transparentes, cellules photovoltaïques et dans la détection de gaz [38, 39] ou d'ions [40]. Pour cette raison A. Reller et T. Williams ont appelé les pérovskites « les caméléons chimiques » [41]. En outre, les fluoro-pérovskites sont utilisés dans le domaine médical pour mesurer la dose pendant la radiothérapie, et peuvent également être utilisées dans la fabrication des plaques d'imagerie radiologique pour les rayons X [42], les capteurs [43, 44], la magnétorésistance [45], le transistor [46], les cellules solaires [47] et les condensateurs de haute tension (high-voltage capacitor) [48, 49].

Références Bibliographiques

[1] Sami Vasala, Maarit Karppinen, Progress in Solid State Chemistry 43, 1-36, (2015).

[2] M.Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, ad M. Driz."Full potential colculation of structural electronic end optical properties of KMgF3," 91, 85-191 (2005)

[3] P, Berastegui, S. Huli, and S-G Eriksson, "A low-Lemperature structural phase transition m CsPbF3/' J. Phys. : Condens. Mntter 13. 5077-5088 (2001).

[4] J. M Léger, A. M. Redon. C. Andiaud, and F. Pelle. 'Isotropic impression of tlie linear-chain perovskite-type CsCdBr3 up to 20 CPa," Phys. Rev. 8 41, 9276-9282 (1990).

[5] O. Muller and R. Roy, "The Major Teruary Structural Families," Spriuger, NewYork- Heidelberg-Berlin. (1974).

[6] J M Garcia-Lastra, J Y Buzaré, M T Barriuso, J A Aramburu and M Moreno, *Phys.* Rev. B75, 155101 (2007).

[7] M C M de Lucas, F Rodriguez and M Moreno, J. Phys.: Condens. Matter 7, 7535 (1995).

[8] C N Avram, M G Brik, I Tanaka and N M Avram, Physica B355, 164 (2005).

[9] F Lahoz, B Villacampa and R Alcala, J. Phys. Chem. Solids 58, 881 (1997).

[10] A.S. Verma, V.K. Jindal, J. Alloys Compd. 485, 514 (2009).

[11] Jean-Marie Haussonne, Claude Carry, Paul Bowenand, James Barton. Céramiques et Verres. France, 1ère édition, Page (2005).

[12] J. Longo and R. Ward, J. Am. Chem. Soc. 83, 2816-2818 (1961).

[13] V.M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetetze der Element VII, VIII (1927/1928).

[14] Landolt-Bornstein, Ma gnétic oxides and related compounds III/4a, Springer Verlag (1970).

[15] L. Pauling, New-York: Cornell University Press. p. 267, (1967).

[16] J. B. Goodenough and J. Longo, Landolt-Börnstein Tabellen Neue Serie III/4a, Springer Verlag, Berlin (1970).

[17] N. W. Thomas, Acta Cryst. B 54, 337-344 (1989).

[18] J. Hutton and R.J. Nelmes, Acta Cryst. A 37, 916-920 (1981).

[19] I.R. Shein., K.I. Shein., A.L. Ivanovskii.,Journal of Nuclear Materials 361, 69–77, (2007).

[20] A. N. Belsky. P. Chevallier, E. N. Melchakov, C. Pedrini. P. A. Rod-nyi, and A. N. Vasilev, "Fast luminescence of undoped $PbWO_4$ crystal," Chemical Physics Letters 278, 369-372 (1997).

[21] Z. Nabi, A. Kellou, S. Mabih, A. Khalfi. and N. Benosman, "Optoelectronic properties of rutile SnO_2 and orthorhombic SnS and SnSe compounds" 98, 104415 (2003),

[22] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, and B. Sahraoui, "Calculation of structural, optical and electionic properties of ZnS. ZnSe, MgS, MgSe aud their quaternary alloy $Mg_{1-x}Zn_xSySe_{1-y}$," Materials Science and Engineering B 100, 163- 171 (2003).

[23] S. Kumar, T. K. Maurya, and S. Auluck, "Electronic and optical properties of ordered $Be_xZn_{1-x}Se$ alloys by the FPLAPW method." J. Phys Condens Mattel 20, 075205 (2008).

[24] A. Moskvin, A. Makhnev, L. Nomerovannaya, N. Loshkareva, and A. Balbashov, "Interplay of p− d and d− d charge transfer transitions in rare-earth perovskite manganites," *Physical Review B*, vol. 82, p. 035106, (2010).

[25] H. Jin, J. Im, and A. J. Freeman, "Topological insulator phase in halide perovskite structures," *Physical Review B*, vol. 86, p. 121102, (2012).

[26] R. A. Jishi, O. B. Ta, and A. A. Sharif, "Modeling of lead halide perovskites for photovoltaic applications," The Journal of Physical Chemistry C, vol. 118, pp. 28344-28349, (2014).

[27] W.E. Pickett, D.J. Singh, Phys. Rev. B 53(3), 1146- 1160, (1996).

[28] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, Nature 395, 677-680, (1998).

[29] R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, R. Farrow, L.W. Rupp, A.E. White, K. Short, W.F. Peck, T. Kometani, Nature 332, 814 – 816 (1988).

[30] Murtaza, G., Ahmad, I., Amin, B., Afaq, A., Maqbool, M., Maqssod, J., … Zahid, M. Investigation of structural and optoelectronic properties of $BaThO_3$. Optical Materials, 33(3), 553–557, (2011).

[31] H. Tanaka, M. Misono, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 5, 381-387 (2001).

[32] S.-W. Cheong, M. Mostovoy, Nat. Mater. 6,13-20 (2007).

[33] J.W. Hightower and D.A. van Leirsburg, (R. L. Klimisch and J. G. Larson. eds.) p. 63. Plenum Press, New York, USA (1975).

[34] M. Li, M.J. Pietrowski, R.A. De Souza, H. Zhang, I.M. Reaney, S.N. Cook, J.A. Kilner, D.C. Sinclair, Nat. Mater. 13(1) 31-35, (2014).

[35] J. M. Thomas and W. J. Thomas, Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany (1997).

[36] L. G. Tejuca and J. L. G. Fierro. Marcel Dekker, New York, USA (1993).

[37] M. A. Pena and J. L. G. Fierro, Chem. Rev. 101, 1981-2017 (2001).

[38] Z. -G. Zhou, Z.-L Tang and Z. –T. Zhang, Sens. Actuators B 93, 356-361 (2003).

[39] L. Jingbo, L. Wenchao, Z. Yanxi and W. Zhimin, Sens. Actuators B 75, 11-17 (2001).

[40] Y. Shimizu, Y. Ishikawa, K. Iseki and S. Takase, J. Electrochem. Soc. 147, 3931-3934 (2000).

[41] J-M Haussonne, Techniques de l'Ingénieur, E1820 (1996).

[42] G. Murtaza, R. Khenata, M. Khalid, and S. Naeem, "Elastic and optoelectronic properties of $RbMF_3$ (M= Zn, Cd, Hg): A mBJ density functional calculation," *Physica B: Condensed Matter,* vol. 410, pp. 131-136, (2013).

[43] J. W. Fergus, "Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical,* vol. 123, pp. 1169-1179, (2007).

[44] K. Wang, G. Li, S. Wang, S. Liu, W. Sun, C. Huang, *et al.*, "Dark-Field Sensors based on Organometallic Halide Perovskite Microlasers," *Advanced Materials,* vol. 30, p. 1801481, (2018).

[45] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu, "Colossal magnetoresistance manganite perovskites: relations between crystal chemistry and properties," *Chemistry of materials,* vol. 10, pp. 2641-2652, (1998).

[46] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, *et al.*, "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH3NH3PbI3," *Science,* vol. 342, pp. 344-347, (2013).

[47] S. D. Stranks and H. J. Snaith, "Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices," *Nature nanotechnology,* vol. 10, p. 391, (2015).

[48] S. Liu, Z. Xiu, J. a. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, *et al.*, "Combustion synthesis and characterization of perovskite $SrTiO_3$ nanopowders," *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 457, pp. L12-L14, (2008).

[49] E. Mete, R. Shaltaf, and Ş. Ellialtıoğlu, "Electronic and structural properties of a 4 d perovskite: cubic phase of $SrZrO_3$," *Physical Review B,* vol. 68, p. 035119, (2003).

Méthodes de calcul

Chapitre II

II.1. Introduction :

La recherche en physique s'exerçait jadis suivant deux modes : théorie et expérimentation. Les dernières décennies ont vu la simulation numérique s'imposer comme une troisième approche. Toutes les méthodes de calcul dans la théorie fonctionnelle de la densité peuvent être classées en trois groupes selon la méthode utilisée pour la détermination du potentiel :

- Méthodes Ab-initio (self consistent)

Sont des méthodes des calculs du premier principe pour lesquelles on utilise seulement les données intrinsèques du matériau comme paramètre de maille, réseau d'espace pour résoudre l'équation de Schrödinger. Les méthodes *ab initio* cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables.

- Méthodes empiriques :

Ce sont des méthodes phénoménologiques pour lesquelles on utilise les données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus (le potentiel) qui donneront un bon accord entre la théorie et l'expérience.

- Méthodes semi-empiriques

Ces méthodes utilisent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour déterminer les structures de bandes.

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de parler à leur sujet « d'expériences numériques », cette appellation définit le fait d'un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée : cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences. D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numériques. On peut ainsi explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissances expérimentales a priori des systèmes étudiés. L'absence de

paramètres empiriques permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience.

II.2. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons.

II.2.1. Equations de Schrödinger

Le problème qui se trouvait dans la théorique fondamentale de la physique des solides consistait à comprendre l'organisation intime entre électrons et noyaux qui sont à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avérait être insuffisante et il fallait faire un appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons).

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{n.n} + V_{n.e} + V_{e.e} \qquad \text{(II.2)}$$

Cette équation représente les différentes contributions à l'énergie totale d'un système.

$T_n = \frac{-\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\Delta {R_i}^2}{M_i}$: L'énergie cinétique des noyaux.

$T_e = \frac{-\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\Delta {r_i}^2}{m_e}$: L'énergie cinétique des électrons.

$V_{n.n} = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R_i}-\vec{R_j}|}$: L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$V_{n.e} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{ij}\frac{e^2 z_i}{|\vec{R_i}-\vec{r_j}|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$V_{e.e} = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à-dire les énergies fondamentales. En d'autres mots, la résolution du problème aux valeurs propres est complètement équivalent à la minimisation d'une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnel approprié.

Cela dit, il faut noter que la résolution de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible dès que le nombre de corps soit supérieur ou égal à deux. A cet effet, trois approximations ont été établies pour résoudre ce problème qu'on va voir dans les paragraphes suivants.

II.2.2. L'approximation de Born-Oppenheimer

En se basant sur l'idée que la masse des noyaux est très grande devant celle des électrons. Born-Oppenheimer commençait par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et prenait en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. Il négligeait ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devenait une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{total} = T_e + V_{n.e} + V_{e.e} \qquad \text{(II.3)}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n, pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange

d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

Cette approximation seule ne suffit à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [1].

II.2.3. L'approximation de Hartree

En 1928, Hartree fut le premier à proposer une méthode, dans laquelle la fonction d'onde à *Ne* électrons $\Psi\ (r_i)$ est représentée comme le produit de fonctions d'onde à une particule [2].

$$\Psi_{Approchée=}\Psi(\overrightarrow{r_1}.\overrightarrow{r_2}\ldots\ldots\overrightarrow{r_{Ne)}} = \Psi_1(\overrightarrow{r_1})\Psi_2(\overrightarrow{r_2})\ldots\ldots\Psi_{Ne}(\overrightarrow{r_{Ne}}) \qquad \text{(II.4)}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale $V_{e.e}$ du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une solution à $H\Psi = E\Psi$ est donnée pour tout état tout en respectant la condition de stationnarité.

$$\delta\frac{\langle\Psi/H/\Psi\rangle}{\langle\Psi/\Psi\rangle} = 0 \qquad \text{(II.5)}$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext} + V_i\right)\Psi_i(\overrightarrow{r}) = E_i\Psi_i(\overrightarrow{r}) \qquad \text{(II.6)}$$

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

Dans l'équation (II-6), V_{ext} représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et V_i le potentiel moyen représentant la répulsion coulombienne exercée sur l'électron *i* par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$V_i = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho_i(\overrightarrow{r'})}{|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{r_j}|} d^3\overrightarrow{r'} \quad \text{(II.7)}$$

La densité électronique au point *r* ' s'exprime comme suit :

$$\rho_i(\overrightarrow{r'}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N_e} \left|\Psi_j(\overrightarrow{r'})\right|^2 \quad \text{(II.8)}$$

Il existe *Ne* équations de la forme (II-6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $V_i(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires.

II.2.4. L'approximation de Hartree-Fock

En 1930, Fock [3] a montré que la fonction d'onde de Hartree $(II.4)$ viole le principe d'exclusion de Pauli qui requiert que le signe de ψ change lorsque deux de ses arguments sont interchangés :

$$\Psi(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}\ldots\overrightarrow{r_i},\ldots\overrightarrow{r_j}\ldots\overrightarrow{r_{Ne)}} = -\Psi(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2}\ldots\overrightarrow{r_j},\ldots\overrightarrow{r_i},\ldots\overrightarrow{r_{Ne)}} \quad \text{(II.9)}$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique.

Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i.

Hartree et Fock [4] ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant, appelée ' déterminant de Slater' [5].

$$\Psi\left(\overrightarrow{r_1}\overrightarrow{S_1}.\overrightarrow{r_2}\overrightarrow{S_2}\ldots\ldots\overrightarrow{r_{Ne}}\overrightarrow{S_{Ne}}\right) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}}\begin{vmatrix} \Psi_1\left(\overrightarrow{r_1}\overrightarrow{S_1}\right) & \Psi_1(\overrightarrow{r_2}\overrightarrow{S_2}) & \ldots & \Psi_1(\overrightarrow{r_{Ne}}\overrightarrow{S_{Ne}}) \\ \Psi_2\left(\overrightarrow{r_1}\overrightarrow{S_1}\right) & \Psi_2(\overrightarrow{r_2}\overrightarrow{S_2}) & \ldots & \Psi_2(\overrightarrow{r_{Ne}}\overrightarrow{S_{Ne}}) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \Psi_{Ne}\left(\overrightarrow{r_1}\overrightarrow{S_1}\right) & \Psi_{Ne}(\overrightarrow{r_2}\overrightarrow{S_2}) & \ldots & \Psi_{Ne}(\overrightarrow{r_{Ne}}\overrightarrow{S_{Ne}}) \end{vmatrix} \quad \text{(II.10)}$$

Où *S* représente le spin.

La fonction ψ donnée par l'équation $(II.10)$ conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [6].

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{ext} + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N_e}\int d^3\overrightarrow{r'}\frac{\left|\Psi_j(\overrightarrow{r'})\right|^2}{\left|\vec{r}-\overrightarrow{r'}\right|}\right]\Psi_i(\overrightarrow{r})$$

$$-\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\sum\int d^3\overrightarrow{r'}\frac{\Psi_j{}^*(\overrightarrow{r'})\Psi_i(\overrightarrow{r'})}{\left|\vec{r}-\overrightarrow{r'}\right|}\Psi_j(\overrightarrow{r})\,\delta S_i S_j = E_i\Psi_i(\overrightarrow{r}) \qquad \text{(II.11)}$$

Ces équations diffèrent des équations de Hartree $(II.6)$ par un terme supplémentaire dans le membre de gauche, appelé terme d'échange. La complication introduite par le terme d'échange est considérable. Dans cette méthode, l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde. Cette méthode prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres électrons, car l'électron est placé dans un champ moyen.

Les méthodes avec interaction de configuration sont alors apparues, mais toutes ces méthodes dérivées de Hartree-Fock ne tiennent compte que d'une partie de l'énergie de corrélation et s'adressent à des petits systèmes car elles sont très coûteuses en temps de calculs. Pour les molécules de taille plus importante ou pour les solides, les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'avèrent bien plus adaptées.

II.3. Formalisme de la fonctionnelle de densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est bien connue dans le monde des physiciens, mais cette célébrité n'est pas faite au hasard, elle est la méthode la plus dominante et la plus performante. C'est une version moderne des approximations de calcul qui s'attachent essentiellement à contourner le problème à N corps qui a demeuré si longtemps sans solution.

Son formalisme est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg & Kohn énoncés en 1964. Ce théorème affirme que pour tout système d'électrons interagissant dans un potentiel extérieur, l'énergie totale E associée à un état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ qui correspond au minimum de E, puis elle a été améliorée par l'introduction d'un autre facteur qui est inclus dans les équations de Kohn -Sham énoncées en 1965.

II.3.1. Historique

Thomas et Fermi en 1920 ont été les premiers à proposer un modèle basé sur l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système. Mais ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Environ quarante ans plus tard, d'autres pionniers comme Slater, Hohenberg et Kohn, en 1964, ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie E [$\rho(r)$] associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont été possibles par la suite grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations mono électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock et à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

II.3.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [7] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(r)$ tel que celui induit par les noyaux.

II.3.2.1. Théorème 1 :

Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

II.3.2.2. Théorème 2 :

L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho]$ et le minimum de l'énergie totale du système

correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r) = \rho_0(r)$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

Une extension de ces propriétés à un système polarisé est faisable, à la condition que E devienne une fonctionnelle des deux états de spin :

$$E[\rho] = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \ \ avec \begin{cases} \rho_\uparrow : densité\ de\ spin\ up \\ \rho_\downarrow : densité\ de\ spin\ down \end{cases} \qquad \text{(II.12)}$$

Sous cette forme, l'applicabilité et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $E[\rho\,]$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $E[\rho\,]$.

II.3.3. Les équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn et Sham publiées en 1965, ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante :

Écrire la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres.

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{XC}[\rho] \qquad \text{(II.13)}$$

T_s : L'énergie cinétique d'une particule libre.

$E_{XC}[\rho]$: Fonctionnelle des effets d'échanges et de corrélation.

De cette façon on a isolé deux termes :

Le terme de Hartree $F[\rho] = \frac{1}{2}\iint \frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}\,dr\,dr' + G[\rho]$ et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (II.12), tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont vraisemblablement les plus importants dans le traitement des interactions électroniques.

$G[\rho]$: représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree, elle est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Les fonctionnelles de la densité

électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie $E_{XC}[\rho]$.

Car tout d'abord, on réécrit les équations de Hohenberg et Kohn, l'énergie de corrélation est définie dans cette partie comme étant l'énergie totale présentée dans la solution exacte, mais qui est absente dans l'approximation de Hartree Fock. Les énergies fonctionnelles totales $E_{ele}[\rho]$ et $E_{HF}[\rho]$ correspondantes à l'hamiltonien de Hartree Fock exacte sont respectivement :

$$E_{ele} = T + V \qquad \text{(II.14)}$$

$$H_{HF} = T_0 + (V_H + V_X) \qquad \text{(II.15)}$$

$avec\ V = (V_H + V_X)\ l'énergie\ potentielle\ (e - e)$

T : l'énergie cinétique exacte

T_0 : l'énergie cinétique non- interactive

V_H : est le support de la contribution de Hartree

V_X : est la contribution d'échange.

En faisant la soustraction des équations (II.14) et (II.15) la fonctionnelle de la contribution d'échange apparaît comme suit :

$$V_C = (T - T_0) \qquad \text{(II.16)}$$

La contribution d'échange de l'énergie totale est définie comme la partie présente dans la solution de Hartree Fock mais qui s'absente dans la solution de Hartree, c'est évidement qu'avec la fonctionnelle de Hartree qu'on obtient :

$$H_H = T_0 + V_H \qquad \text{(II.17)}$$

Elle peut être définie comme suit :

$$V_X = (V - V_H) \qquad \text{(II.18)}$$

Avec ces connaissances, on peut réécrire les fonctionnels de Hohenberg et Kohn comme suit :

$$E_{HK} = T + V \qquad \text{(II.19)}$$
$$= T + V + T_0 - T_0$$
$$= T_0 + V + (T - T_0) \qquad avec \qquad V_C = (T - T_0)$$
$$= T_0 + V + V_c + V_H - V_H$$
$$= T_0 + V_H + V_C + (V - V_H) \quad avec \quad V_X = (V - V_H)$$
$$= T_0 + V_H + (V_X + V_C) \quad avec \quad V_{XC} = (V_X + V_C)$$

V_{XC}: Est la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, on ne sait pas si officiellement elle contient seulement les contributions difficiles des effets d'échange et de corrélation. Supposons qu'on connaît V_{XC}, on peut écrire explicitement la fonctionnelle d'énergie comme ceci :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + E_{ext}[\rho] \qquad \text{(II.20)}$$

L'hamiltonien qui correspond maintenant à ces équations s'écrit :

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{XC} + V_{ext} \qquad \text{(II.21)}$$

$$H_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m}\overrightarrow{\nabla_i^2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho_i(\overrightarrow{r'})}{|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j}|} d\overrightarrow{r'} + V_{XC} + V_{ext} \qquad \text{(II.22)}$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu par la dérivée fonctionnelle

$$\hat{V}_{XC} = \frac{\delta\ V_{XC}[\rho]}{\delta\rho} \qquad \text{(II.23)}$$

Maintenant le théorème de Kohn et Sham peut être formulé de cette façon :

La densité électronique $\rho(r)$ exacte d'un système de N électrons est :

$$\rho(\overrightarrow{r}) = \sum_{i=1}^{N} \Psi_i(\vec{r})^* \Psi_i(\vec{r}) \qquad \text{(II.24)}$$

Où la fonction d'onde $\Psi_i(\vec{r})$ est la solution des équations de Kohn et Sham :

$$H_{KS}\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \qquad \text{(II.25)}$$

Maintenant on cherche à remporter plus, trouver la densité électronique, en utilisant le second théorème de Hohenberg et Kohn, mais on cherche surtout à résoudre les équations de type équation Schrödinger, par exemple l'équation non interactive particule singulière.

L'alternative de l'utilisation de l'équation régulière de Schrödinger peut nous mener à résoudre des problèmes plus compliqués et des systèmes plus

difficiles en couplant différentes équations causées par l'interaction électron-électron.

Sachant que la fonction d'onde Ψ_i de la particule unique n'est pas la fonction d'onde des électrons mais celle qui décrit mathématiquement les quasi-particules sans signification physique, seule la densité de ces quasi-particules est égale à la densité électronique exacte, encore plus que l'énergie ε_i d'une particule n'est pas l'énergie d'un électron.

Les deux opérateurs de Hartree V_H et l'opérateur d'échange et de corrélation V_{XC} dépendent de la densité $\rho(r)$, qui dépend de la fonction d'onde Ψ_i celle recherchée. Cette signification est obtenue si on traite le problème d'une manière self consistent, et la solution (Ψ_i) détermine l'équation originale (V_H et V_{XC} en H_{KS}).

Par suite, $G[\rho]$est de la forme :

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{XC}[\rho] \qquad \text{(II.26)}$$

Où Ts est l'énergie cinétique d'une particule libre et $E_{XC}[\rho]$ une fonctionnelle de l'échange et de corrélation.

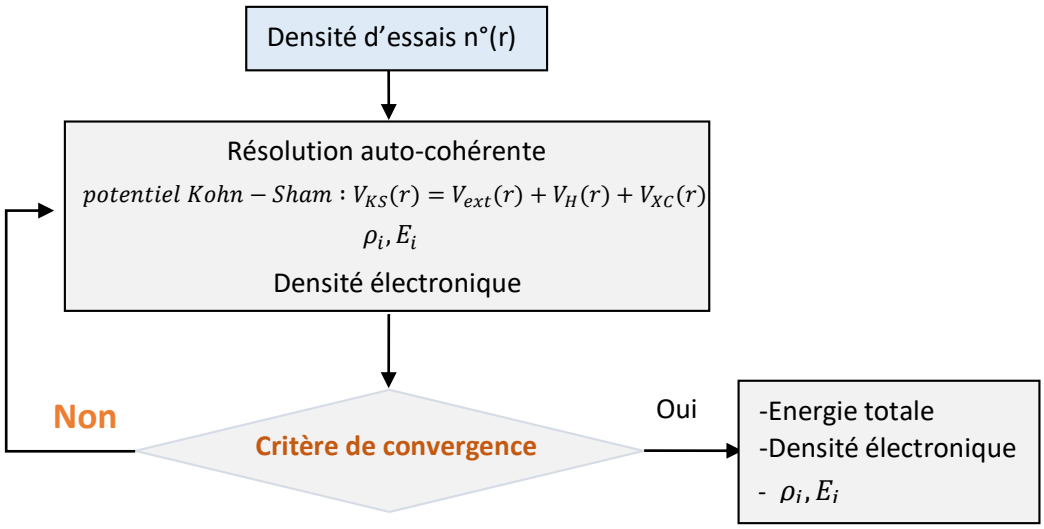


Figure II.1 : Le schéma des calculs self-consistants de la fonctionnelle de densité.

II.3.4. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Le schéma de Kohn et Sham décrit ci-dessus est exact, aucune approximation n'a été faite mis à part la procédure de l'approximation de Born-Oppenheimer. La fonctionnelle d'échange et de corrélation, reste une équation négligeable et de ce fait on est dans l'incapacité de traiter tous les problèmes dus à l'interaction des particules dans une structure électronique d'un matériau. A cet effet, deux nouvelles approximations sont introduites pour sauver la situation, ce sont les approximations de la densité locale 'LDA' et du gradient généralisé 'GGA'.

II.3.4.1. Les approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation

II.3.4.1.a. Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans la LDA, l'énergie d'échange et de corrélation s'exprime comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r).\varepsilon_{XC}(\rho)d^3r \qquad \text{(II.28)}$$

Donc les équations de Kohn-Sham deviennent :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta + V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}d\vec{r'} + V_{XC}^{LDA}(r)\right]\Psi_i = E\Psi_i \qquad \text{(II.29)}$$

Cette approximation suppose que la densité fluctue assez lentement. Elle consiste à remplacer 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 de donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 [8]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable.

A titre d'exemple, la résolution de l'équation $(II.29)$ se fait de façon auto-cohérente (self-consitante) selon la LDA.

Le terme d'échange et de corrélation peut être scindé en deux parties, un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad \text{(II.30)}$$

II.3.4.1.b. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour rendre compte de certains résultats expérimentaux non expliqués par la LDA, le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé 'GGA', où l'énergie d'échange et de corrélation est fonction de la densité électronique et de son gradient :

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

La GGA est donnée par différentes paramétrisations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation [9, 10,11].

L'approche GGA [9] a été développée pour améliorer la qualité des résultats de l'approche LDA et aussi pour introduire une combinaison entre les termes locaux et les termes dépendant du gradient. La version GGA proposée par Perdew et Wang [10]. Des séries de tests sur différents systèmes ont donné des résultats prometteurs, par exemple pour le Fer la LSDA a montré que le fcc-Fe non magnétique avait une énergie totale plus basse que celle du bcc-Fe ferromagnétique où l'état fondamental est observé expérimentalement [11]. Donc les calculs GGA ont conduit à l'état fondamental correct [12]. L'amélioration de la qualité des énergies totales par la GGA, a changé l'attitude des chimistes quantiques quant à l'utilisation des calculs DFT-GGA, pour étudier les propriétés physiques des grosses molécules [13], à la place de la traditionnelle Hartree-Fock (HF), plus un traitement des effets de corrélation. En plus, Schwarz et son équipe [14] ont démontré que la GGA peut partiellement résoudre un autre problème bien connu de la LSDA, qui traite quelques solides antiferromagnétiques (AFM), par exemple le CoO comme étant métallique au lieu d'un isolant, comme l'expérience l'a prouvée. Toujours dans le même article, Schwarz et son équipe [14] ont montré que la GGA améliore les corrélations angulaires, selon les polarisations des orbitales. Il y a alors un éclatement de bandes qui conduit à un comportement isolant. Cependant il faut

noter qu'il existe plusieurs versions pour intégrer le gradient de la densité [15], ce qui rend dés fois le choix de la version à appliquer un peu difficile.

II.3.4.2. Avantages et inconvénients de la LDA et GGA

➢ **LDA**

- Elle fournit des bons résultats pour les solides métalliques avec des électrons délocalisés, c.-à-d. ceux qui ressemblent à un gaz uniforme d'électrons.
- La LDA a révélé des erreurs systématiques dans la description des systèmes contenant des électrons localisés, et par conséquent, la sous-estimation des distances de liaison et la surestimation des énergies de liaison.
- Les calculs par LDA donnent des gaps trop petits.
- Elle sous-estime l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille.
- L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2 % par rapport à l'expérience), mais peut devenir importante quand les liaisons de type van der waals négligées en LDA, sont mise en jeu.

➢ **GGA**

- Elle améliore la précision dans la prédiction de la largeur de liaison à l'équilibre.
- Elle décrit avec précision la stabilité des phases magnétiques.
- Le calcul des paramètres de maille ou pulsation de phonons ne semble pas différer beaucoup lorsqu'ils sont calculés par LDA ou GGA.

II.4. La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec potentiel total

II.4.1.Introduction

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) est une méthode ab initio destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons. La méthode FP-LAPW utilise un potentiel complet qui est généré automatiquement, contrairement aux autres méthodes basées sur la DFT. La méthode FP-LAPW s'est avérée performante pour les calculs des propriétés physiques des matériaux qui ne dépassent pas un certain nombre d'électrons. La méthode FP-LAPW donne de bons résultats pour les oxydes binaires et ternaires des métaux de transition, des alliages, des heuslers et des pérovskites. Pour cela notre choix a été fixé sur cette méthode pour l'étude des propriétés des doubles pérovskites BaSrMgTeO6, $BaSrMgWO_6$, $BaSrCaWO_6$.

II.4.2. La méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées a été développée par Slater [16] dans les années 1937, dans laquelle, l'idée de Slater suppose qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux que d'un atome isolé, certainement, ils varient fortement, mais ils sont presque sphériques. Alors que les électrons qui sont loin du noyau, sont considérés comme libres, donc les fonctions d'ondes dans ce cas sont décrites par des fonctions atomiques. D'après cette idée on peut diviser l'espace d'un atome en deux régions (Figure II.2) :

- La première région est définie par des sphères atomiques (S) de rayon R_{MT} [17], où le potentiel est sphériquement symétrique et les fonctions d'onde sont les solutions radiales de l'équation de Schrödinger.

- La deuxième région est dite interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde sont décrites par les ondes planes.

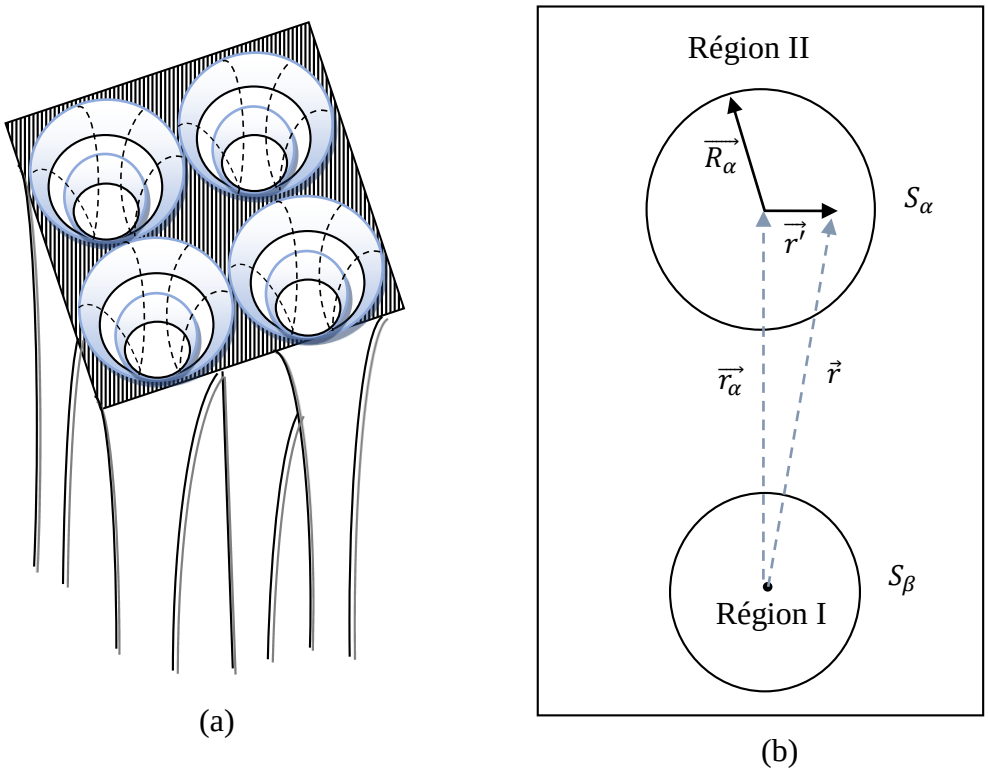


Figure II.2 : (a) potentiel muffin-tin, (b) Division de la cellule unité en régions muffin tin (S) et régions interstitielles (I)

$$\Psi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r},E)=\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_{\vec{G}}C_{\vec{G}}e^{i(\vec{G}+\vec{k}).\vec{r}} & \vec{r}\,\epsilon\, II\\ \sum_{l,m}A_{lm}^{\alpha}u_l^{\alpha}(\overrightarrow{r'},E)Y_{l,m}(\widehat{r'}) & \overrightarrow{r'}\,\epsilon\, S_\alpha\ (|\overrightarrow{r'}|\le R_{MT}^{\alpha})\end{cases} \quad \text{(II.32)}$$

Avec :

- Ω le volume de la maille unitaire.
- u_l est la solution radiale de l'équation de Schrödinger.
- C_G et A_{lm} sont les coefficients d'expansion.

Les difficultés de La méthode APW:

1- Les fonctions APW ne sont pas orthogonales.
2- De plus, les fonctions APW ne sont des solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères qu'à l'énergie E_l. Ceci entraîne un manque de liberté variationnelle qui implique l'impossibilité d'obtenir des énergies à un point fixe *k* à partir d'une seule diagonalisation ;
3- $E_l(r)$ apparaît dans le dénominateur du coefficient A_{lm}. Cependant, il y a des valeurs du paramètre de l'énergie E_l pour lesquelles $E_l(r)$ s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi un découplement des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.
4- Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Alors que le problème de cette méthode réside dans l'expression (II.32), qui n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère muffin-tin, et par conséquent, les calculs deviennent moins précis au niveau des limites des sphères.

Afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par D.D. Koelling et G.O. Arbman [18] et par O.K. Andersen [19]. L'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II.4.3. La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW est une nouvelle forme de la méthode APW. Elle résout les équations de Kohn et Sham pour déterminer la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système composé de plusieurs électrons (cristal). Dans la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales

$u_l\left(\overrightarrow{r'}, E\right) Y_{lm}\left(\widehat{r'}\right)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les u_l sont définies de la même manière que dans la méthode APW avec le paramètre de l'énergie E_l fixe. La dérivée énergétique $\dot{u}_l(r)Y_{lm}\ (r)$ satisfait l'équation suivante :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-\ E_l\right\} r\dot{u}_l(r,E)=\ u_l(r,E) \qquad \text{(II.33)}$$

Avec :

- V(r) : la composante sphérique du potentiel dans la sphère.
- E_l est le paramètre de l'énergie.

Comme on l'a déjà mentionné, la cellule unité est divisée en deux régions distinctes, sphères (S) non chevauchées centrées autour des sites atomiques et interstitielles (I) en dehors des sphères. En terme de représentation en fonctions de base, les fonctions d'ondes sont données dans la méthode LAPW par une combinaison linéaire, comme suit :

$$\Psi(r)=\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{[i(\vec{k}+\vec{G}).r]} & \vec{r}\ \epsilon\ II \\ \sum_{lm}[A_{lm}u_{lm}(r',E_l)+B_{lm}\dot{u}_l(r')]Y_m^l\left(\widehat{r'}\right) & \overrightarrow{r'}\ \epsilon\ S_\alpha\ (\left|\overrightarrow{r'}\right| \le R_{MT}^{\alpha}) \end{cases} \qquad \text{(II.34)}$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée en énergie. La méthode LAPW est similaire à la méthode APW dans la région interstitielle où les ondes planes sont appliquées. Par contre à l'intérieur des sphères, on utilise les ondes planes linéairement augmentées (Linearized Augmented Plane Wave) qui possèdent plus de liberté variationnelle.

II.4.4. Les avantages de la méthode LAPW

1- Il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire, c'est-à-dire la continuité de la dérivée, assure le non découplement des ondes planes et des orbitales locales.

2- Dans les sphères, les fonctions de base de la méthode LAPW ont une meilleure flexibilité que celles de la méthode APW, car on a deux fonctions à la place d'une. Ceci signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques.

3- Les bandes d'énergie précises à un point *k* donné sont obtenues avec une seule diagonalisation.

4- La convergence est obtenue plus rapidement.

5- Le temps de calcul est réduit comparativement à la méthode APW.

II.4.5. La base LAPW avec les orbitales locales (LAPW+LO)

Dans le cas général les états électroniques sont distingués en trois types :

- les états de cœur sont complètement confinés dans les sphères atomiques correspondantes et sont traités d'une manière atomique comme des cœurs fondus c.à.d. la densité correspondante est recalculée dans chaque cycle en utilisant la partie MT du potentiel du cristal actuel.
- les états de valences sont partiellement délocalisés et sont obtenus par la méthode LAPW qui mène à la densité de valence.
- les états semi-cœurs, cependant, sont des états du cœur avec un nombre quantique principal moins que pour les états de valences. Ils ne sont pas complètement confinés dans la sphère atomique et donc ils ont besoin d'une attention spéciale.

L'idée des orbitales locales (LO) a été introduite en 1991 par Singh [20], dont lesquelles l'amélioration de la flexibilité variationnelle, permet le traitement efficace des états semi-cœurs pareils, ils sont locaux dans le sens qu'ils sont complètement confinés dans les sphères MT.

$$\Psi_{LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \left(A_{lm}u_l(r', E_{1,l}) + B_{lm}^{LO}\dot{u}_l(r', E_{1,l}) + C_{lm}^{LO}u_l(r', E_{2,l})\right) Y_m^l(\hat{r}') & r \in S_\alpha \\ 0 & r \notin S_\alpha \end{cases} \quad \text{(II.35)}$$

Les orbitales locales sont construits par les fonctions radiales de LAPW u et $\dot{u}$ à l'énergie $E_{1,l}$ dans la région de valence, et la troisième fonction radiale à $E_{2,l}$, autour de l'énergie des états semi-cœurs.

Les trois coefficients $A_{lm}^{LO}, B_{lm}^{LO}, C_{lm}^{LO}$ sont déterminés par la normalisation et par l'exigence que les orbitales locales doivent avoir la valeur zéro aux limites des sphères. L'addition des orbitales locales augmente la dimension de la base

LAPW et ceci fait augmenter légèrement le temps de calcul ce qui permet d'obtenir une meilleure précision.

II.4.6. La base APW avec les orbitales locales (APW+lo)

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode 'APW+lo', la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO.

La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier type étant les APW's, avec un ensemble d'énergies fixée E_l.

$$\Psi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} u_{lm}(r', E_l) Y_m^l(\widehat{r'}) & \overrightarrow{r'} \epsilon S_\alpha \ (|\overrightarrow{r'}| \leq R_{MT}^\alpha) \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{[i(\vec{k}+\vec{G}).r]} & \vec{r} \epsilon II \end{cases} \qquad \text{(II.36)}$$

Et comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), mais elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO). Elles sont définies comme suit :

$$\Psi_{lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \left[A_{lm} u_l(r', E_l^{lo}) + B_{lm} u_l(r', E_l)\right] Y_m^l(\widehat{r'}) & \overrightarrow{r'} \epsilon S_\alpha \ (|\overrightarrow{r'}| \leq R_{MT}^\alpha) \\ 0 & \vec{r} \epsilon II \end{cases} \qquad \text{(II.37)}$$

Les deux coefficients, A_{lm}^{lo} et B_{lm}^{lo} sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de la sphère *muffin tin* (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continués aux limites de la sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas.

II.4.7. La méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [21] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni pour la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourrier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom Full-Potential.

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à } l'extérieur de\ la\ sphère \\ \sum_{lm}^{k} V_{lm}\ Y_{lm}(r) & \text{à } l'intérieur de\ la\ sphère \end{cases} \quad \text{(II.38)}$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & \text{à } l'extérieur de\ la\ sphère \\ \sum_{lm}^{k} \rho_{lm}\ Y_{lm}(r) & \text{à } l'intérieur de\ la\ sphère \end{cases} \quad \text{(II.39)}$$

II.5. Le code WIEN2k

Le code Wien2k représente une implémentation réussie de la méthode FP-LAPW. Il a été développé par Blaha, Schwarz et ses collaborateurs [22]. La première version date de 1995 et était intitulée Wien95. Depuis l'année 2000, les versions s'intitulent désormais Wien2k, suivi du numéro de la version le « k » pour kilo (donc 2k=2000) et donc notre millénaire. C'est un code multiplateformes, il fonctionne aussi bien sous PC que sous station ou toute architecture parallèle.

Le code WIEN2k utilise la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW qui est considérée comme une des méthodes de calcul de la structure électronique des solides et qui donne des résultats précis. Elle est basée sur la théorie da la fonctionnelle de la densité DFT.

Parmi les propriétés des matériaux qui peuvent être calculées en utilisant ce code on peut citer les propriétés physiques suivantes :

- Les propriétés structurales telles que l'optimisation de la structure, les paramètres de maille, l'énergie totale et le volume d'une maille à l'équilibre.
- Les propriétés électroniques telles que la structure de bande, la densité d'état et la densité de charge.
- Les propriétés optiques.
- Les propriétés élastiques et mécaniques.
- L'étude du dopage ; l'effet de pression, etc.……

L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (II.3). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

II.5.1. L'initialisation :

L'initialisation consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin…etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent les sous programmes suivants :

NN : vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi qu'a déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.5.2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les autres sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

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

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II.5.3. Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques… etc.) sont alors déterminées.

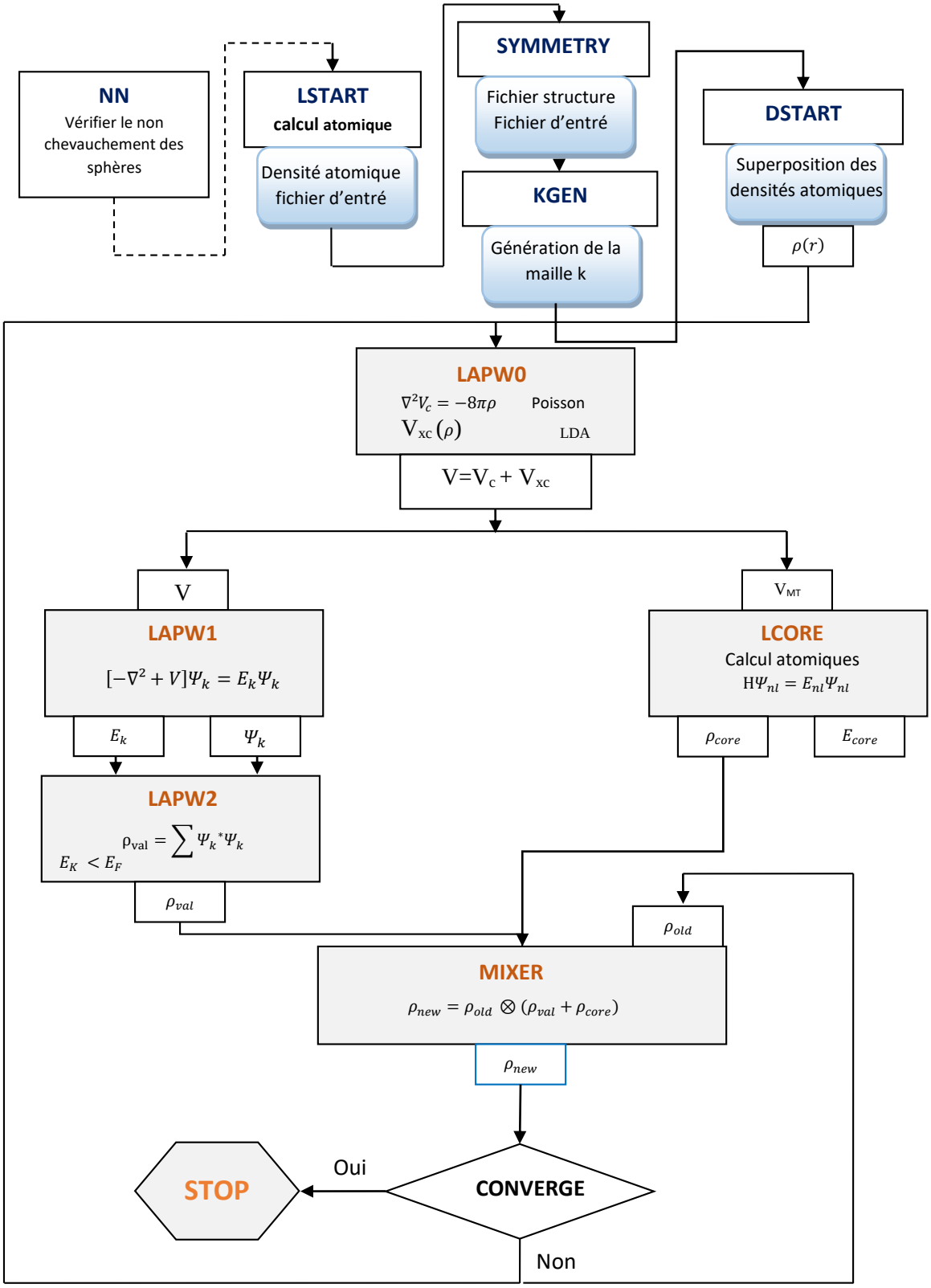


Figure II.3 : L'organigramme du code Wien2k

Références Bibliographiques :

[1] R. C. Vries, « Cubic Boron Nitride », A Handbook of Properties; G Report N 72 CRD178 (1 972).

[2] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).

[3] V.A. Fock, Z. Phys. 15, 126 (1930).

[4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).

[5] J.C Slater, Phys. Rev, 34, 1293 (1929); 38, 38, (1931).

[6] J.C Slater, Phys. Rev, 51, 846 (1937).

[7] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogenous Electron Gas, Phys. Rev. 136, B864 (1964).

[8] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

[9] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

[10] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).

[11] J. P. Perdew, in Electronic Structure of Solids (P. Ziesche, H. Eschrig) Academie Verlag, Berlin, 11 (1991).

[12] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsso, Phys. Rev. B 40, 1997 (1989).

[13] B. G. Johnson, P. M. W. Gill and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 98, 5612 (1993).

[14] P. Dufec, P. Blaha, V. Sliwko and K. Schwarz, Phys. Rev. B 49, 10170 (1994).

[15] S. Cottenier. Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, (2004).

[16] J.C. Slater, Wave functions in a periodic potential, Phys.Rev. 51, 846 (1937).

[17] P. Blaha et al., Z.Phys. B57, 273 (1999).

[18] D. D. Koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041, (1975).

[19] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060, (1975).

[20] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

[21] D. R Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, Physical Review Letters. 42, 662 (1979).

[22] 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. Universitat Wien, Austria), (2001).

Résultats et Discussions

Chapitre III

III.1. Introduction :

Les oxydes doubles pérovskites de type $AA'BB'O_6$ forment une classe de matériaux de grande valeur technologique dans de nombreux domaines d'application telle que l'optoélectronique, la spintronique, la photovoltaïque, et le générateur thermoélectrique solaire [1-10].

Dans ce chapitre nous avons traité les différents résultats obtenus de nos calculs, tels que les propriétés structurales, électroniques, élastiques, Optiques et thermoélectriques des composées doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

A cet effet, nous avons utilisé une méthode de simulation quantique de premiers principes « ab-initio » dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [11,12], dite des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [13]. En ce qui concerne le traitement du potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé deux approximations telle que l'approche du gradient généralisé paramétrisé par Perdew–Burke-Ernzherhof (GGA-PBE) [14] et de l'approche de la densité locale (LDA) [15]. Tout ceci a été implémenté dans le code WIEN2k [16].

III.2. Détails des calculs :

Dans ce travail nos calculs sont basés sur un choix judicieux des différents paramètres d'entrée tels que : les rayons muffin-tin (R_{MT}), les points spéciaux *k*, paramètre de coupure $R_{MT} \times K_{max}$ afin d'atteindre un certain degré de convergence. Nous avons choisi les rayons mffin-tin tel que : $R_{MT}(Ba) = 2.1$, $R_{MT}(Sr, Mg, Ca, Te, W) = 2.2$ et $R_{MT}(O) = 1.3$ en bohr.

L'énergie totale a été déterminée en utilisant un ensemble de 1000 points spéciaux k dans la partie irréductible de la zone Brillouin (IBZ), ce qui correspond à un Monkhorst-Pack $10 \times 10 \times 10$ [17] pour toutes les doubles pérovskites concernées : $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$. Pour un compromis entre la précision des calculs et le temps d'exécution raisonnable nous avons choisi le paramètre de coupure $R_{MT} \times K_{max} = 7.5$ tel que R_{MT} est

le plus petit rayon de la sphère muffin-tin et K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Enfin, l'énergie de séparation entre les états de cœur et de valence a été maintenue à - 6.0 Ry. La partie imaginaire de la fonction diélectrique dépendante de la fréquence ε_2 (ω) pour la structure de bande a été calculée afin d'analyser les propriétés optiques. Les éléments de la matrice de quantité de mouvement dans la fonction diélectrique ont été calculés sur une grille de 1000 points k spéciaux pour les trois composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$. Concernant les paramètres thermoélectriques, nous avons utilisé le package BoltzTraP [18] avec un maillage dense de 100000 k-points dans la BZ complète.

III.3. Propriétés structurales :

III.3.1. La structure cristalline des composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$

Dans cette partie nous avons étudié une famille des oxydes double pérovskite du type $AA'BB'O_6$ avec AA' est représentative des éléments chimiques Ba ,Sr et B représente $Mg\ ou\ Ca\ et\ B'$ représente $W ou\ bien\ Te$. D'après les études expérimentales à température ambiante T=300 K faite par Tamraoui et al.[19], Ait Haddouch et al.[20] Ezzahi et al [21] , Eugene et al [22] sur les composées $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ respectivement avec Ba , Sr, Mg et Ca sont des métaux alcalino-terreux, Te est un métalloïde et W est un métaux de transition, ont montré que les matériaux choisis cristallisent dans la structure cubique dont le groupe d'espace est $Fm\bar{3}m$ (225). Cette cellule unitaire de la phase cubique contient 5 atomes, tel que les atomes (Te,W) , (Mg,Ca) et (Ba,Sr) sont respectivement sur les sites (4a), (4b) et (8c) comme représentés sur la Figure III.1 .

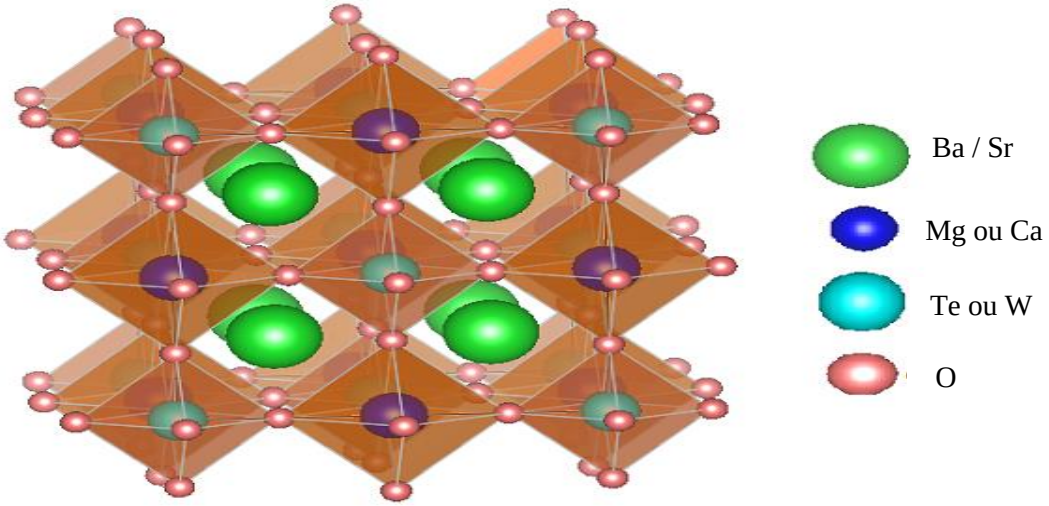


Figure III.1 : La structure cristalline des composées $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$

Les positions atomiques de chaque structure cristalline étudiée sont listées dans le tableau 1 accompagnés des figures qui illustrent parfaitement bien la structure cristalline pour chaque matériau.

Tableau III.1: Les positions atomique dans la structure cubique pour les trois composées doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

composée		**$BaSrMgTeO_6$**				**$BaSrMgWO_6$**				**$BaSrCaWO_6$**		
		x	y	z		x	y	z		x	y	z
Positions atomiques	**Ba**	1/4	1/4	1/4	**Ba**	1/4	1/4	1/4	**Ba**	1/4	1/4	1/4
	Sr	1/4	1/4	1/4	**Sr**	1/4	1/4	1/4	**Sr**	1/4	1/4	1/4
	Mg	1/2	1/2	1/2	**Mg**	1/2	1/2	1/2	**Ca**	1/2	1/2	1/2
	Te	0	0	0	**W**	0	0	0	**W**	0	0	0
	O	0.2405	0	0	**O**	0.235	0	0	**O**	0.216	0	0

III.3.2.Détermination des paramètres structuraux des composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$

La détermination des propriétés structurales tels que le les paramètres de réseau a_0, module de compressibilité B_0 et sa dérivée $B_0{}'$ est une première étape très importante pour la compréhension et la prédiction de leurs différentes propriétés physiques du matériau, c'est pour cela que nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour différents volumes afin de déterminer les constantes structurales telles que le paramètre de maille a_0, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' et l'énergie minimale E_{min} en utilisant les deux approximations, (GGA-PBE) [14] et (LDA) [15]. Ensuite on ajuste l'énergie totale en fonction du volume obtenu par l'équation d'état de Birch-Murnaghan [23].

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16}\left[\left((\frac{V_0}{V})^{\frac{2}{3}} - 1\right)^3 B_0' + \left((\frac{V_0}{V})^{\frac{2}{3}} - 1\right)^2 \left(6 - 4(\frac{V_0}{V})^{\frac{2}{3}}\right)\right] \quad (III.1)$$

Où :

- V_0 le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre a_0
- E_0 représente l'énergie correspondante au volume V_0
- B_0 le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = V\frac{d^2E}{dV^2} \quad (III.2)$$

- $B_0{}'$ dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression à l'équilibre.

$$B_0' = \frac{dB_0}{dP} \quad (III.3)$$

Dans les figures (III.2, III.3 et III.4) ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composées de la structure cristalline cubique à face centrée dans la phase non magnétique (PNM) en utilisant les deux approximations (GGA-PBE) et (LDA).

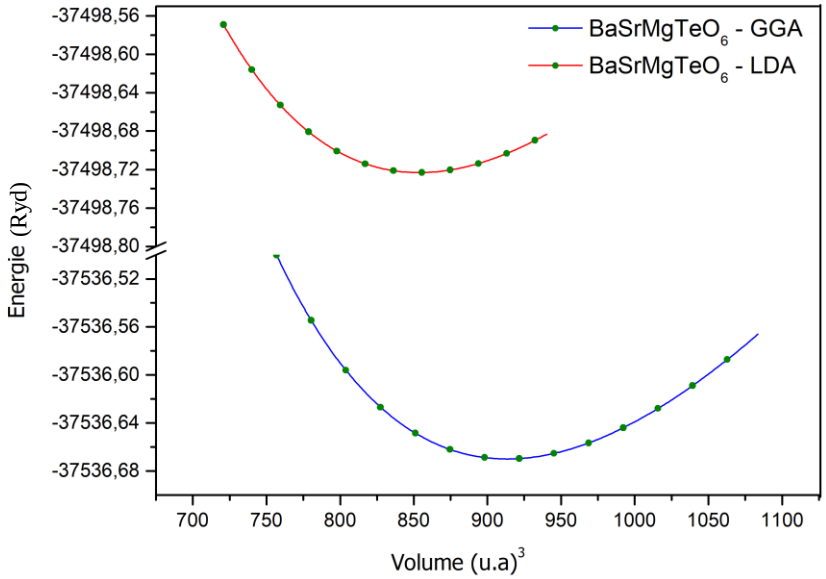


Figure III.2 : Schéma représente les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $BaSrMgTeO_6$ dans la phase non magnétique (PNM).

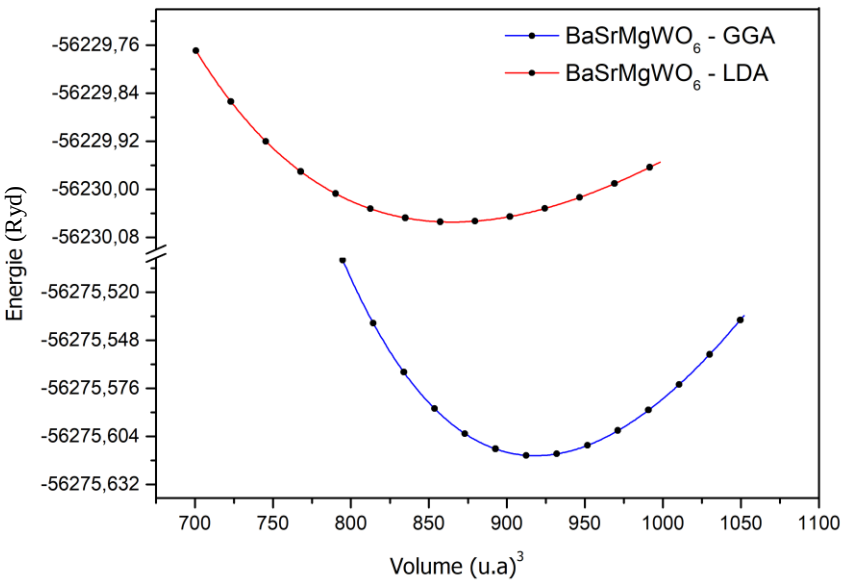


Figure III.3 : Schéma représente les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $BaSrMgWO_6$ dans la phase non magnétique (PNM).

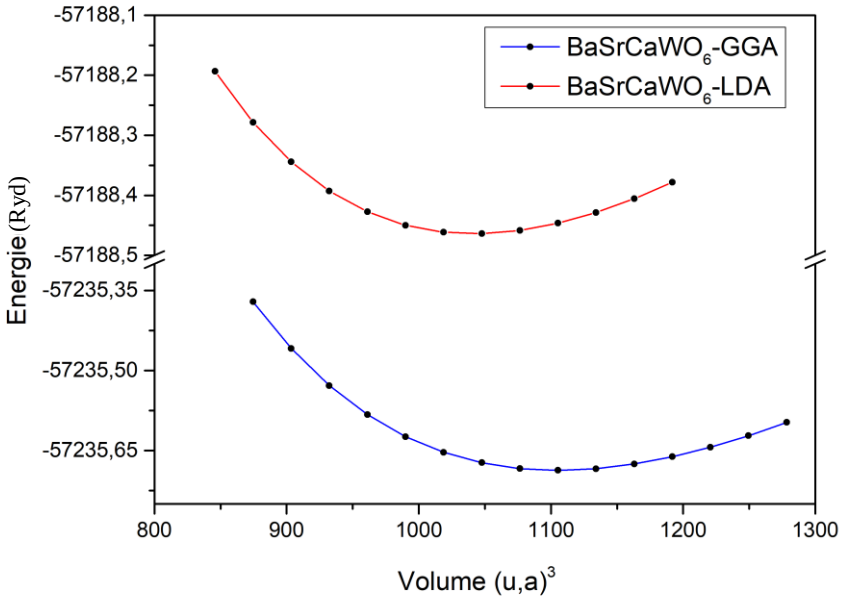


Figure III.4 : Schéma représente les variations de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $BaSrCaWO_6$ dans la phase non magnétique (PNM).

On peut observer à partir de ces courbes d'optimisation et quelle que soit l'approximation utilisée dans la phase non magnétique que la valeur minimale de l'énergie totale de $BaSrCaWO_6$ est inférieure à celle des deux autres matériaux $BaSrMgWO_6$ et $BaSrMgTeO_6$. Cela s'explique par l'énergie minimale de l'élément chimique "**W**" qui est inférieure à l'énergie minimale de "**Te**" et l'énergie minimale de "**Ca**" qui est inférieure à l'énergie minimale de "**Mg**", on peut voir aussi que la structure cubique de nos composés est énergétiquement plus stable en utilisant l'approximation (GGA).

Pour bien montrer la stabilité de chacune des trois doubles pérovskites, on utilise le facteur **de tolérance de Goldschmidt** qui s'exprime par la relation suivante :

$$t = \frac{\frac{r_A + r_{A'}}{2} + r_O}{\sqrt{2}\left(\frac{r_B + r_{B'}}{2} + r_O\right)} \qquad (III.4)$$

Avec :

- r_A : rayon ionique de l'élément chimique "Ba"
- $r_{A'}$: rayon ionique de l'élément chimique "Sr"

- r_B : rayon ionique de l'élément chimique "Mg" ou "Ca" dépend du matériau
- $r_{B'}$: rayon ionique de l'élément chimique "W" ou "Te" dépende du matériau
- r_O : rayon ionique de l'élément chimique "O"

On sait que la taille des cations A, A' et B, B' joue un rôle essentiel pour qu'une maille double pérovskite soit stable ou non et aussi pour l'existence des distorsions car les matériaux ayant un facteur de tolérance de 0,9 à 1,0 ont une structure cubique idéale et pour un facteur de tolérance de 0,71 à 0,9 servir à une structure de pérovskite déformée à un octaèdre incliné [24].

Tableau III.2 : Rayons ioniques des éléments composant nos matériaux

Les ions	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Te^{6+}	W^{6+}	O^{2-}
Rayon Ionique R_I en pm	161	144	72	100	56	60	140

Tableau III.3 : Valeurs du facteur de tolérance t pour les oxydes double pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

composée	$BaSrMgTeO_6$	$BaSrMgWO_6$	$BaSrCaWO_6$
Facteur de tolérance t	1.013	1.004	0.940

Suivant les valeurs du facteur de tolérance cité dans le tableau au-dessus, la structure des doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ est cubique puisque **t** est entre $0.9 < t < 1$.

Les paramètres du réseau tel que les paramètres de réseau a, module de compressibilité B_0 et sa dérivée $B_0{}'$ et l'énergie minimale des composées $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$, $BaSrCaWO_6$ sont rassemblés dans le tableau (III.4).

Tableau III.4 : Paramètres structurales à l'équilibre (la constante de réseau a, le module de compressibilité B_0, et sa dérivé première B_0' et l'énergie minimale E_0) des oxydes double pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

Composées	Méthode	a	B_0	B_0'	E_0
$BaSrMgTeO_6$	EXP	8.018 [19], [20]	-	-	-
	SPuDS	8.033 [25]	-	-	-
	GGA	8.150	130.178	4.449	-37536.669
	LDA	7.968	159.363	4.463	-37498.723
$BaSrMgWO_6$	EXP	8.017 [21]	-	-	-
	SPuDS	8.033 [25]	-	-	-
	GGA	8.164	155.563	4.248	-56275.615
	LDA	8.003	182.995	4.256	-56230.054
$BaSrCaWO_6$	EXP	8.270 [22]	-	-	-
	SPuDS	8.581 [25]	-	-	-
	GGA	8.687	126.101	4.110	-57235.687
	LDA	8.517	147.707	4.190	–57188.464

A travers le tableau (III.4), il est clair que les paramètres de maille a des composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ augmentent lorsque l'atome de Te est remplacé par l'atome de W, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation du rayon atomique. On peut également voir que le paramètre de réseau optimal obtenu à l'aide de GGA pour $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrMgWO_6$ est respectivement surestimé de 1.6% et de 1.8% par rapport aux valeurs expérimentales, par contre en employant l'approximation de la densité locale (LDA), ces paramètres de maille d'équilibre sont respectivement sous-estimée d'un pourcentage de 0, 6% et de 0, 17% par rapport aux valeurs expérimentales. Cela vient du fait bien connu que la LDA sous-estime le paramètre de réseau et que la GGA le surestime

légèrement. Néanmoins, ces résultats des paramètres de maille obtenus en utilisant l'approximation LDA sont en excellent accord avec ceux trouvés expérimentalement [19, 20, 21].

D'un autre côté, pour le composé $BaSrCaWO_6$ en utilisant les approximations GGA et LDA la constante de réseau est respectivement surestimée d'un pourcentage de 5% et 2.9% par rapport aux valeurs expérimentales, alors que le paramètre de maille calculé par Eugene et al., [22] en utilisant GGA et LDA est surestimé de 1.2% et sous-estimé de 0.7% par rapport à la valeur théorique [25]. Par conséquent, on peut déduire que l'approximation LDA est très efficace lorsqu'elle est appliquée à des systèmes doubles pérovskites non magnétiques de type $A'BB'O_6$ .le tableau (III.4) regroupe les différentes valeurs du module de compressibilité optimisé B_0 et sa dérivée $B_0{}'$ obtenues par les deux approches LDA et GGA pour les trois doubles pérovskites en étude. Pour le composé $BaSrCaWO_6$ la valeur du module de compressibilité en utilisant l'approximation LDA vaut $B_0 = 147.707\ GPa$ et qui est inférieure à celle des deux autres doubles pérovskites (voir tableau III-4) ce qui montre que le composé $BaSrCaWO_6$ est plus compressible que $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrMgWO_6$. Concernant le facteur de tolérance, on constate que les trois doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ sont stables dans la structure cubique idéale puisque leurs valeurs de t sont comprises entre 0.9 et 1 (voir le tableau (III-2)). Ces résultats tels que le module de compressibilité B_0, et sa dérivé première B_0' et l'énergie minimale E_0 des oxydes double pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ sont purement prédictifs car il n'y a pas de données disponibles dans la littérature avec lesquelles comparer, nos paramètres structuraux peuvent donc être utilisés pour de futures recherches.

III.4. Propriétés élastiques et mécaniques

III.4.1. Constantes élastiques (C_{ij})

Les propriétés élastiques se définissent comme étant les propriétés des matériaux qui quand ces derniers subissent une perturbation, ils se déforment mais reviennent à leur forme d'origine après la fin de la déformation. La connaissance des propriétés élastiques présente un grand intérêt en physique du solide et notamment dans le domaine de l'ingénierie [26].

Les constantes élastiques *Cij* fournissent des informations précieuses sur les caractéristiques de liaison entre les plans atomiques adjacents et sur la réponse linéaire de la maille cristalline, de même on peut utiliser ces informations pour comprendre le caractère anisotrope de la liaison et la stabilité structurelle.

La détermination de ces constantes se base sur le calcul de l'énergie totale pour un système perturbé. Vu que nos matériaux se cristallisent dans une structure cubique du groupe d'espace de symétrie de type **$Fm\bar{3}m$** (225), on a utilisé la méthode développée par Thomas Charpin [27] et qui est intégrée dans le code WIEN2k.

Nous avons adopté l'approche de Mehl [28,29] avec la méthode FP-LAPW basée sur les deux approximations GGA et LDA. Afin que le volume reste constant et l'énergie soit donnée en fonction de deux déformations, il a été convenable de trouver le choix approprié de la déformation.

L'une des déformations est orthorhombique et qui a pour but de déterminer les constantes C_{11} et C_{22}, et l'autre monoclinique concerne la détermination de C_{44}. Pour se faire, on applique un tenseur de contrainte orthorhombique pour calculer les constantes C_{11} et C_{22} à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{pmatrix} \qquad \text{(III.5)}$$

Où δ est la contrainte appliquée. L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale d'après l'expression suivante :

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

Avec :

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

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

$$\overline{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad \text{(III.7)}$$

La forme finale de ce tenseur après la diagonalisation est donnée par :

$$\overline{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad \text{(III.8)}$$

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

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + O\delta^4 \quad \text{(III.9)}$$

Pour un cristal cubique, le module de compressibilité s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} par l'expression suivante :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{(III.10)}$$

En combinant les équations (III.7) et (III.9) on peut facilement déterminer les deux constantes C_{11} et C_{12}, tandis que la troisième constante C_{44} est déduite directement de l'équation (III.10).

Pour un système cubique, la stabilité mécanique se base sur les critères de stabilité proposée par Born-Huang comme suit [30,31]

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

Le tableau (III-5) regroupe les différentes valeurs des constantes d'élasticité pour nos composées doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

Tableau III.5 : Les constantes élastiques et la pression de Cauchy calculés pour les doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

Composées		$BaSrMgTeO_6$	$BaSrMgWO_6$	$BaSrCaWO_6$
C_{11}	GGA	251.8914	287.6045	252.0811
	LDA	368.8947	344.4280	303.4484
C_{12}	GGA	70.0400	90.3383	64.0854
	LDA	56.9563	94.4147	70.7977
C_{44}	GGA	99.8111	91.4595	53.2705
	LDA	126.9308	98.6066	54.8969
$C_{12} - C_{44}$	GGA	-29.7710	-1.1212	10.8149
	LDA	-69.9744	-4.1918	15.9007

En examinant le Tableau (III.5), nous pouvons constater que les critères de la stabilité mécanique de Born-Huang exprimés par la relation (III.6) sont satisfaits quel que soit l'approximation utilisée et par conséquent on peut considérer nos pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ comme étant mécaniquement stables contre toute déformation élastique. De plus, La valeur de C_{11} est plus grande que les valeurs de C_{12} et C_{44} ce qui signifie que nos composés sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation de cisaillement.

Aussi, à partir de cette grandeur '$(C_{12} - C_{44})$', appelé critère de Pettifor sur la pression de Cauchy on peut s'informer sur le type de liaison prédominant et la nature d'un matériau (ductile / fragile). Si cette pression de Cauchy est positive, le matériau donné est de nature ductile, et dans le cas inverse, le matériau est de nature fragile [32]. D'après les résultats donnés dans le tableau ci-dessus, nous constatons que les valeurs de pression de Cauchy pour les deux doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrMgWO_6$ sont négatives, ce qui établit

le comportement fragile de ces deux matériaux, tandis que pour le composé $BaSrCaWO_6$ on voit bien une valeur positive de la pression de Cauchy ce qui indique un comportement ductile. Aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour être comparée avec nos résultats prédictifs.

D'autre part, la connaissance des constantes élastiques permet de déterminer certains paramètres très importants liés aux propriétés mécaniques, tels que le module de compressibilité ' B', le module de cisaillement 'G', l'anisotropie de zener 'A', le module de Young 'E', le coefficient de Poisson 'ν', le rapport de Pugh '$B\ /\ G$' et ceci afin d'étudier la dureté des matériaux.

III.4.2. Module de compressibilité ' B'

Le module de compressibilité ' B' est la constante qui relie la contrainte au taux de déformation d'un matériau isotope soumis à une compression isostatique, et il s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} pour un cristal cubique [33] comme suit :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \qquad (III.11)$$

III.4.3. Module de cisaillement 'G'

Le module de cisaillement 'G' est une grandeur physique intrinsèque qui relie la contrainte de cisaillement à la déformation pour un matériau élastique isotrope [34] et il est donné comme suit :

$$G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \qquad (III.12)$$

Ou : G_V est le module de cisaillement de *Voigt* de cisaillement [35] correspondant aux limites supérieures des valeurs de module de cisaillement G s'exprimant par la relation suivante dans la structure cubique :

$$G_V = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \qquad (III.13)$$

G_R est le module de cisaillement de Reuss [36] correspondant aux valeurs limite inférieure de de module de cisaillement G s'exprimant par la relation suivante dans la structure cubique :

$$G_R = \frac{5C_{44}.(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \qquad (III.14)$$

III.4.4. Rapport de Pugh ($\boldsymbol{B/G}$)

Le rapport de Pugh ($\boldsymbol{B/G}$) [37] est un indicateur du comportement plastique et associée à la nature ductile (fragile) du matériau, où la valeur critique séparant les matériaux ductiles et fragiles a été fixée à 1.75, si le rapport $\frac{\boldsymbol{B}}{\boldsymbol{G}} > 1.75$, le matériau est considéré ductile, et pour le cas inverse c.à.d. $\frac{\boldsymbol{B}}{\boldsymbol{G}} < 1.75$ le matériau est fragile.

III.4.5. Module de Young E

Le module de Young E est une propriété mécanique qui mesure la rigidité en traction d'un matériau solide. Il s'exprime par le rapport entre la déformation et la contrainte lors d'une expérience de traction ou de compression uniaxiale, tandis que le matériau est plus rigide si la valeur du module de Young est élevée. Il est déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$E = \frac{9.B.G}{3.B+G} \qquad \text{(III.15)}$$

III.4.6. Coefficient de Poisson ν

Le coefficient de Poisson ν est un paramètre important utilisé pour évaluer la ductilité et la fragilité d'un matériau, selon Frantsevich [38], la valeur critique de ν pour un matériau est 0.26, lorsque $\nu > 0.26$ le matériau a une nature ductile, et si $\nu < 0{,}26$ le composé est considéré comme étant fragile, de plus ν permet de comprendre la nature de liaisons et sa valeur varie selon les matériaux. Pour les matériaux covalents, le coefficient de Poisson ν est petit, typiquement $\nu = 0.1$, mais pour les matériaux ioniques le $\nu = 0.25$ et enfin pour le matériau métallique $\nu = 0{,}33$ comme indiqué par Haines et al. [39]. Le coefficient de Poisson ν est défini comme étant le rapport de la déformation transversale à la déformation longitudinale pour une contrainte de traction uniaxiale et peut être calculé à partir de la relation suivante [40] :

$$\nu = \frac{3.B-E}{6.B} \qquad \text{(III.16)}$$

III.4.7. Facteur d'anisotropie Zener ‘A’

Le facteur d'anisotropie Zener ‘A’ est un paramètre important qui permet de mesurer le degré d'anisotropie à l'état solide et représente aussi la réponse élastique d’un matériau dans une structure cristalline vis-à-vis de la direction sollicitée. Lorsque $A = 1$ le matériau est complètement isotrope, mais pour les valeurs qui sont plus petites ou plus grande que l'unité le matériau est considéré comme anisotrope et il est défini comme suit :

$$A = \frac{2.C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} \qquad \text{(III.17)}$$

Tableau III.6 : Module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement ‘G ‘(GPa), rapport de Pugh $'B/G'$, module de Young ‘E’, facteur d'anisotropie Zener ‘ A’, coefficient de Poisson’ ν’ calculés pour les doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

Composées		$BaSrMgTeO_6$	$BaSrMgWO_6$	$BaSrCaWO_6$
B	GGA	130.6572	156.0937	126.7507
	LDA	160.9358	177.7524	148.3479
G_V	GGA	96.2569	94.3289	69.5614
	LDA	138.5461	109.1666	79.4683
G_R	GGA	96.0564	94.2000	64.4384
	LDA	137.1442	107.7050	69.5981
G	GGA	96.1566	94.2645	66.9999
	LDA	137.8452	108.4358	74.5332
B/G	GGA	1.3587	1.6559	1.8918
	LDA	1.1675	1.6392	1.9903
E	GGA	231.6441	235.4064	170.8893
	LDA	321.6905	270.3357	191.5244
A	GGA	1.0977	0.9272	0.5667
	LDA	0.8138	0.7888	0.4719
ν	GGA	0.20451	0.2486	0.2752
	LDA	0.16685	0.2465	0.2848

À partir du tableau (**III.6)** nous pouvons voir du premier coup d'œil que le module de compressibilité 'B' calculé par les deux approches GGA et LDA pour nos composées sont très proches ce qui montre que ce module ne change pas beaucoup quand on change le 3ème et le 4ème cation dans ces doubles pérovskites. En outre, on remarque que les valeurs du module de compressibilité 'B' pour les deux composées $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrCaWO_6$ calculée à partir des constantes élastiques sont de l'ordre de 0.36% (0.97%) et 0.51% (0.43%) respectivement au-dessous des valeurs obtenues en employant l'équation de Birch-Murnaghan, tandis que l'écart relatif pour le composées $BaSrMgWO_6$ est l'ordre de 0.34% (2.94%). Cela nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des constantes élastiques. Enfin, on voit que le composé $BaSrMgWO_6$ a une grande valeur de B ce qui veut dire que ce composé est relativement plus incompressible que les deux autres composés $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

La rigidité d'un solide est estimée par des modules de cisaillement et de Young, lorsque les valeurs de ces modules sont grandes le matériau est d'une grande rigidité. Selon les valeurs répertoriées dans le tableau (**III.6),** G et E pour le composé $BaSrMgTeO_6$ sont plus grands que ceux de $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$, c'est à dire qu'il est plus résistant à la traction et à la déformation de cisaillement et plus rigide. D'un autre côté, on constate que le composé $BaSrCaWO_6$ est plus élastique par rapport à aux matériaux $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$. Les valeurs calculées du rapport de Pugh ($\boldsymbol{B/G}$) et du coefficient de Poisson ν pour nos matériaux sont présentés aussi dans le tableau (III.6). On voit bien que les valeurs de Pugh sont inférieures à 1.75 et les valeurs de ν sont inferieures à 0.26 pour les composées $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrMgWO_6$ ce qui confirme leur fragilité et leur liaisons ioniques. Cependant, on constate que le composé $BaSrCaWO_6$ a une valeur $\frac{B}{G} > 1.75$ et $\nu > 0{,}26$ ce qui indique que ce matériau est ductile avec une grande contribution ionique dans la liaison.

Les valeurs du facteur d'anisotropie élastique de Zener *A* est calculé à partir des valeurs des constantes élastiques pour nos oxydes doubles pérovskites et sont présentées dans le tableau (III.6).

D'après le tableau (III.6), il est clair que le paramètre d'anisotropie élastique de Zener *A* obtenue est proche de l'unité pour les deux matériaux doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrMgWO_6$ ce qui nous permet de dire que ces composés sont isotropes, tandis que celle obtenue pour $BaSrMgWO_6$ est relativement inférieur à « 1 » ce qui montre le comportement anisotrope de ce composé.

En conclusion, notre travail peut être considéré comme une première prédiction des paramètres élastiques et mécaniques de ces composées doubles pérovskites, car à notre connaissance il n'y a pas eu d'autres travaux théoriques ou expérimentaux réalisés dans ce sens.

III.5. Propriétés électroniques

Dans la physique du solide, les propriétés électroniques tiennent une grande place car leur étude permet d'analyser et d'interpréter les points suivants :

- La nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ces matériaux.
- la structure de bande qui explique les différences de comportement électrique entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.
- La densité d'état qui est permet de comptabiliser le nombre d'états électronique ayant une énergie donnée, et de comprendre leur influence sur la nature de la structure de bandes électroniques.

Dans cette partie on va étudier les propriétés électroniques à savoir la structure de bande et la densité d'états électronique partielle et totale (PDOS et TDOS) des composés doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$. La configuration électronique des éléments qui composent ces matériaux sont comme suit :

$_{56}Ba \rightarrow [Xe]\, 6\, s^2$

$_{38}Sr \rightarrow [Kr]\, 5\, s^2$

$_{12}Mg \rightarrow [Ne]\, 3\, s^2$

$_{20}Ca \rightarrow [Ar]\, 4\, s^2$

$_{74}W \rightarrow [Xe]\, 4\, f^{14}\, 5\, d^{\,4}\, 6\, s^2$

$_{52}Te \rightarrow [Kr]\, 4\, d^{10}\, 5\, s^{\,2}\, 5\, p^4$

$_{8}O \rightarrow [He]\, 2\, s^2\, 2\, p^4$

Nous avons calculé la structure de bandes de nos composées par la méthode FP-LAPW en se basant sur les deux approches GGA et LDA avec les paramètres de maille optimisée obtenus suivant le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque représentées dans la Figure III.5.

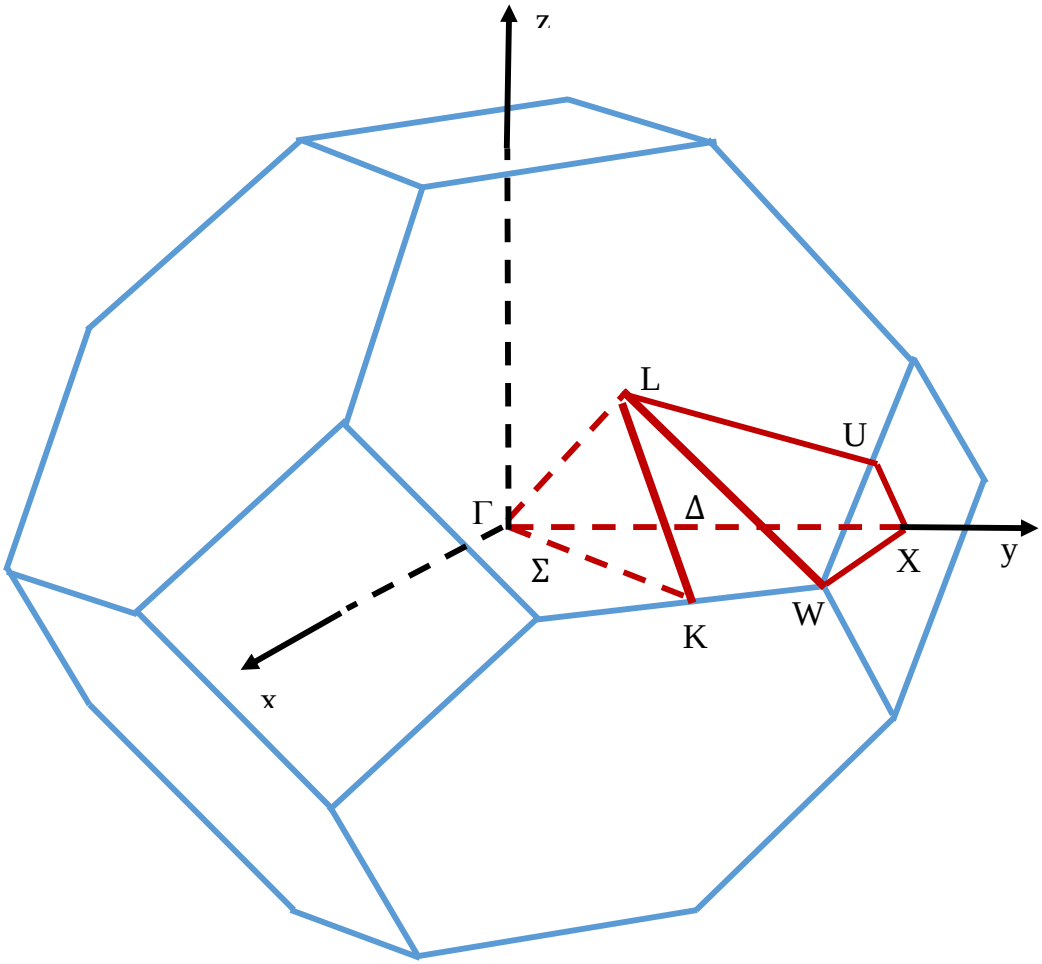


Figure. III.5 *:* Première zone de Brillouin dans l'espace réciproque avec les points et les lignes de hautes symétrie.

III.5.1. Structure de bande

La structure de bandes d'énergie révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. De plus, ils se caractérisent par la bande interdite (gap) qui sépare les bandes de valence des bandes de conduction. Pour déterminer la nature du gap (direct ou indirect) de nos composées il faut tracer la structure de bandes d'énergie selon les axes de haute symétrie choisie dans la zone de Brillouin dans l'espace réciproque.

Les figures (III.6), (III.7) et (III. 8) représentent les structures de bandes pour les composées en utilisant les deux approximations GGA et LDA suivant les directions de hautes symétries de la zone de Brillouin, le niveau de Fermi est fixé à zéro.

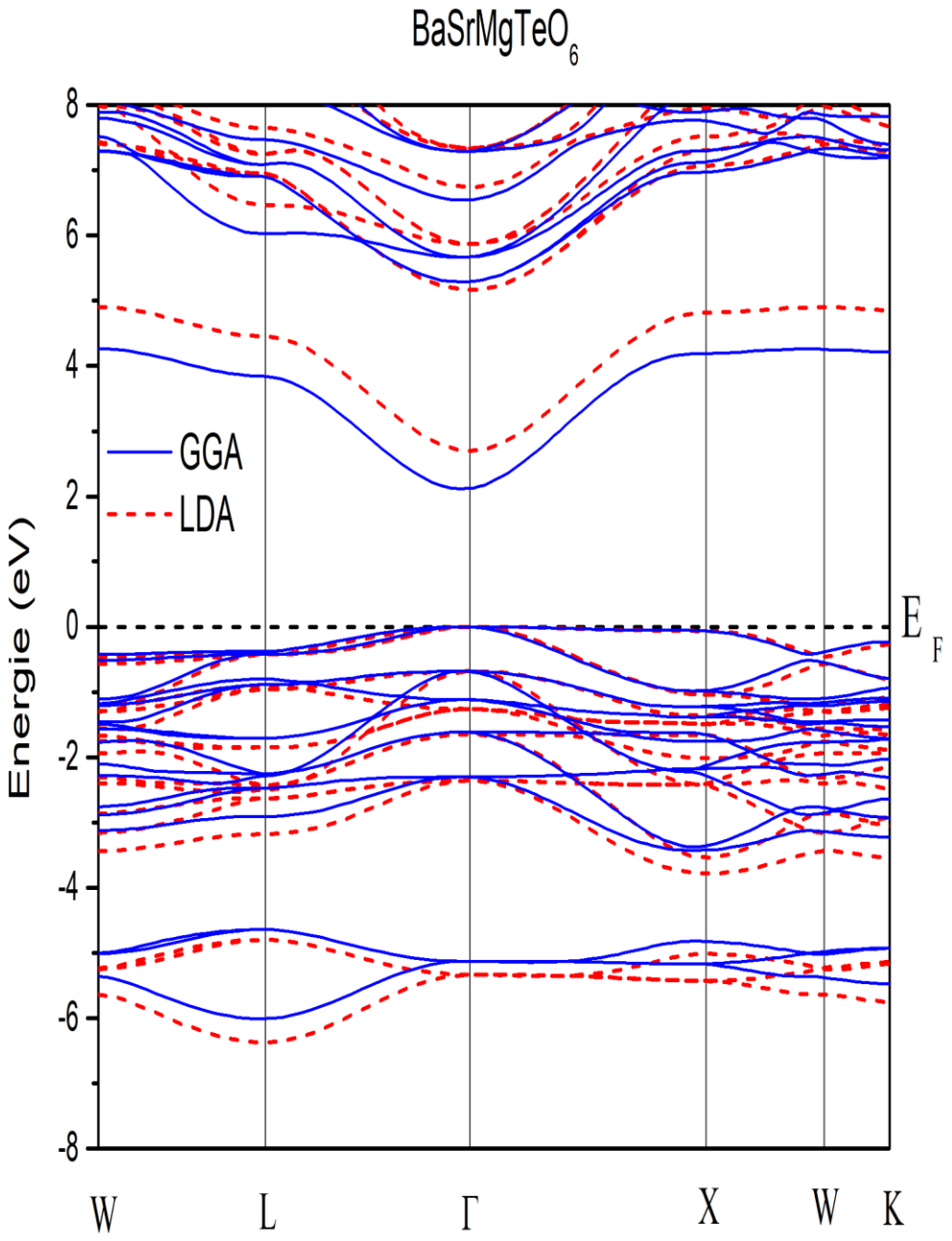


Figure.III.6 : Structure de bande du composé $BaSrMgTeO_6$ en utilisant GGA et LDA.

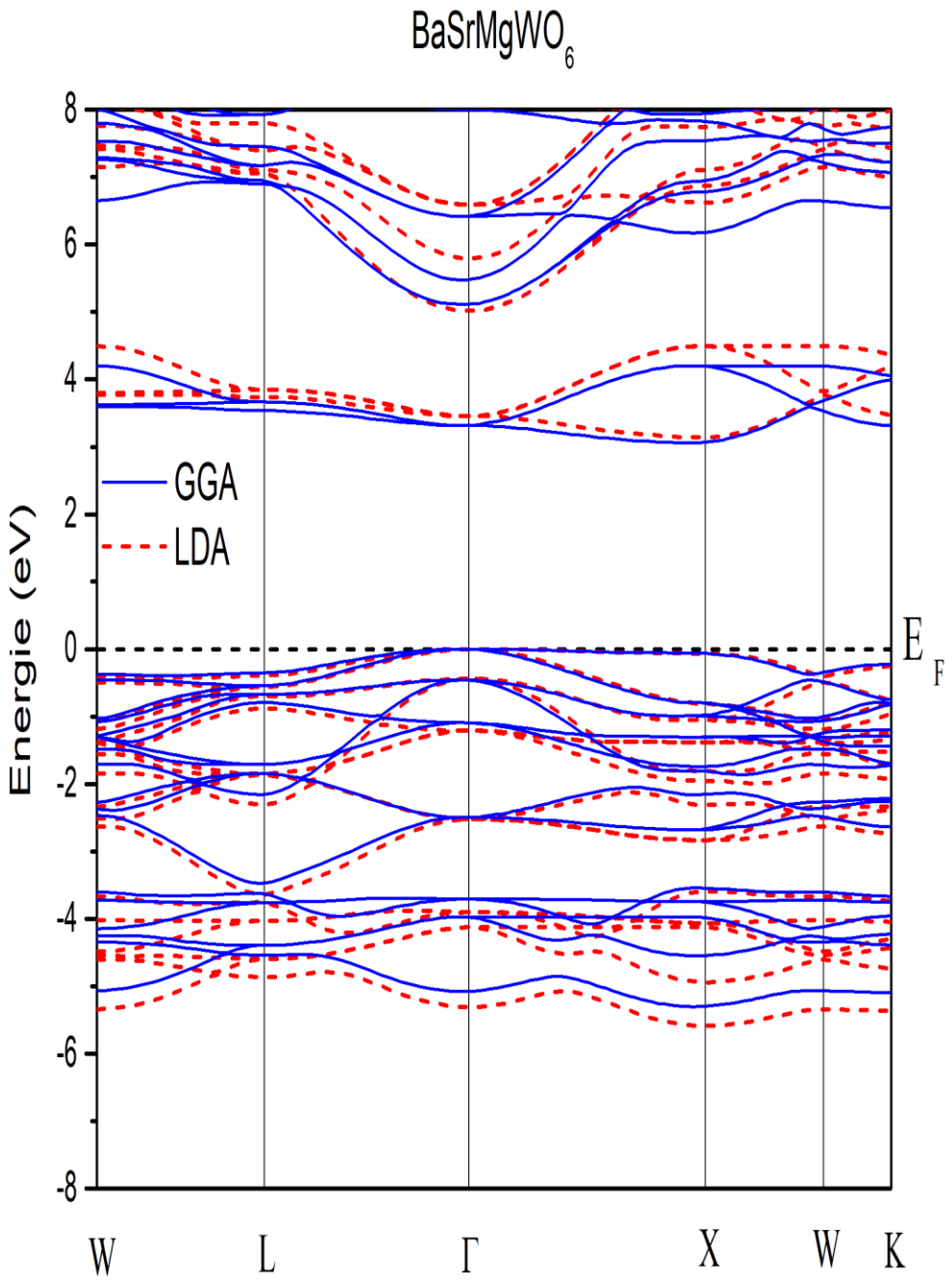


Figure.III.7 : Structure de bandes du composé $BaSrMgWO_6$ en utilisant GGA et LDA.

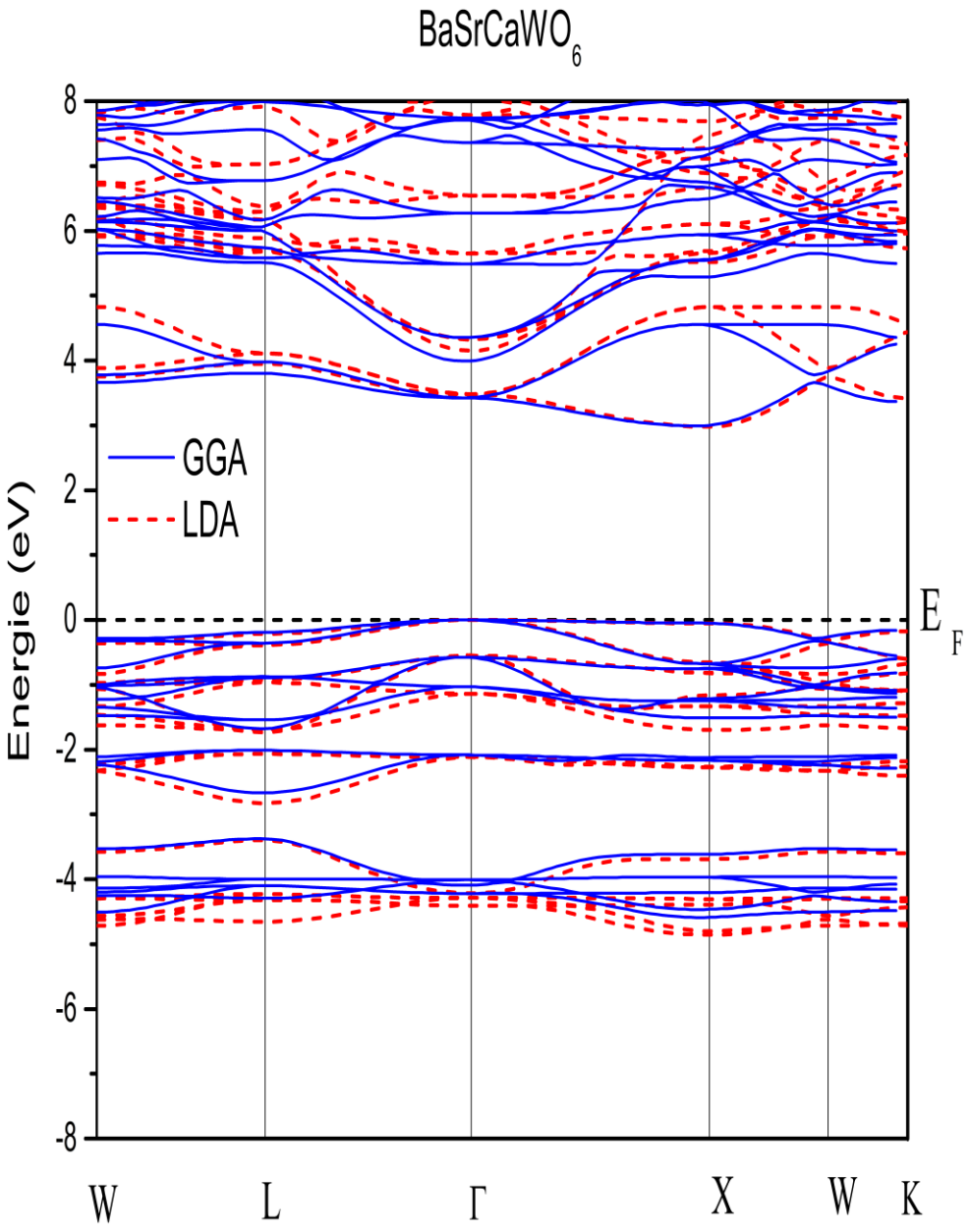


Figure. III.8 : Structure de bandes du composé $BaSrCaWO_6$ en utilisant GGA et LDA.

Le composé $BaSrMgTeO_6$ possède un gap direct au point Γ qui est égal à 2.70 eV et 2.10 eV en utilisant les approches LDA et GGA respectivement. Tandis que pour les deux composées $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$, nous avons trouvé une bande interdite indirecte parce que le maximum de la bande de valence est situé au point de haute symétrie Γ dans la première zone de Brillouin,

et le minimum de la bande de conduction est situé au point X pour les deux doubles pérovskites $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$. La bande interdite indirecte fondamentale obtenue en utilisant les approches LDA/GGA est de 3.11 eV/3.03 eV pour $BaSrMgWO_6$ et de 2.99 eV/2.99 eV pour $BaSrCaWO_6$. On peut également observer à partir des figures (III.6), (III.7) et (III. 8) pour les trois composés, que dans la région de valence le sommet se trouve au point Γ et il est caractérisé par une bande plate. Mais cette bande est moins plate chez le matériau $BaSrMgTeO_6$ ce qui signifie que la masse effective des trous de ce matériau est inférieure à celles des deux autres pérovskites. De cette information on peut prédire une grande puissance thermoélectrique pour ces doubles pérovskites qu'on va voir ultérieurement dans la partie suivante qui concerne les propriétés de transport.

Le tableau III.7 résume les résultats des calculs de gap énergétique et les masses effectives des trous et des électrons pour nos composées doubles pérovskites en comparaison avec les résultats des travaux précédents.

Tableau III.7. Valeurs des gaps énergétiques et masses effectives des électrons et des trous en unité de la masse de l'électron en utilisant GGA et LDA des composées $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$, $BaSrCaWO_6$.

composée		$BaSrMgTeO_6$	$BaSrMgWO_6$	$BaSrCaWO_6$
E_g	GGA	2.10	3.03	2.99
	LDA	2.70	3.11	2.99
	EXP	2.80 [20]	-	-
	GGA	2.64 [20]	-	-
m_h^*	GGA	0.4326	1.1868	1.8355
	LDA	0,3072	0,9638	1.6549
m_e^*	GGA	0.1358	0.9396	0.6746
	LDA	0,1067	0,9413	0.5863

Il convient de noter que pour le $BaSrMgTeO_6$, le gap énergétique calculé par l'approximation LDA est en bon accord avec la valeur expérimentale et la valeur théorique [20]. Nous notons également que quelle que soit l'approximation utilisée, la substitution d'un atome de Te par l'atome W entraîne une augmentation monotone de la bande interdite et modifie également les transitions directes à des transitions indirectes de gap d'énergie de la bande. Puisque les paramètres de transport ont une relation avec les porteurs de charge, on a pensé calculer les masses effectives des électrons et des trous.

Selon le tableau III.7, notre masse effective calculée de l'électron (m_e^*) est petite à celle du trou (m_h^*), suggérant un transport d'électrons relativement meilleur pour les trois composées.

Finalement les valeurs obtenues du gap énergétique pour les trois doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ indiquent un comportement d'un semi-conducteur.

III.5.2 Densité d'états (DOS)

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure des bandes électroniques, nous avons calculé la densité d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) des oxydes doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ à l'aide des approches LDA et GGA comme le montrent les Figures. **III.9**, **III.10** et **III.11**.

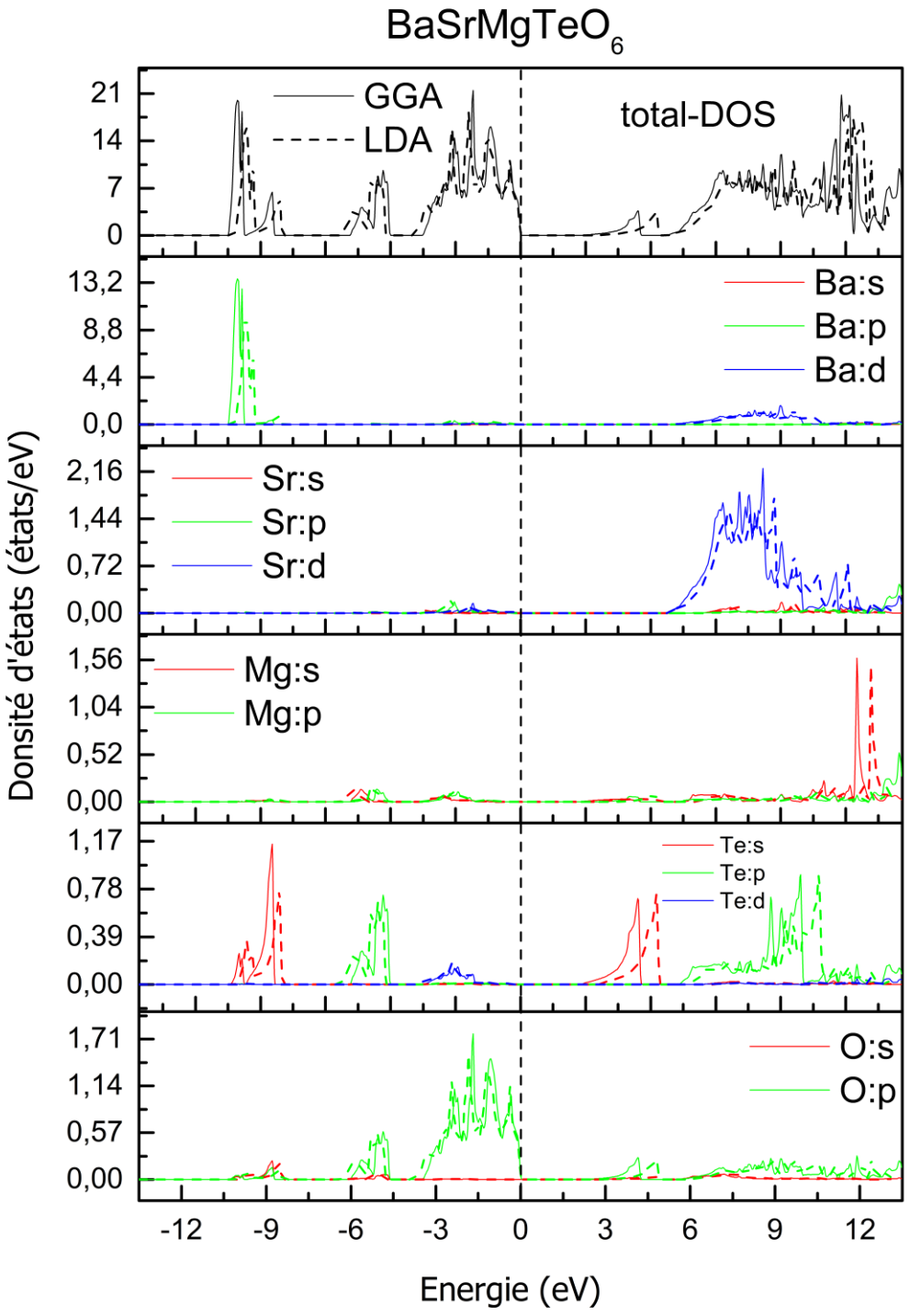


Figure. III.9 : Densité d'états totale et partielle calculée en utilisant GGA et LDA du composé $BaSrMgTeO_6$.

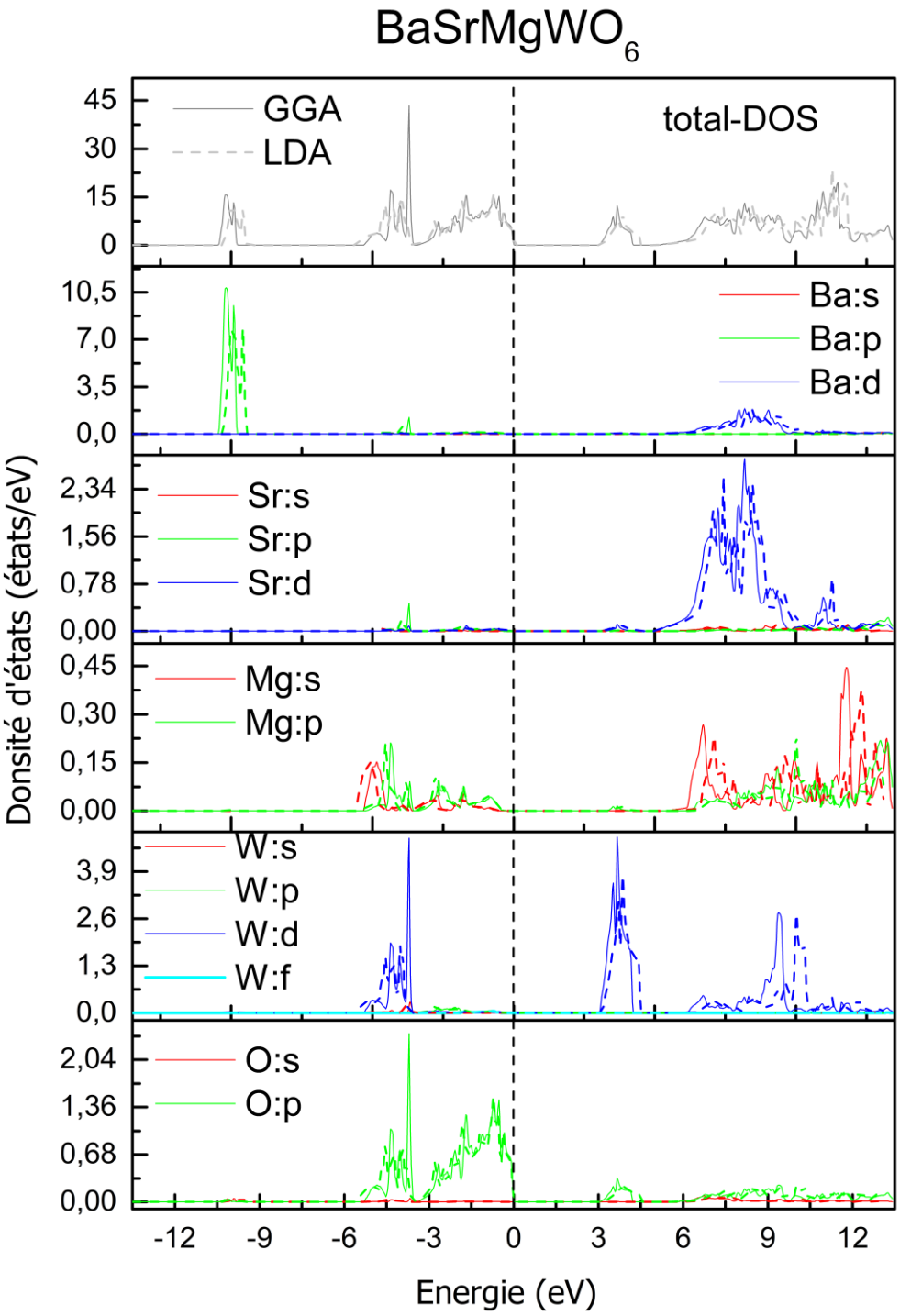


Figure. III.10 : Densité d'états totale et partielle calculée dans l'approche GGA et LDA de composé $BaSrMgWO_6$.

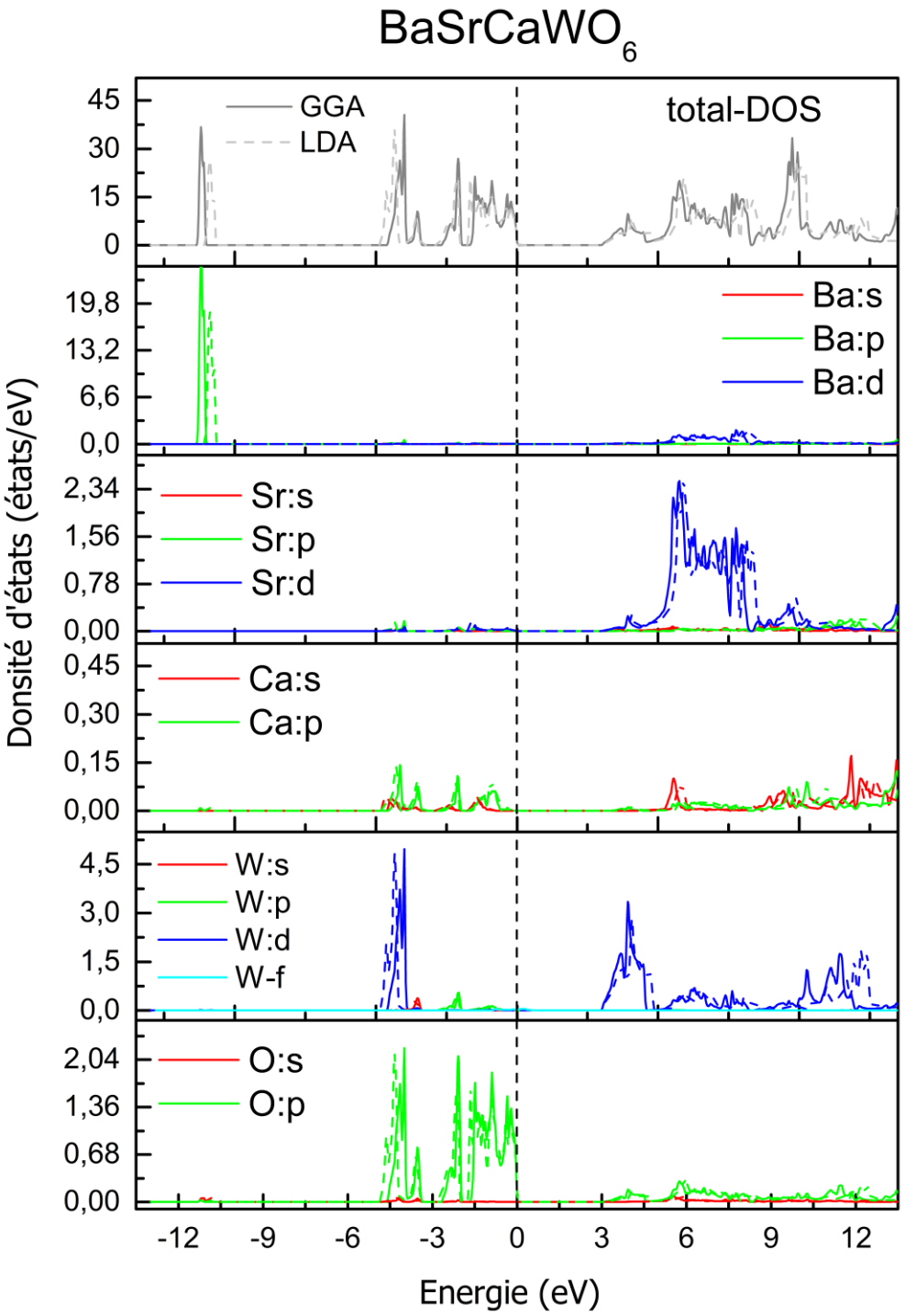


Figure. III.11 : Densité d'états totale et partielle calculée dans l'approche GGA et LDA de composé $BaSrCaWO_6$.

Il est clair qu'il existe quatre régions principales distinctes séparées par des gaps qui peuvent être spécifiées. Pour les trois doubles pérovskites, la première région est localisée dans l'intervalle [-10.5 ; -7.5 eV] et elle est dominée par les états p de l'atome (Ba) plus une contribution des états s de l'atome (Te) pour le composé 'BaSrMgTeO$_6$'. En ce qui concerne la deuxième région qui balaye une plage d'énergie de -6 à -4,5 eV, elle est dominée par les états p des atomes (O) et (Te) pour le composé BaSrMgTeO$_6$. Cependant, en ce qui concerne les deux matériaux BaSrMgWO$_6$ et BaSrCaWO$_6$, on remarque qu'il existe une forte contribution des états 5d de l'atome (W) et des états p de l'atome de l'oxygène. Aussi on voit une faible existence de l'état s et p de l'atome (Mg) pour BaSrMgWO$_6$ et des états p de l'atome (Ca) pour BaSrCaWO$_6$. Pour la troisième région qui couvre l'espace d'énergie situé entre -3,1 eV et 0 eV pour les trois composées est due essentiellement aux états p de l'atome d'oxygène avec une très faible présence de l'état d de l'atome (Te) pour BaSrMgTeO$_6$, et une contribution des états p de l'atome Mg et des états p de l'atome Ca pour BaSrMgWO$_6$ et BaSrCaWO$_6$ doubles pérovskites respectivement. Enfin, la quatrième région, qui représente la bande de conduction, montre clairement que la région comprise entre ~ 2,5 eV et ~4,5 eV, est constituée essentiellement des états s de l'atome (Te) pour BaSrMgTeO$_6$ et des états d de l'atome W pour BaSrMgWO$_6$ et BaSrCaWO$_6$. Pour la région de ~ 6,2 eV à 12 eV les bandes sont principalement dominées par la contribution des états d de l'atome de Sr pour les trois composés avec la contribution supplémentaire des états s et p de l'atome de (Mg) et (Ca) en particulier dans les doubles pérovskites de BaSrMgWO$_6$ et BaSrCaWO$_6$ respectivement. Contrairement pour BaSrMgTeO$_6$, à partir de ~ 12 eV nous remarquons une forte présence des états s de l'atome (Mg).

En général, les trois pérovskites ont la même densité d'états, la différence se trouve dans les deux atomes Te et W. Le Tellure (Te) a contribué avec son état s et p dans la densité des états et le Tungstène (W), ce sont ses états d qui ont contribué à l'apparition de la région de bande de conduction. Notre valeur de gap pour BaSrMgTeO$_6$ est compatible avec les calculs théoriques de Ait Haddouch

et al. [20], pour les deux autres composés ; leurs valeurs de gap sont des prédictions. Ceci dit, on constate que l'approximation LDA des composés n'a pas indiqué de changements dans la contribution des électrons, mais plutôt elle a montré une variation et un déplacement de la bande interdite due à un déplacement dans les bandes d'énergie. En conclusion, on peut dire que quel que soit l'approche utilisée, les trois doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ présentent une nature semi-conductrice très appréciée pour les applications optoélectroniques.

III.6. Propriétés Optiques

III.6.1. La fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un matériau sont fortement reliées à sa structure cristalline et sont essentiellement déterminées par la fonction diélectrique complexe. Lorsqu'il y'a une réponse linéaire d'un composé à une onde électromagnétique incidente cette fonction diélectrique s'exprime par la relation suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i.\varepsilon_2(\omega) \qquad \text{(III.18)}$$

Où :

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ sont liées par les équations de Kramers-Kronig [41- 42] telles que :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega \prime \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \qquad \text{(III.19)}$$

Avec P représentant la valeur principale de l'intégrale.

$$P = lim_{a\to 0} \int_{-\infty}^{\omega - a} \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + lim_{a\to 0} \int_{\omega - a}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \qquad \text{(III.20)}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 h\prime}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int_{BZ}^{\infty} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k \qquad \text{(III.21)}$$

Avec e est la charge de l'électron, ω est la fréquence des photons incidents, Ω le volume du cristal, $\vec{r}$ le vecteur de position, $\vec{u}$ le vecteur unitaire définissant la polarisation de l'onde électromagnétique incidente, Ψ_k^c la fonction d'onde de la bande de conduction, Ψ_k^v la fonction d'onde de la bande de valence.

Les spectres des fonctions de réponse optique, y compris les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ($\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$), le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et la réflectivité $R(\omega)$ pour $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ sont représentés sur une large plage d'énergie (0–30 eV). Les spectres des deux parties de la fonction diélectrique ($\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$) pour les trois composés étudiés présentent des caractéristiques différentes, mais à partir de l'énergie 12,5 eV, elles deviennent identiques. La partie réelle calculée ε_1 (ω) et imaginaire de la fonction diélectrique ε_2 (ω) pour les doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ en utilisant les deux approches LDA et GGA pour une énergie photonique jusqu'à 30 eV sont illustrées dans la Figures. (III.12). A partir de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ comme le montre la Fig. III.12 pour les trois composés et quelle que soit l'approximation utilisée, on remarque que dans certaines régions, la partie réelle de la fonction diélectrique est négative et cela est dû à la formation d'un polariton qui génère une réflexion absolue [43]. $\varepsilon_1(0)$ obtenue on utilisant les approches GGA et LDA à pression nulle et à la fréquence zéro pour les oxydes doubles pérovskites est représentée dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Valeurs des constantes diélectriques statiques $\varepsilon_1(0)$ obtenues en utilisant les approches GGA et LDA pour les trois DPs : $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

composés		$BaSrMgTeO_6$	$BaSrMgWO_6$	$BaSrCaWO_6$
$\varepsilon_1(0)$	GGA	4.11	4.90	4.47
	LDA	4.06	5.01	4.60

Les valeurs calculées de $\varepsilon_1(0)$ pour $BaSrMgWO_6$ sont légèrement supérieures à celles trouvées pour les DPs $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrCaWO_6$. De plus, on remarque que $\varepsilon_1(0)$ calculée par LDA pour $BaSrMgTeO_6$ est un peu plus petite que celle déterminée par GGA. En revanche, pour les deux autres pérovskites $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$, on constate que $\varepsilon_1(0)$ obtenue par

LDA est un peu plus grande que celle de GGA. Tout cela était prévu à cause de la relation inverse qui existe entre $\varepsilon_1(0)$ et l'énergie de la bande interdite selon le modèle de Penn [44].

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2 \quad \text{(III.22)}$$

Où :

- E_g le gap fondamental
- $\hbar\omega_p$ l'énergie de plasma

On s'attend donc à ce que leur constantes diélectriques aient les valeurs de 4.06, 5.01 et 4.60 puisque les valeurs obtenues de la bande interdite sont respectivement de 2.70 eV, 3.11 eV et 2.95 pour les trois matériaux $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$. On peut donc dire que nos calculs sont corrects et que l'approximation LDA est préférable à l'approche GGA en ce qui concerne les propriétés optiques. De plus, la valeur élevée du constant diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ favorise relativement moins le taux de recombinaison des porteurs de charge, et donc une amélioration des performances des dispositifs optoélectroniques [45]. L'analyse de la courbe $\varepsilon_2(\omega)$ montre que les pics sont loin de l'énergie zéro, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'états d'énergie au niveau de Fermi, ce qui confirme la nature semi-conductrice des trois doubles pérovskites. De plus, nous observons que les pics principaux les plus élevés qui reflètent le maximum de transitions énergétiques sont situés à ~9,23 eV/~8,85 eV pour LDA/GGA, ~4.90 eV/~4,56 eV pour LDA/GGA et ~6.05 eV/~5,85 pour LDA/GGA dans les composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ respectivement. L'origine de ces pics réside dans les transitions inter-bandes de la bande de valence vers la bande de conduction qui peuvent être reliées à la densité d'états. En outre, nous pouvons déterminer le gap optique direct et indirect par LDA/GGA pour les trois doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrCaWO_6$ et qui valent (2.80 eV/2.24 eV), (3.13eV/2.97 eV) et (2.99 eV/2.99 eV) respectivement. Si nous les comparons avec ceux calculés par la structure de bande, nous ne trouvons pas tout à fait une concordance entre

eux, probablement en raison de la différence entre les relations appliquées (DFT et Kramer-Kronig). Pour la pérovskite $BaSrMgTeO_6$, un très bon accord a été constaté avec le gap optique expérimental et théorique déterminé par Ait Haddouch et al. [20] et qui vaut 2,80 eV. Cet accord confirme l'exactitude et la fiabilité de nos calculs. Cependant pour les doubles pérovskites $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible pour être comparée avec nos résultats. Ces valeurs nous renseignent sur le champ d'application qui se trouve dans le domaine ultraviolet du spectre électromagnétique. Et donc, ces trois doubles pérovskites peuvent être considérées comme de bons dispositifs potentiels pour les applications optoélectroniques.

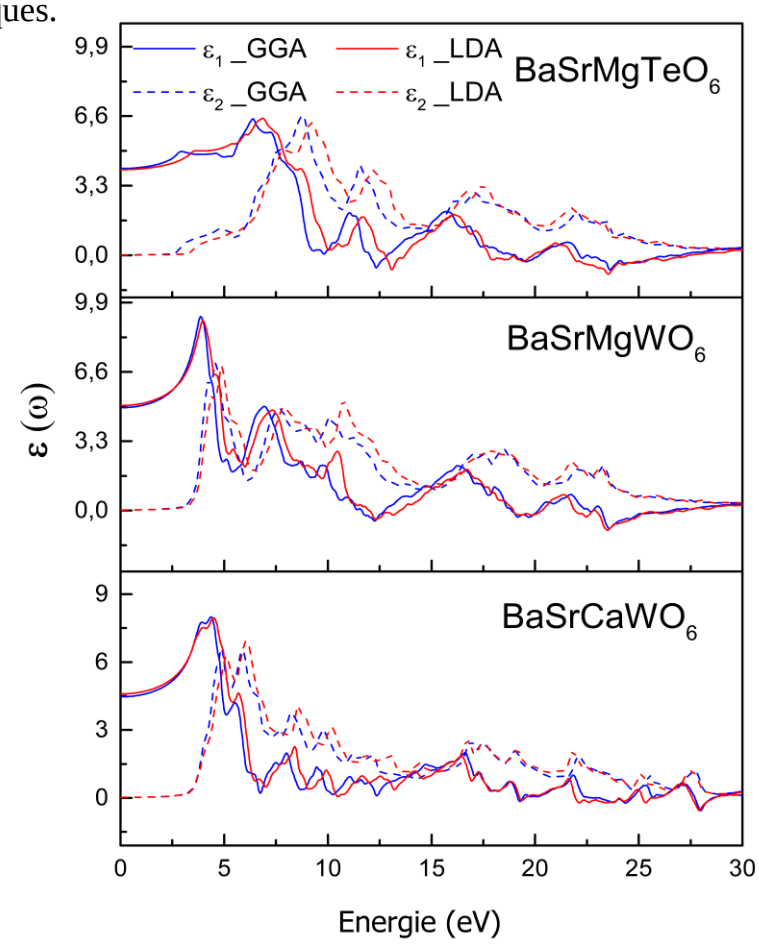


Figure. III.12 : La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des composées double pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$

III.6.2. Indices de réfraction

La connaissance des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer différents paramètres optiques telles que l'indice de réfraction et donc de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau.

L'indice de réfraction d'un matériau est une grandeur sans dimension elle caractérise la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans un solide habituellement rencontré sous sa forme réelle.

Une autre grandeur complexe liée à ε est utilisée pour décrire le milieu, c'est l'indice de réfraction complexe qui est directement proportionnelle à la valeur de la fonction diélectrique de matériau et *k(ω)* est le coefficient d'extinction, appelé également indice d'atténuation donnée par l'expression suivante [46-47] :

$$\varepsilon = N^2 \quad \text{(III.23)}$$

$$N = n(\omega) + ik(\omega) \quad \text{(III.24)}$$

Ou :

- *N* est l'indice de réfraction complexe
- n est l'indice de réfraction réel
- k est le coefficient d'extinction du matériau (lié au coefficient d'absorption).

Il est possible de relier les parties réelles et imaginaires entre elles selon les formules suivantes :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{(III.25)}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad \text{(III.26)}$$

Les quantités $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ peuvent être liées à l'indice de réfraction $n(\omega)$ mesuré à une fréquence au-dessus des fréquences vibratoires du réseau et $k(\omega)$ le coefficient d'extinction du matériau (lié au coefficient d'absorption) qui sont donnée par l'expression suivante [48-49] :

$$n(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{{\varepsilon_1}^2(\omega) + {\varepsilon_2}^2(\omega)}}{2} \right)^{1/2} \quad \text{(III.27)}$$

$$k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{{\varepsilon_1}^2(\omega) + {\varepsilon_2}^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad \text{(III.28)}$$

L'indice de réfraction calculé $n(\omega)$ dans la plage d'énergie 0-30 eV pour les doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ sont représenté sur la Figure III.13.

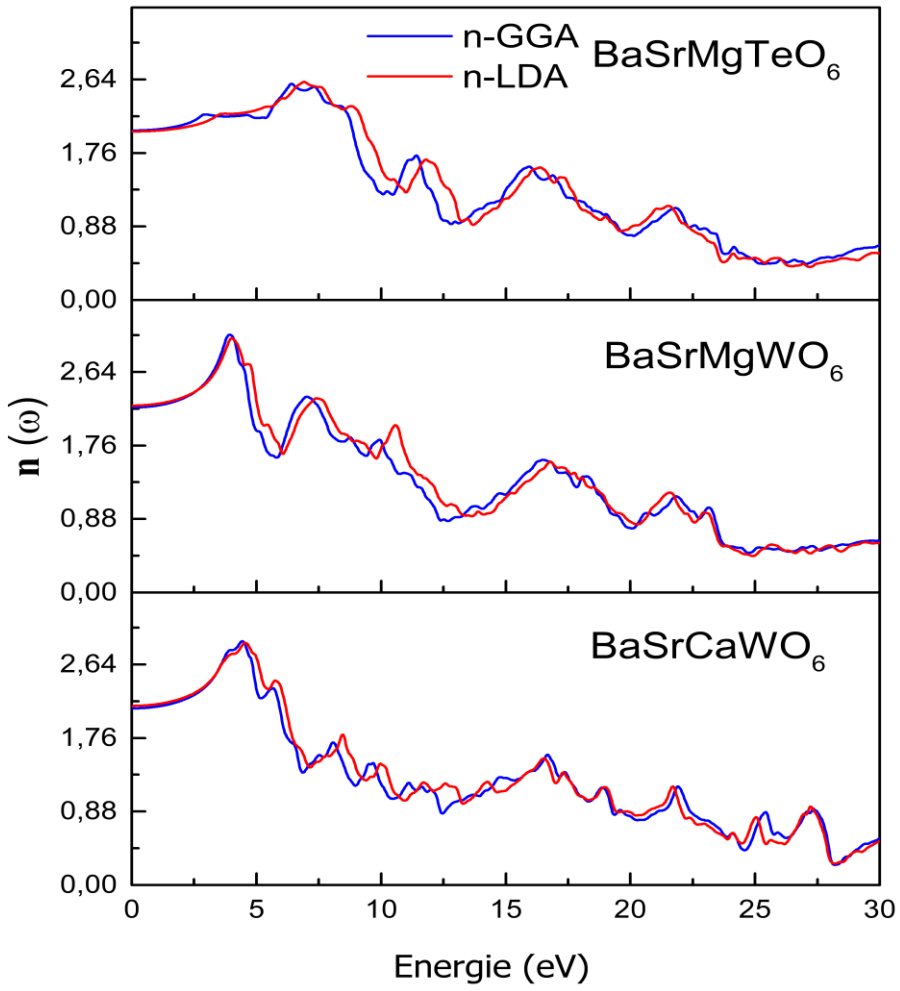


Figure. III.13 : La variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie des composées double pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

D'après la figure, les valeurs d'indice de réfraction statique $n(0)$ calculées à pression nulle par les différentes fonctionnelles sont regroupées dans le tableau III.9.

Tableau III.9. Valeurs des indices de réfraction $n(0)$ obtenus on utilisant les approches GGA et LDA pour $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

composée		$BaSrMgTeO_6$	$BaSrMgWO_6$	$BaSrCaWO_6$
$n(0)$	GGA	2.01	2.23	2.10
	LDA	2.03	2.21	2.13

L'analyse des courbes de la figure montre que le pic le plus élevé à 6.91 eV/6.41 eV en utilisant LDA/GGA pour $BaSrMgTeO_6$, est de 4 eV/3.90 eV en utilisant LDA/GGA pour $BaSrMgWO_6$ et 4.60 eV/4.45 eV en utilisant LDA/GGA pour $BaSrCaWO_6$ puis il diminue progressivement comme observé en $\varepsilon_1(\omega)$ partie réelle de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction diminue par rapport aux énergies plus élevées, ceci est dû au fait que les photons de plus haute énergie sont absorbés par le matériau et que le matériau devient progressivement opaque. Selon Haq et al. [50] un matériau covalent a un grand indice de réfraction. Dans notre cas, comme le montre le tableau III.9., nous constatons que les valeurs de l'indice de réfraction sont faibles, ce qui signifie que les trois composés sont ioniques et que $BaSrMgTeO_6$ est plus ionique que $BaSrCaWO_6$ et $BaSrMgWO_6$.

III.6.3. Le coefficient d'absorption

Le phénomène d'absorption se produit lorsque l'énergie de la bande interdite est inférieure à l'énergie du photon incident. En plus le coefficient d'absorption inter bandes α (ω) caractérise la partie d'énergie absorbée dans une unité de longueur de solide exprimé en m^{-1} ou en cm^{-1}. Il dépend de la fonction diélectrique complexe et donné par la formule suivante :

$$\alpha(\omega) = 2\omega\left[\frac{1}{2}\left(\sqrt{\varepsilon_1^{2(\omega)} + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)\right)\right]^{1/2} \quad \text{(III.29)}$$

Les spectres d'absorption des oxydes doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ obtenus à l'aide de l'utilisation des approximations LDA et GGA sont affiché dans la Figure III.14.

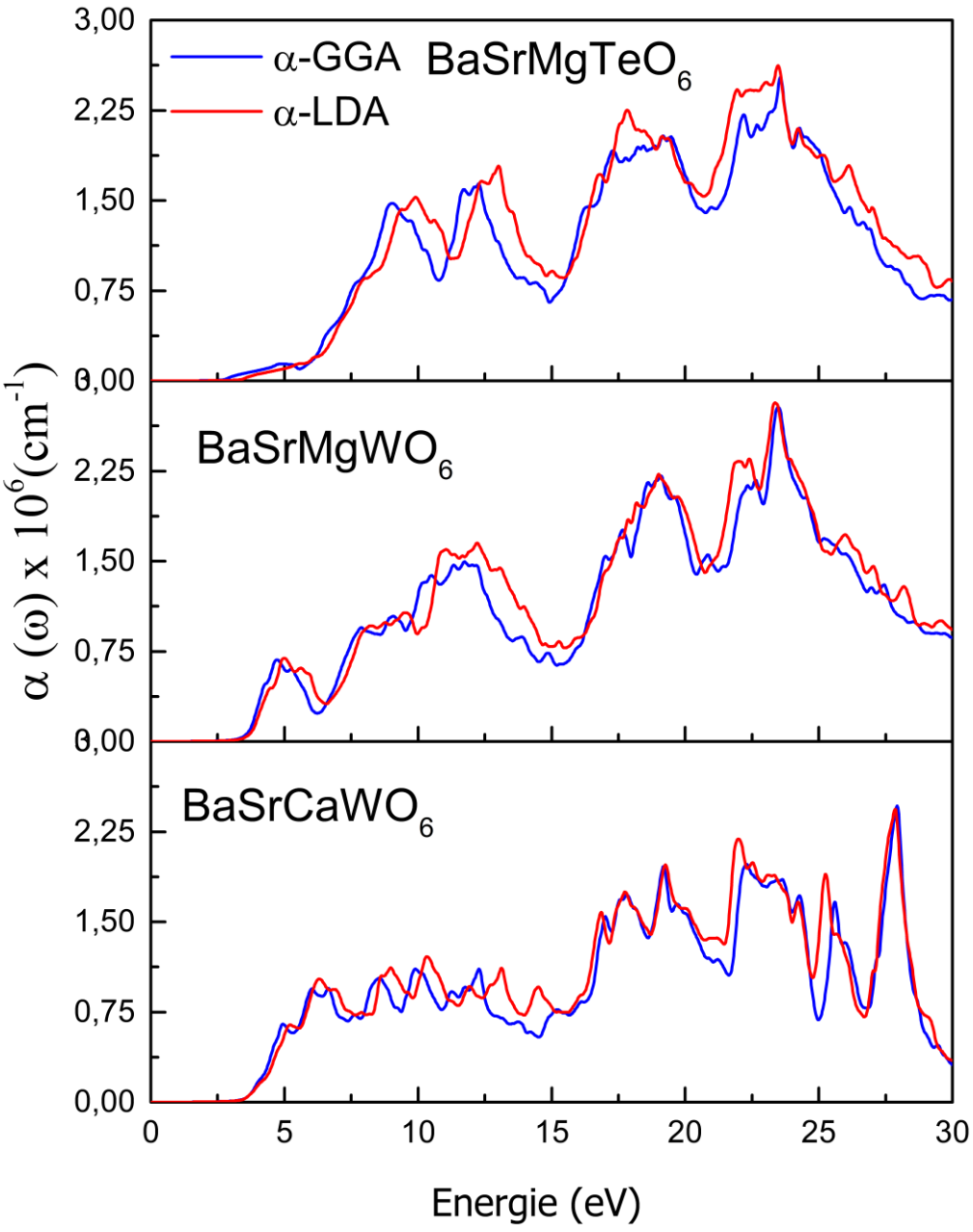


Figure III.14 : Variation de coefficient d'absorption en fonction du l'énergie du photon (eV) pour les composées $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

D'après l'analyse de ces spectres d'absorption, le seuil d'absorption pour les composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ pour GGA/LDA, commence respectivement à partir de 2.74 eV/3.12 eV, 3.06 eV/3.17 eV et 3.20 eV/3.35 eV. Ces seuils représentent la transition des électrons du maximum de la bande de valence (MBV) qui est pleine au minimum de la bande de conduction (MBC) qui est vide. Cela est connu sous le nom du seuil d'absorption fondamental.

La longueur d'onde λ qui correspond à ce seuil d'absorption pour nos composés sont respectivement λ =452.50 nm / λ =397.38 nm, λ =405.17 nm / λ =391.11 nm et λ =387.45 nm / λ =370.10 nm pour le calcul GGA/LDA.

Toutes ces valeurs sont légèrement supérieures aux valeurs du gap de bande calculées à partir du spectre électronique, ceci est dû à l'effet excitonique.

Pour tous les trois composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ l'absorption obtenue avec les approximations GGA/LDA est maximale dans l'intervalle d'énergie de 23 à 28 eV sont de $262.10^4\ cm^{-1}/253.10^4\ cm^{-1}$, $278.10^4\ cm^{-1}/281.10^4\ cm^{-1}$ et $247.10^4\ cm^{-1}/244.10^4\ cm^{-1}$ respectivement dans la région spectrale ultraviolet et ils sont dus aux transitions électroniques.

Ces pérovskites sont considérées comme de bons absorbeurs de photons dans la région UV et peuvent donc être sélectionnés comme futurs candidats pour les applications de cellules solaires en tant que couche absorbante.

A notre connaissance, aucune donnée à comparer de spectre expérimental ou théorique de α (ω) des composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ n'est rapportée dans la littérature, donc ces résultats sont des prédictions.

III.6.4. La réflectivité

La réflectivité ou la réflexion est un paramètre très important qui caractérise la partie d'énergie réfléchie à l'interface du solide, noté par R(ω) il est défini par la relation suivante :

$$R(\omega) = \left|\frac{N-1}{N+1}\right| = \frac{(n-1)^2+K}{(n+1)^2+K} \qquad \text{(III.30)}$$

Les spectres d'évolution de la réflectivité en fonction de l'énergie en utilisant LDA et GGA pour les trois doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ sont montrés sur la Figure III.15 :

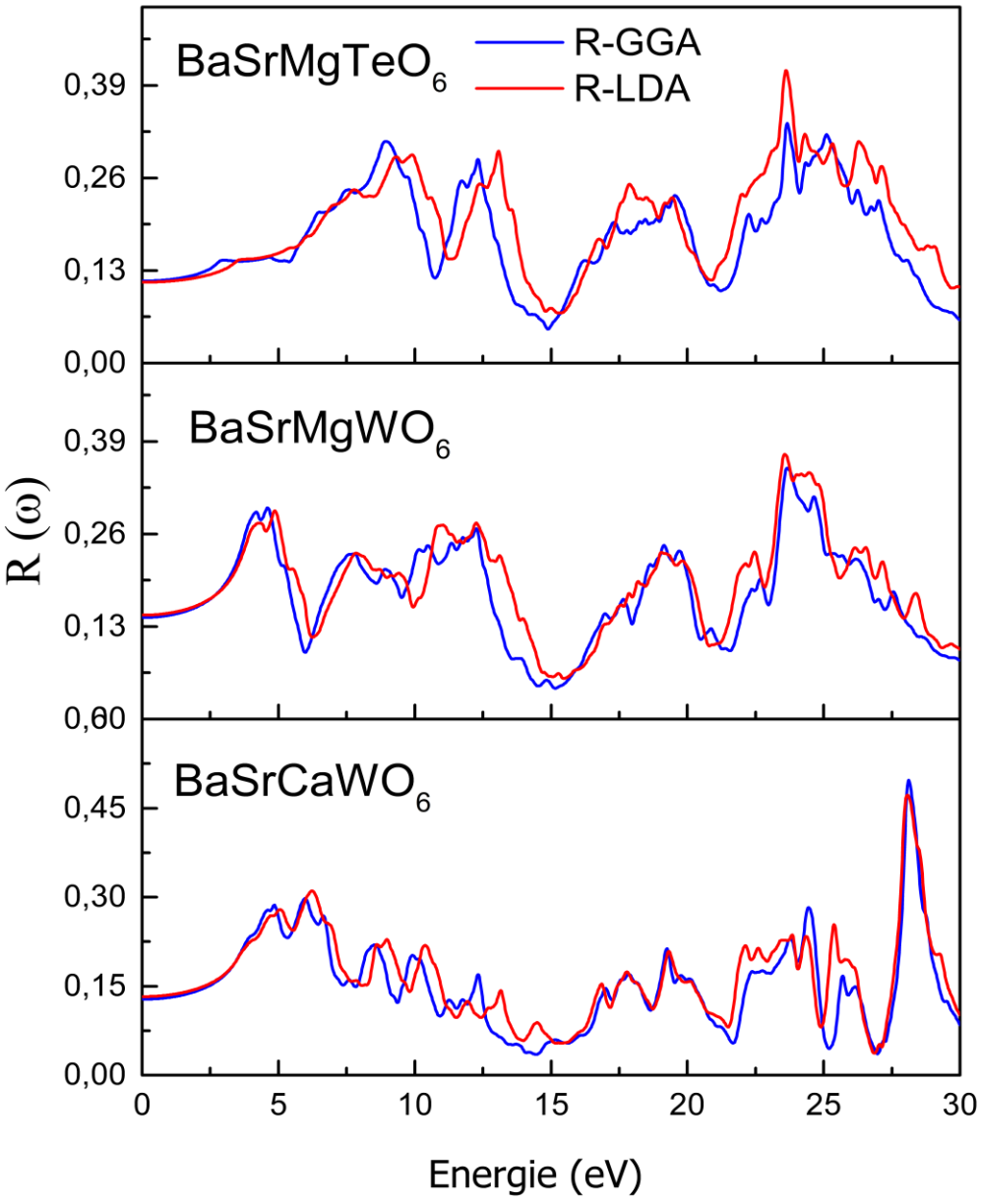


Figure III.15 : La réflectivité optique R(ω) des composées $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

Quel que soit l'approximation utilisée les valeurs de réflectivité statique obtenues pour les doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ sont représentées dans le tableau III.10.

Tableau III.10. Valeurs des constantes statiques des réflectivités R(0) obtenus on utilisant les approches GGA et LDA pour $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

composée		$BaSrMgTeO_6$	$BaSrMgWO_6$	$BaSrCaWO_6$
$R(0)$	GGA	11 %	14 %	13 %
	LDA	11 %	14 %	13 %

La Figure III.15 montre la réflectivité R(ω) calculée pour les pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ en utilisant les approches LDA et GGA. La réflectivité est la proportion d'énergie électromagnétique réfléchie à partir de la surface d'un matériau ayant une épaisseur telle que cette réflectance ne change pas avec l'augmentation de son épaisseur. Les valeurs de la réflectivité statique obtenues par les approximations LDA et GGA est de 11 % pour $BaSrMgTeO_6$, 14 % pour $BaSrMgWO_6$ et 13 % pour $BaSrCaWO_6$.

D'après l'analyse du spectre pour les trois composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$, on peut voir que les valeurs du paramètre de réflectivité maximale obtenus avec les approximations GGA/LDA sont positionnées à ~23.66 eV, ~23.6 eV et ~28.1 eV correspondant dans le domaine Ultra-violet à 32,5 % (GGA) et 40 % (LDA) pour $BaSrMgTeO_6$, 35 % (GGA) et 37 % (LDA) pour $BaSrMgWO_6$ et 50 % (GGA) et 47 % (LDA) pour $BaSrCaWO_6$. Cet effet est clairement dû aux transitions des électrons du maximum de la bande de valence qui est pleine au minimum à la bande de conduction. L'augmentation de la réflectivité à haute énergie due aux électrons des états d qui est déjà été observée dans un certain nombre de semi-conducteurs de structure zinc-blende [51,52].

D'après cette étude des spectres de la réflectivité, on peut déduire que quel que soit l'approximation utilisée, la réflectivité du composé $BaSrMgWO_6$ est légèrement supérieure à celle des autres composés tels que $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrMgWO_6$.

En conclusion, Nos prédictions obtenues pour la fonction diélectrique, l'absorption, la réflectivité et les gaps optiques indiquent que ces doubles pérovskites ont des potentiels d'applications technologiques telles que la conversion d'énergie solaire, les capteurs en optoélectronique sans oublier la fabrication des composants optiques contrôlant l'état de polarisation de la lumière.

III.7. Propriétés Thermoélectriques

La thermoélectricité se définit comme étant un phénomène physique contribuant à la conversion de l'énergie, découvert en XIX^{e} siècle, et mis en évidence dans un premier temps dans les conducteurs métalliques et les semi-conducteurs.

La particularité de ces matériaux thermoélectriques est la capacité de la conversion directe de la chaleur en énergie électrique utile et vice versa, cela confère à la thermoélectricité une place particulière dans le domaine d'application pour être une piste incontournable pour l'énergie du futur.

Dans cette partie, l'étude des propriétés thermoélectriques des doubles pérovskites (DPs) $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ a été réalisée par le biais du code BoltzTrap qui se base sur la théorie semi-classique de Boltzmann [53-54]. Le matériau thermoélectrique (TE) transforme la chaleur résiduelle en électricité utile. Un coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique élevée et une conductivité thermique faible crée un très bon matériau thermoélectrique TE.

A cet effet, on a effectué le calcul du coefficient de Seebeck (S), de la conductivité thermique (κ_e/τ), de la conductivité électrique (σ/τ), du facteur de puissance (PF) et enfin du facteur de mérite (ZT) pour différentes valeurs de

températures variant de 50 K à 1050 K, pour les trois PDs $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ comme le montre les figures III.16 (a-d) , III.17 (a-d) et III.18 (a-d) respectivement.

Les valeurs les plus importantes des paramètres de transport (S, σ/τ, κ_e/τ, PF et ZT) sont indiquées dans le tableau III.11 pour les trois températures (50 K, 300 K et 1050 K).

III.7.1. Conductivité électrique

Les Figures. (III.16(a), (III.17(a) et (III.18(a)) illustrent la variation de la conductivité électrique par le temps de relaxation (σ/τ) en fonction de la température pour $BaSrMgTeO_6$ en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Nous remarquons que le comportement de la conductivité électrique (σ/τ) est l'opposé de celui du coefficient de Seebeck (S), par exemple (σ/τ) en utilisant les approximations LDA/GGA, elle augmente avec la température jusqu'à atteindre une valeur maximale de l'ordre de $6.13\times10^{18}/5.79\times10^{18}$ $(\Omega.m.s)^{-1}$, $6.25\times10^{18}/6.43\times10^{18}$ $(\Omega.m.s)^{-1}$ et $5.81\times10^{18}/5.54\times10^{18}$ $(\Omega.m.s)^{-1}$ pour les doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ respectivement à 1050 K (voir tableau III.11).

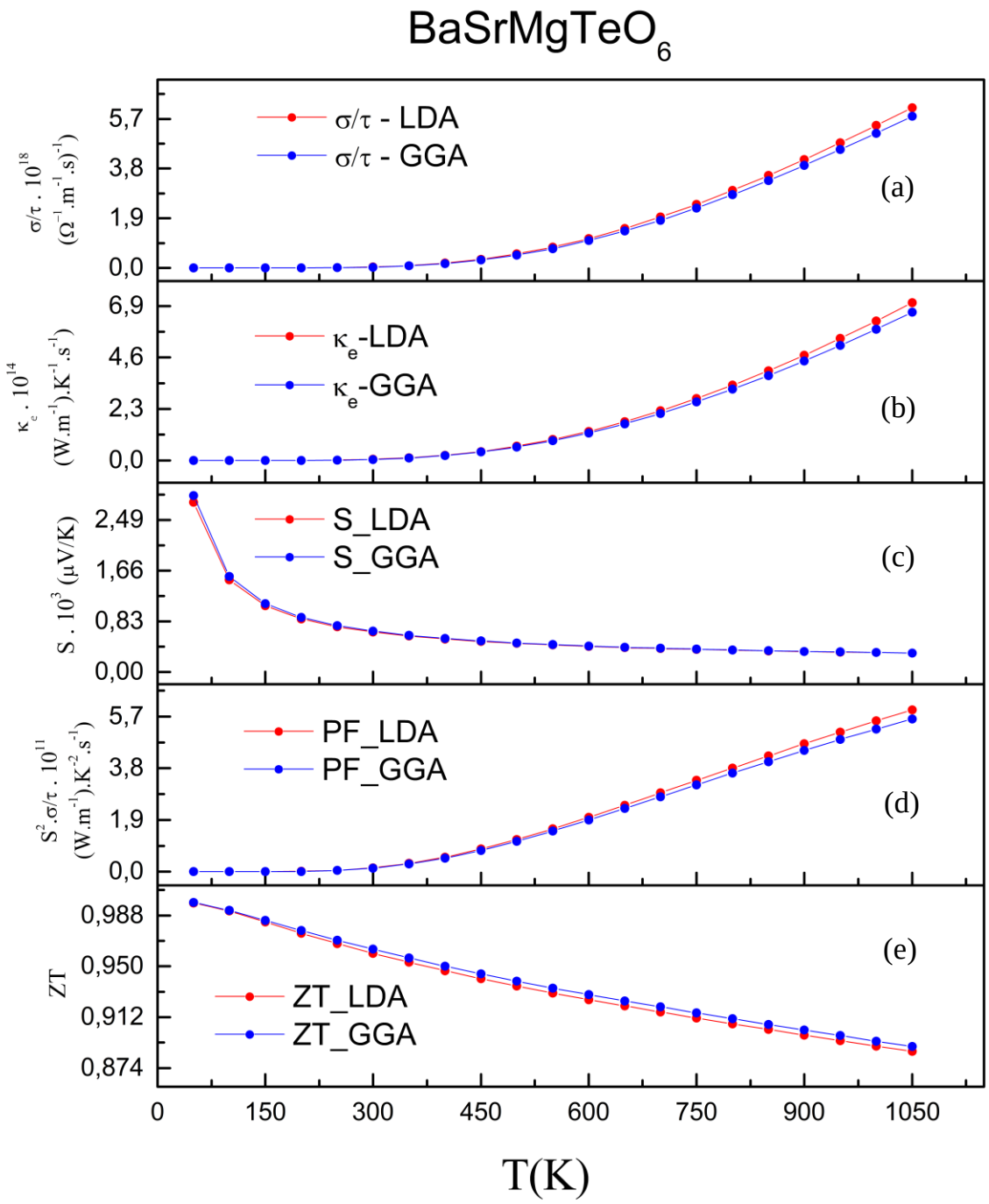


Figure. III.16 : Évolution de la conductivité électrique σ/τ (a), la conductivité thermique κ_e/τ (b), le coefficient de Seebeck *S* (c), le facteur de puissance *PF* (d) et le facteur de mérite *ZT* (e) en fonction de la température pour le composé $BaSrMgTeO_6$ en utilisant LDA (rouge) et GGA (bleu).

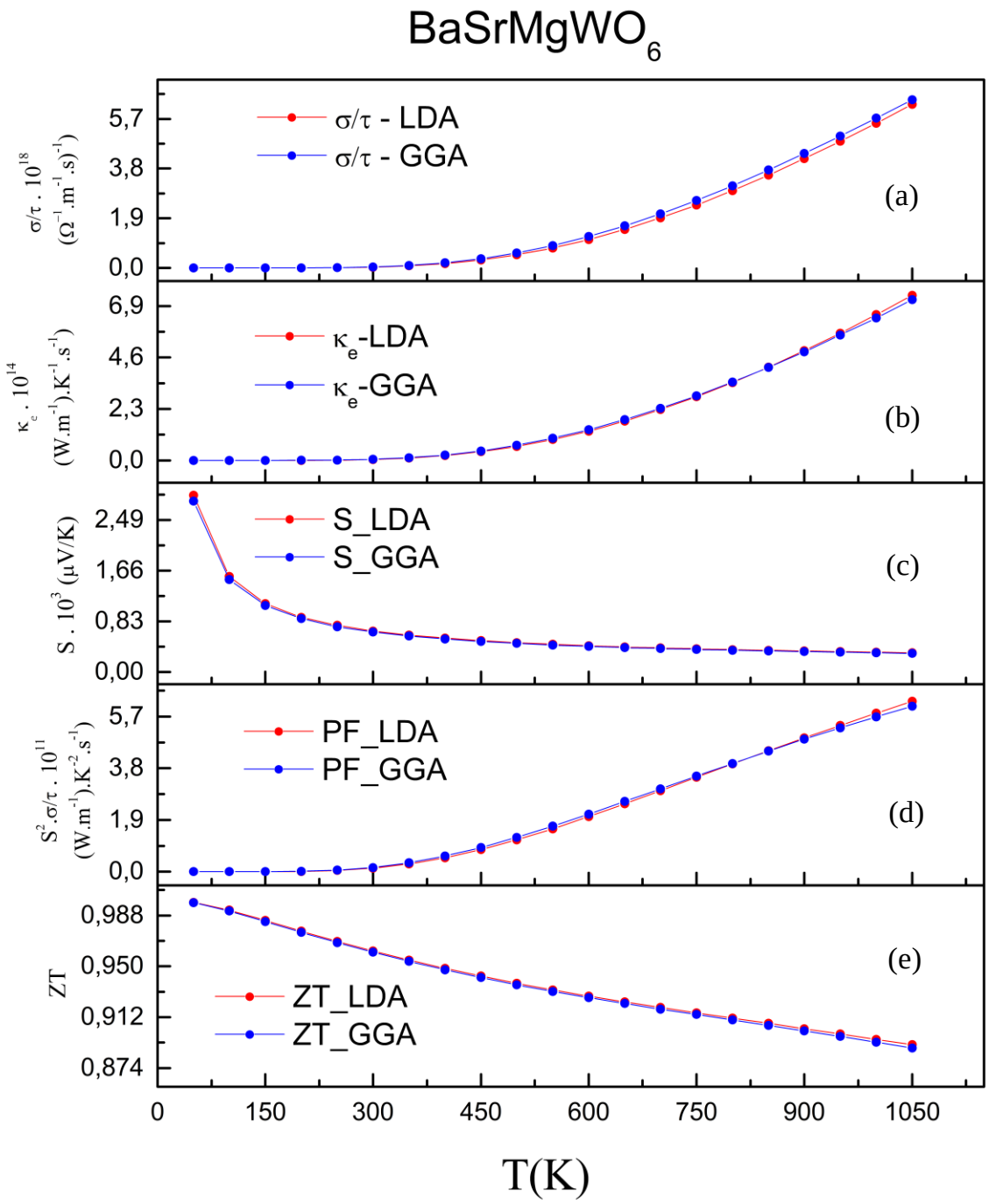


Figure. III.17 : Évolution de la conductivité électrique σ/τ (a), la conductivité thermique κ_e/τ (b), le coefficient de Seebeck *S* (c), le facteur de puissance *PF* (d) et le facteur de mérite *ZT* (e) en fonction de la température pour le composé $BaSrMgWO_6$ en utilisant LDA (rouge) et GGA (bleu) .

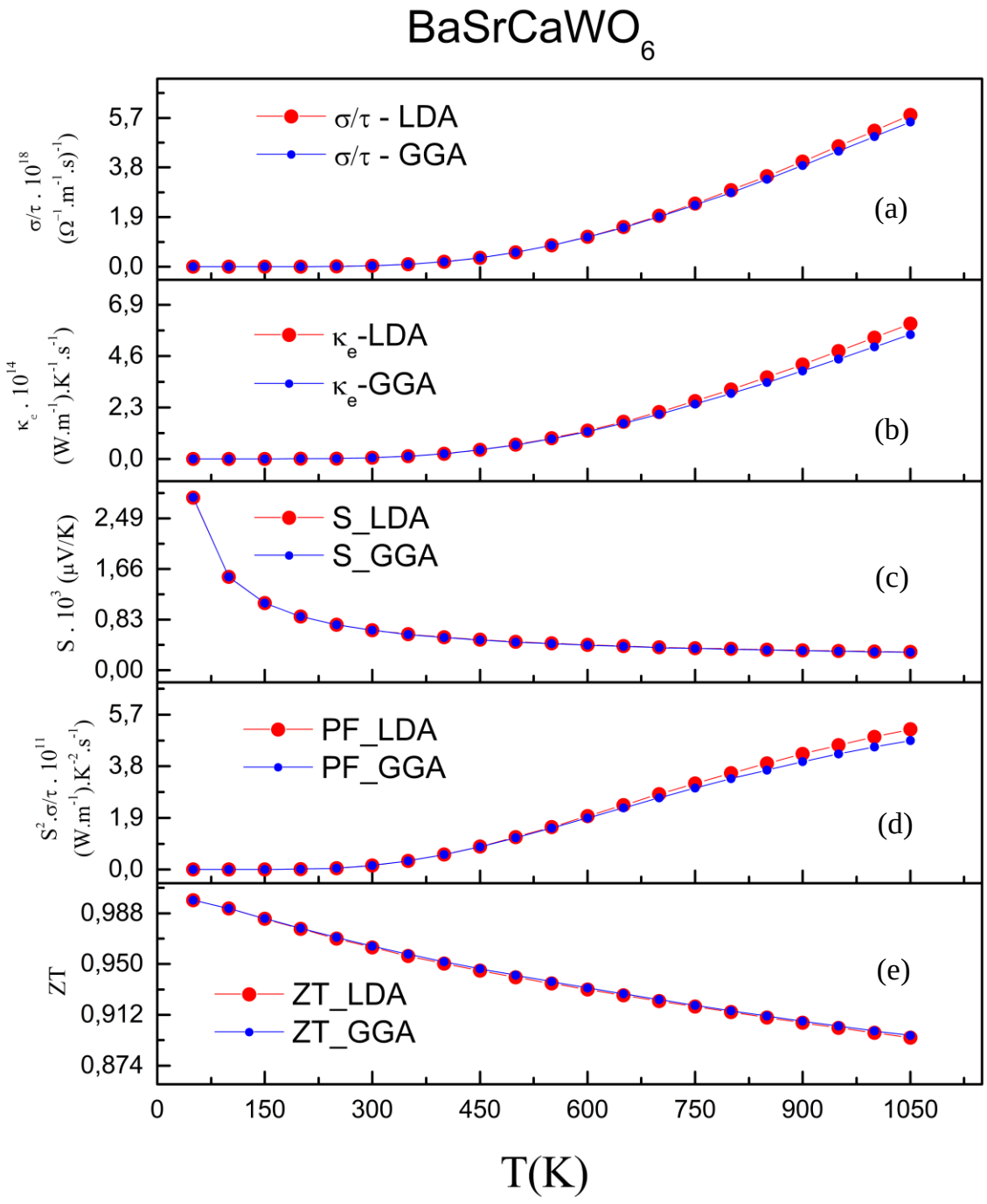


Figure. III.18 : Évolution de la conductivité électrique σ/τ (a), la conductivité thermique κ_e/τ (b), le coefficient de Seebeck *S* (c), le facteur de puissance *PF* (d) et le facteur de mérite *ZT* (e) en fonction de température pour le composé $BaSrCaWO_6$ en utilisant LDA (rouge) et GGA (bleu).

D'autre part, à température ambiante, il est intéressant de noter que la valeur de la conductivité électrique par le temps de relaxation dans les composés $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ respectivement prennent les valeurs suivantes : $3.38\times10^{16}/2.93\times10^{16}$ $(\Omega.m.s)^{-1}$, $2.91\times10^{16}/3.63\times10^{16}$ $(\Omega.m.s)^{-1}$ et $3.52\times10^{16}/3.60\times10^{16}$ $(\Omega.m.s)^{-1}$ pour LDA/GGA, comme le montre si clairement le tableau III.11.

Tableau III.11. Les propriétés thermoélectriques calculée (S (μV/K), σ/τ(10^{18} $(\Omega.m.s)^{-1}$), (κ_e/τ) (10^{14} $W.m^{-1}.K^{-1}.s^{-1}$), *PF* ($10^{11}W/(m.K^2.s)$ et *ZT*) des oxydes doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ à 50 K, 300 K and 1050 K par les deux approximations *LDA* et *GGA*.

Composées	T	Méthode	*S*	σ/τ	κ_e/τ	*PF*	*ZT*
$BaSrMgTeO_6$	50 K	GGA	2891.06	0.94 x10^{-14}	03.97 x10^{-14}	*0.7* x 10^{-12}	0.99
		LDA	2781.15	3.15 x10^{-14}	12.24x10^{-14}	2.4 x 10^{-12}	0.99
	300 K	GGA	668.40	0.029	0.040	0.13	0.96
		LDA	653.13	0.033	0.045	0.14	0.95
	1050 K	GGA	311.00	5.79	6.61	5.60	0.89
		LDA	311.29	6.13	7.03	5.94	0.88
$BaSrMgWO_6$	50 K	GGA	2800.08	2.89 x10^{-14}	11.37 x10^{-14}	2.2 x 10^{-12}	0.99
		LDA	2894.47	0.91 x10^{-14}	03.83 x10^{-14}	0.7 x 10^{-12}	0.99
	300 K	GGA	653.70	0.036	0.048	0.15	0.96
		LDA	671.34	0.029	0.041	0.13	0.96
	1050 K	GGA	307.38	6.43	7.17	6.07	0.88
		LDA	316.41	6.25	7.37	6.25	0.89
$BaSrCaWO_6$	50 K	GGA	2833.04	2.16 x10^{-14}	8.67 x10^{-14}	1.71 x 10^{-12}	0.99
		LDA	2832.02	2.11 x10^{-14}	8.48 x10^{-14}	1.69 x 10^{-12}	0.99
	300 K	GGA	652.92	0.036	0.047	0.15	0.96
		LDA	655.50	0.035	0.047	0.15	0.96
	1050 K	GGA	292.70	5.54	5.56	4.75	0.89
		LDA	297.99	5.81	6.05	5.16	0.89

D'après ces résultats, on voit que ces matériaux ont de faibles résistivités, ce qui signifie que le transport de charges électriques se déroule avec de très faibles pertes par effet Joule, ce qui représente un avantage pour être de bons matériaux de transport électrique. Les valeurs des masses effectives pour les (trous (m_h^*) / électrons (m_e^*)) en unité de la masse d'électron est de (0,3072/0,1067) pour $BaSrMgTeO_6$ suivant la direction Γ→Γ et de (0,9638/0,9413), (1.6549/0.5863) suivant la direction (X→Γ)/(Γ→X) pour $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$

respectivement, la masse effective calculée pour les trous est inférieure à celle des électrons, ce qui suggère que la mobilité des trous est supérieure à celle des électrons. Par conséquent, puisque la conductivité électrique est inversement proportionnelle aux porteurs de charges et de masses, on peut s'attendre à ce que pour la même concentration des porteurs de charge et de température, la conductivité électrique du système avec un dopage de type p est supérieure à celle du type n.

III.7.2. Conductivité thermique électronique

Les Figures (III.16(b), III.17(b) et III.18(b)) montrent la réponse de la conductivité thermique électronique par rapport au temps de relaxation (κ_e/τ) de 50 K à 1050 K pour les oxydes double pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$. La conductivité thermique comprend la contribution de la partie électronique, κ_e et la contribution de la partie phonon de la conductivité thermique κ_L. Ceci décrit plus tard la présence des effets anharmoniques dans un matériau. Sachant que le code BoltzTrap est un logiciel qui n'inclut pas le calcul de cette conductivité thermique alors on considère la conductivité du réseau (phonons) comme sous-estimée. D'autre part, sachant que la conductivité thermique du réseau devrait être significativement faible en raison de large diffusion des phonons et que cette diffusion des phonons peut être connue à travers le paramètre Gruneisen (γ).

Nous avons pensé le calculer pour les trois pérovskites étudiés [55,56], et nous avons trouvé pour $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ 1.16, 1.53 et 1.68 respectivement. On peut clairement voir que le paramètre γ de ce dernier est supérieur à celui les deux autres composé ($BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$) et cela signifie que le composé $BaSrCaWO_6$ a une anharmonicité élevée dans le cristal et donc une large diffusion de phonons par rapport à celle de $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrMgWO_6$. Et puisque le paramètre de Gruneisen (γ) est inversement proportionnel à la conductivité thermique du réseau selon l'équation de Slack [57], faible conductivité thermique des phonons est prévu, en particulier pour le

double pérovskite $BaSrCaWO_6$. Et par conséquent, on peut sélectionner $BaSrCaWO_6$ comme un bon candidat pour les applications thermoélectriques. Aussi selon les références. [58] et [59], la faible conductivité thermique des phonons dans les doubles pérovskites est due à leur structure en cage qui est capable d'accueillir de multiples cations, qui peuvent agir comme des centres de diffusion phonon nécessaires pour une faible conductivité thermique. Nous pouvons donc considérer nos résultats comme raisonnablement approximatifs. Même raisonnement pour la conductivité électrique, nous pouvons clairement voir que la conductivité thermique électronique augmente également avec la température comme il est indiqué dans le tableau III.11. Nos résultats sont très proches de ceux des oxydes doubles pérovskites comme Sr_2SnMnO_6 [60] et des halogénures comme $Cs_2AgBiBr_6$ [61].

III.7.3. Coefficient Seebeck

Les Figures **(**III.16(c), III.17(c) et III.18 (c)) montrent la variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température pour les trois matériaux $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWeO_6$ et $BaSrCaWO_6$ respectivement en utilisant les deux approximations LDA et GGA. On remarque que pour les trois composés, le coefficient de Seebeck diminue avec l'augmentation de la température puis il devient constant à 700 K, ces diminutions progressives du coefficient Seebeck sont dues à l'effet bipolaire, c'est-à-dire que l'électron et le trou facilitent le transport de charge [62]. Le coefficient de Seebeck est positif ce qui signifie que la conduction est de type p. En d'autres termes, cela signifie que les atomes Te et W ont agi en tant qu'accepteurs du site B' dans les doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$.

Les valeurs de S à température ambiante (300 K) pour (LDA/GGA) sont les suivantes : (653.13/668.40 μV/K) et (671.34/653.70 μV/K) et (655.50/652.92 μV/K) pour les trois doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrMgWO_6$ respectivement (voir tableau III.11). Il atteint les valeurs maximales à la température 50 K et elles sont respectivement de (2781.15/2891.06 μV/K), (2894.47/2800.08 μV/K) et (2832.02/2833.04 μV/K)

pour les trois doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ respectivement. Ces valeurs sont proches de celles des autres doubles pérovskites comme Sr_2HoNbO_6 [63] mais beaucoup trop élevées par rapport aux doubles pérovskites dont les cations B sont des éléments magnétiques comme Sr_2SnMnO_6 et Sr_2SnFeO_6 [60].

Nous avons obtenu une valeur de Seebeck élevée pour les trois composés ce qui signifie que ces doubles pérovskites ont des grandes valeurs de masses effectives de porteur de charge. En outre, étant donné que le coefficient de Seebeck est proportionnel aux masses effectives des porteurs de charge, on peut s'attendre à ce que le S du système pour le dopage de type 'n' est plus grand que celui du type 'p'. Pour voir clairement l'effet du dopage de type n ou p sur ces paramètres, nous avons tracé les paramètres de transport (S, (σ/τ) ,(κ_e/τ) et ZT) en fonction du potentiel chimique (μ) à trois températures fixes, à savoir 300 K, 600 K et 1050 K (voir Figure. III.19).

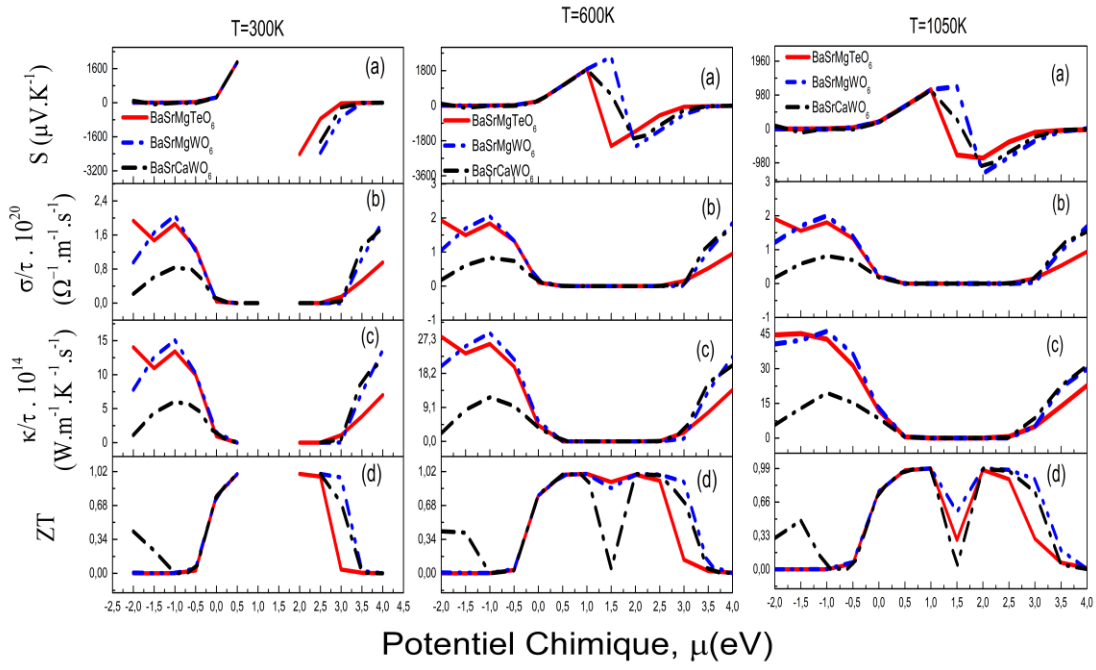


Figure. III.19 : Évolution du coefficient Seebeck S (a), la conductivité électrique σ/τ (b), conductivité thermique κ_e/τ (c), et facteur de mérite ZT (d) en fonction du potentiel chimique pour le dopage de type p (potentiel chimique négatif) et de type n (potentiel chimique positif) pour les composées $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ à T = 300K, 600K, et 1050K.

D'après la Figure III.19, nous remarquons que chaque fois le potentiel chimique augmente, les conductivités électriques et thermiques augmentent avec une croissante de porteur de charge pour le dopage de type n et p à une température fixe. Quantitativement dans la direction de gap, pour $BaSrMgTeO_6$ la concentration maximale des porteurs est de 8.72 $10^{17}cm^{-3}$, 2.46 10^{18} cm^{-3} et 5.7 10^{18} cm^{-3} à 300K, 600K et 1050K respectivement pour le dopage de type n, et 4.25 10^{18} cm^{-3}, 1.20 10^{19} cm^{-3} et 2,78 10^{19} cm^{-3} pour le dopage de type p.

Pour $BaSrMgWO_6$ la concentration maximale des porteurs est d'ordre de 2,3 10^{19} cm^{-3}, 6,5 10^{19} cm^{-3}, 1,5 10^{20} cm^{-3} à 300K, 600K et 1050K respectivement pour le dopage de type n et p correspondant à une température fixe. Tandis que pour $BaSrCaWO_6$ la concentration maximale des porteurs est de 1.12 $10^{19}cm^{-3}$, 3.1810^{19} cm^{-3} et 7.37 10^{19} cm^{-3} à 300K, 600K et 1050K respectivement pour le dopage de type n, et 5.34 10^{19} cm^{-3}, 1.51 10^{20} cm^{-3} et 3.49 10^{20} cm^{-3} pour le dopage de type p.

Pour mieux comprendre l'effet de la température sur les propriétés thermoélectriques, nous avons calculé les paramètres thermoélectriques S, (σ/τ) ,(κ_e/τ) and ZT pour les systèmes de dopage de type p et dopage de type n à trois températures fixes 300 K, 600 K, et 1050 K, et à un potentiel chimique fixe de 2 eV. Les résultats obtenus sont listé dans le tableau III.12.

À partir de ce tableau, nous pouvons remarquer que pour la même température et le même potentiel chimique, la valeur absolue de S pour le dopage de type n est plus grande que celle du dopage de type p pour toutes les températures considérées.

Tableau III.12. Les propriétés thermoélectriques calculée de S (μV/K), $\sigma/\tau.10^{20}$ $(\Omega.m.s)^{-1}$, $(\kappa_e/\tau).10^{14}(W.m^{-1}.K^{-1}.s^{-1})$ et *ZT* des oxydes doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ pour 300 K, 600 K et 1050 K pour les électrons (n) et les trous (p).

Paramètre	**T=300 K**		**T=600 K**		**T=1050 K**	
	p	*n*	*p*	*n*	*p*	*n*
$BaSrMgTeO_6$						
μ	-2.0	+2.0	-2.0	+2.0	-2.0	+2.0
S	2.5557	-2413.7286	2.1377	-1313.5940	2.2921	-841.2167
σ/τ	1.9324	3.4638×10^{-14}	1.4946	3.3819×10^{-8}	1.9060	0.00002
k_e/τ	14.0296	6.0734×10^{-11}	28.0279	3.5384×10^{-5}	44.5320	0.0139
ZT	0.0002	0.9968	0.0002	0.9895	0.0002	0.9749
$BaSrMgWO_6$						
μ	-2.0	+2.0	-2.0	+2.0	-2.0	+2.0
S	13.4459	-2353.0792	16.5702	-2109.4687	5.56416	-1286.8335
σ/τ	0.9555	4.8873×10^{-13}	1.0520	2.2522×10^{-11}	1.2146	6.2522×10^{-7}
k_e/τ	7.7785	8.1452×10^{-10}	20.1091	6.0373×10^{-8}	40.6347	0.0011
ZT	0.0066	0.9966	0.0086	0.9960	0.0010	0.9902
$BaSrCaWO_6$						
μ	-2.0	+2.0	-2.0	+2.0	-2.0	+2.0
S	84,6574	-1831,1156	92,3332	-1861,1434	97,9664	-1148,8959
σ/τ	0,21855	$1,64346\times10^{-10}$	0,1815	$3,2272\times10^{-10}$	0,17453	$2,6352\times10^{-10}$
k_e/τ	1,11962	$1,6622\times10^{-7}$	2,20366	$6,7424\times10^{-7}$	5,73621	0,0037
ZT	0,41969	0,9945	0,4213	0,99479	0,30662	0,98792

Ce résultat concorde avec le résultat précédemment prévu [60] des porteurs de masses et de charge calculée ; un coefficient élevé de Seebeck S se traduit par de grandes masses efficaces des porteurs de charge.

Ainsi, on peut conclure que les trois composés étudiés possèdent un coefficient de Seebeck plus élevé pour les électrons que pour les trous. Ceci est dû à la similarité de la dispersion de leurs bandes plates autour du niveau de Fermi et de leurs masses effectives, qui sont presque proches. En effet, les deux densités d'états TDOS et PDOS des trois DPs sont pratiquement les mêmes, en particulier autour du niveau de Fermi.

À la même température et au même potentiel chimique, les conductivités électriques et thermiques des trous sont supérieures à celles des électrons pour les trois composés étudiés, ce qui correspond au résultat prévu des diagrammes PDOS. À la même température et au même potentiel chimique, la valeur maximale du facteur de mérite ZT se trouve dans les systèmes dopés par les électrons. Cette constatation montre que pour nos composés, le dopage n est nécessaire pour améliorer ZT qui est la clé pour avoir un bon matériau pour les applications thermoélectriques.

III.7.4. Facteur de puissance

Les Figures III.16(d), III.17(d) et III.18 (d) représentent la variation du facteur de puissance *PF* sur une large plage de température de 50 K à 1050 K. Mathématiquement, $PF = \frac{\sigma S^2}{\tau}$, cela signifie que le facteur de puissance est indépendant de la valeur de conductivité thermique.

Pour les trois composés dans les deux approximations (LDA / GGA), le *PF* commence à augmenter à partir de la température ambiante jusqu'à atteindre la valeur maximale de $5.94\times10^{11}/5.60\times10^{11}$(W/(m.K^2.s)) pour $BaSrMgTeO_6$ et de $6.25\times10^{11}/6.07\times10^{11}$ (W/(m.K^2.s)) et de $5.15\times10^{11}/4.75\times10^{11}$ (W/(m.K^2.s)) pour $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ respectivement à 1050 K comme le montre le tableau 3. Tandis que les valeurs de *PF* calculées en utilisant l'approximation LDA à température ambiante sont de 1.4×10^{10}, 1.3×10^{10} et 1.5×10^{10} (W/(m.K^2.s)) respectivement pour $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$. Ce qui montre clairement que le composé $BaSrCaWO_6$ est plus efficace dans la conversion thermoélectrique que les deux PDs $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrMgWO_6$.

III.7.5. Facteur de de mérite

Finalement, Les figures III.16(e), III.17(e) et III.18 (e) illustrent la valeur du facteur de mérite (ZT) par rapport à la température. La figure du mérite (ZT) joue également un rôle important dans l'estimation de l'efficacité thermique. Le ZT) est directement lié à σ/τ. S^2 et inversement lié au κ_{total} par la relation $ZT = \frac{S^2\sigma T}{\kappa_{total}} = \frac{S^2\sigma T}{\kappa_L+\kappa_e}$ [64], où T est la température absolue, S est le coefficient de Seebeck, σ est la conductivité électrique, κ_L conductivité thermique du réseau, κ_e conductivité thermique électronique. Dans les métaux, l'énergie thermique peut être transportée par les électrons tandis que les phonons transportent l'énergie dans les semi-conducteurs et les solides diélectriques. Nous avons signalé l'efficacité thermique en n'incluant que la partie électronique en raison de l'incapacité du code BoltzTrap à calculer cette conductivité thermique du réseau. À basse température (50 K), pour les trois doubles pérovskites, la valeur de ZT dans les deux approximations (LDA et GGA) est proche de l'unité. Il ne change pas avec l'augmentation de la température, il atteint la valeur de 0.96 à température ambiante (300 K) et 0.89 à haute température (1050 K) pour les trois doubles pérovskites dans les deux approximations. Cette valeur accrue peut être surestimée en raison de la non-inclusion des données de la conductivité thermique du réseau.

Comme le coefficient de Seebeck S dépend fortement du dopage de type n ou de type p, et aussi pour ZT parce que c'est une fonction du S, donc pour l'améliorer, il faut faire un dopage de type n ou p. Le ZT obtenu pour nos composés sont presque identiques à ceux de Guechi et al. [61] qui montre l'efficacité de ces matériaux pour des applications thermoélectriques potentielles. Les paramètres de transport obtenus pour ces doubles pérovskites ne peuvent être évalués ou comparés en raison du manque de données expérimentales concernant les composés étudiés, nous espérons que les résultats de notre étude théorique encourageront les scientifiques expérimentaux à mener des recherches pour une meilleure exploration de ces nouveaux matériaux fonctionnels.

Références Bibliographiques :

[1] Jeng, H.-T., & Guo, G. Y. (2003). First-principles investigations of orbital magnetic moments and electronic structures of the double perovskites Sr_2FeMoO_6, Sr_2FeReO_6, and Sr_2CrWO_6. Physical Review B, 67 (9) (2003).

[2] Gray, B., Lee, H. N., Liu, J., Chakhalian, J., & Freeland, J. W. Local electronic and magnetic studies of an artificial La2FeCrO6 double perovskite. Applied Physics Letters, 97(1), 013105 (2010).

[3] 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.

[4] Docampo, P., & Bein, T. A Long-Term View on Perovskite Optoelectronics. Accounts of Chemical Research, 49(2), 339–346 (2016).

[5] Slavney, A. H., Hu, T., Lindenberg, A. M., & Karunadasa, H. I. A Bismuth-Halide Double Perovskite with Long Carrier Recombination Lifetime for Photovoltaic Applications. Journal of the American Chemical Society, 138(7), 2138–2141 (2016).

[6] S. D. Stranks and H. J. Snaith, "Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices," Nature nanotechnology, vol. 10, p. 391, (2015).

[7] A.E. Maughan, A.M. Ganose, M.A. Almaker, D.O. Scanlon, J.R. Neilson, Chem. Mater. 30. 3909-3919 (2018).

[8] Md.N. Islam, J. Podder, T. Saha and P. Rani. RSC Adv., 11, 24001-24012 (2021).

[9] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.B. Song, H.S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu and Y. Yang, Science, 345, 542-546 (2014).

[10] J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Gratzel, Nature, 499, 316-319 (2013).

[11] Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. Physical review,. 136(3B): p. B864 (1964).

[12] Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140(4A): p. A1133 (1965).

[13] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, Phys. Rev. B, 24, 864 (1981).

[14] Perdew JP, Burke S, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. Phys Rev Lett. 77, 3865 3868 (1996).

[15] Perdew .J .P and Wang, Phys. Rev.B 45, 13244 (1992).

[16] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, et al. WIEN2K, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna; 2008.

[17] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).

[18] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, Comput. Phys. Commun. 175 (1) 67–71 (2006).

[19] Tamraoui Y., Manoun B., Mirinioui F., Haloui R., Lazor P. Journal of Alloys and Compounds 603, 86-94 (2014).

[20] M. AitHaddouch, A. Abbassi, Y. Aharbil, H. Labrim, Y. Tamraoui, F. Mirinioui, A.Benyoussef, L. Laânaband S. Benmokhtar. Journal of Applied Surfaces and Interfaces 1 (1-3), 1-6 (2017).

[21] Ezzahi A., Manoun B., Ider A., Bih L., Benmokhtar S., Azrour M., Azdouz M., Igartua J.M., Lazor P. Journal of Molecular Structure, Amsterdam 985, 339-345 (2011).

[22] Eugene B. Hensley and John H. Affleck. The Barium Oxide on Tungsten Cathode Interface. Journal of Applied Physics 22, 359 (1951).

[23] F. D. Murnaghan, Proc. Natl, Acad Sci. USA. 30. 5390 (1944).

[24] Goldschmidt, V. M. Die GesetzeDerKrystallochemie (The Laws of Cristallochemistry).Die Natur wissenschaften, 14, 477-485 (1926).

[25] Lufaso, M. W., & Woodward, P. M.. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 57(6), 725-738 (2001).

[26] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (McGraw-Hill, Inc. USA) (1973).

[27] T. Charpin, A Package for Calculating elastic tensors of cubic phases using WIEN: Laboratory of Geometrix F-75252 (Paris, France) (2001).

[28] M.J.Mehl, Phys. Rev.B 47, 2493 (1993).

[29] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, Phys. Rev. B 41. 10311–10323 (1990).

[30] M. Born, K. Huang, in: Clarendon (Ed.), Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford. University Press (1956).

[31] M. Born, On the stability of crystal lattices. Proc. Cambridge. Philos. Soc. 36, 160 (1940).

[32] D. G. Pettifor, Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. Mater. Sci. Technol, 8, 345 (1992).

[33] E.Schreiber, O.I.Anderson, N. Soga. Elastic Constants and their Measurements, McGraw-Hill, New York, (1973).

[34] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London A65, 349 (1952).

[35] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, (1928).

[36] 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).

[37] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45, 823 (1954).

[38] I.N. Frantsevich,F.F.Voronov,S.A.Bokuta,in:I.N.Frantsevich (Ed.), Handbook, NaukuvaDumka,Kiev, pp.60–180 (1983).

[39] J. Haines, J. L´eger, and G. Bocquillon, Synthesis and Design of Superhard Materials. Annual Rev. Mater. Sci., 31.1 (2001).

[40] D. G. Pettifor, Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. Mater. Sci. Technol, 8, 345 (1992).

[41] P. Y. Yu & M. Cardona, Fundamentals of Semiconductor. Springer, Berlin (1996).

[42] J. F. Nye,Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices. Oxford university press (1985).

[43] A. Natik, Y. Abid, R. Moubah, M. Abid and H. Lassri, Solid State Communications, 319, 114006 (2020).

[44] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, 2093 (1962).

[45] X. Liu, B. Xie, C. Duan, Z. Wang, B. Fan, K. Zhang, B. Lin, F.J. Colberts, W. Ma, R. A. Janssen, A high dielectric constant non-fullerene acceptor for efficient bulkheterojunction organic solar cells, J. Mater. Chem. 6 (2) 395–403 (2018).

[46] C. Okoye, "Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of KNbO3 in the paraelectric cubic phase," Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 15, p. 5945, (2003).

[47] M. Fox, "Optical properties of solids," ed: AAPT, (2002).

[48] A. Delin, O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. S. Brooks, T. Gasche &J. M.Wills, Optical properties of the group-IVB refractory metal compounds. Physical Review B, 54(3), 1673 (1996).

[49] M. Dressel&G. Grüner, Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter (2002).

[50] B. U. Haq, S. Alfaify, R. Ahmed, F.K.Butt, A. Laref, M.Shkir, Phys. Rev. B97, 075438 (2018).

[51] M. Cardona and D. L. Greenaway, Phys. Rev. 131, 98 (1963).

[52] F. Wooten, in Optical Properties Of Solids, edited by Academic Press (New York and London, (1972).

[53] Khandy, S.A. and D.C. Gupta, Structural, elastic and thermo-electronic properties of paramagnetic perovskite $PbTaO_3$. RSC Advances, 6(53): p. 48009-48015 (2016).

[54] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, Comput. Phys. Commun. 175 (1) 67–71 (2006).

[55] Khandy SA, Gupta D. RSC. Adv. 6, 97641 (2016).

[56] Khandy SA, Islam I, Ganai ZS, Gupta DC, Parrey KA. J ElectronMater. 47, 436 (2018).

[57] G. A. Slack, Solid St. Phys. 34, 1, 1-71 (1979).

[58] E. Haque, M. A. Hossain, J. Alloys. 748, 63-72 (2018).

[59] S. A. Mir, D. C. Gupta, J. Alloys Compd 854, 156000 (2020).

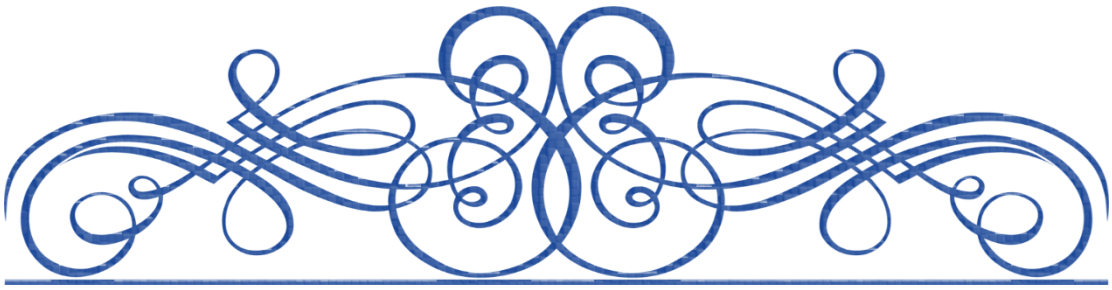
[60] S. A. Khandy, D. C. Gupta, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 441, 166-173 (2017).

[61] N. Guechi, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, A. Bourzami, L. Louail, J. Electron. Mater. 47, 1533–1545 (2018).

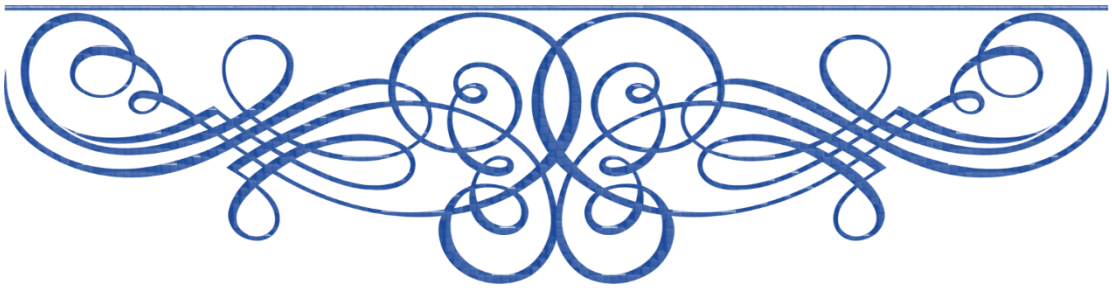
[62] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex Thermoelectric Materials, Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-reviewed Research and Review Articles From Nature Publishing Group, World Scientific, pp. 101–110 (2011).

[63] A. Khandy, D. C. Gupta, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 458, 176-182 (2018).

[64] M. Bilal, B. Khan, H.A. R. Aliabad, M. Maqbool, S. J. Asadabadi, I. Ahmad, Comp. Phys. Commun. 185, 1394-1398 (2014).



Conclusion Générale



Les travaux de recherche réalisés dans le cadre de cette thèse sont portés sur l'étude du premier principe des propriétés structurales, mécaniques, électroniques, optiques et thermoélectriques de trois oxydes doubles pérovskites telles que : $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéairement avec le potentiel total « FP-LAPW » implémentée dans le code Wien2k ainsi que la théorie du transport de Boltzman implémentée dans le code BoltzTrap.

En premier lieu, la stabilité de ces DPs dans la structure cubique est établie par la détermination du facteur de tolérance qui a été évaluée pour chaque matériau. Il a été trouvé que la valeur de ce facteur est comprise entre 0.9 et 1 pour les trois matériaux montant ainsi leur appartenance à la structure cubique. En outre, les propriétés structurales tel que le bulk modulus et le paramètre d'équilibre pour les trois DPs sont déterminés en utilisant les deux approches LDA et GGA.

Il est constaté que pour les trois composés, LDA est préférable à GGA en se référant aux données expérimentales de Ait Haddouche qui se rapprochent plus à ceux de LDA qu'à ceux de GGA.

En second lieu, à travers le calcul des structures de bandes et de la densité d'état, les trois doubles pérovskites $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ sont prouvés être des semi-conducteurs avec un gap d'énergie directe de l'ordre 2.1/2.7 eV correspondant à $BaSrMgTeO_6$ pour un calcul GGA/LDA et un gap d'énergie indirecte de l'ordre 3.03/3.11 eV et 3.21/3.21 correspondants à $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$, respectivement pour un calcul GGA/LDA, nécessaires aux applications optoélectroniques fonctionnant dans cette gamme d'énergie comme les cellules solaires ou les cellules photovoltaïques. Les résultats des bandes interdites en utilisant LDA sont considérablement meilleurs que ceux de GGA et plus proches des résultats expérimentaux, en particulier pour le composé $BaSrMgTeO_6$.

En troisième lieu, les critères de la stabilité mécanique sont satisfaits pour les trois matériaux à travers le calcul des constantes élastiques C_{ij}. D'un autre côté, les propriétés mécaniques tels que le module de cisaillement G et de *Young* E, le coefficient de *Poisson* (ν) et le paramètre d'anisotropie (A) sont déterminés et dès lors, on peut classer les DPs $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrMgWO_6$ comme composés isotropes, tandis que le matériau $BaSrMgWO_6$ comme un composé anisotrope. Aussi, en calculant les rapports B/G et en se basant sur la suggestion de Pugh, il est montré que les matériaux $BaSrMgTeO_6$ et $BaSrMgWO_6$ sont fragiles avec des liaisons ioniques, tandis que le composé $BaSrCaWO_6$ est considéré comme ductile avec une grande contribution ionique dans la liaison.

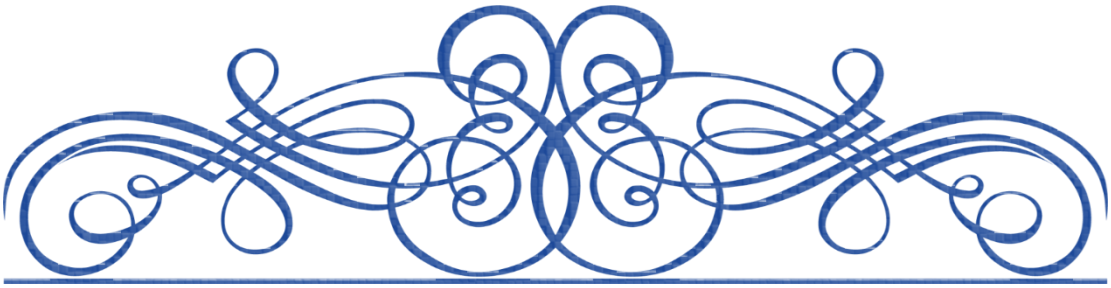
En ce qui concerne les paramètres optiques calculés tels que la partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, le spectre de réflectivité et l'indice de réfraction, il est constaté que l'absorption maximale de ces trois doubles pérovskites se trouve dans la région ultra-violet avec une petite présence dans la région visible autour du gap optique (2.8 eV, 3.13 eV et 3.21 eV) pour $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$ respectivement. Ainsi, on peut supposer que ces matériaux auront plus de potentiel dans les appareils ayant des applications optoélectroniques que dans ceux des cellules solaires. Ceci peut être confirmé ultérieurement par l'expérience.

A la fin, le comportement thermoélectrique des trois matériaux '$BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ et $BaSrCaWO_6$' est analysé par le calcul de la conductivité thermique, du coefficient de Seebeck, de la conductivité électrique, du facteur de puissance et du facteur de mérite en fonction de la température. Les valeurs obtenues montrent un Seebeck positif pour les trois DPs ce qui veut dire qu'ils sont tous des conducteurs du type P. En outre la valeur de Seebeck pour les trois composés est élevée, ce qui signifie que ces trois pérovskites ont de grandes valeurs de masses des porteurs de charges (électrons ou trous). Et comme le coefficient de Seebeck S est proportionnel aux masses effectives des porteurs de charges, on peut s'attendre à ce que le S du système de dopage de

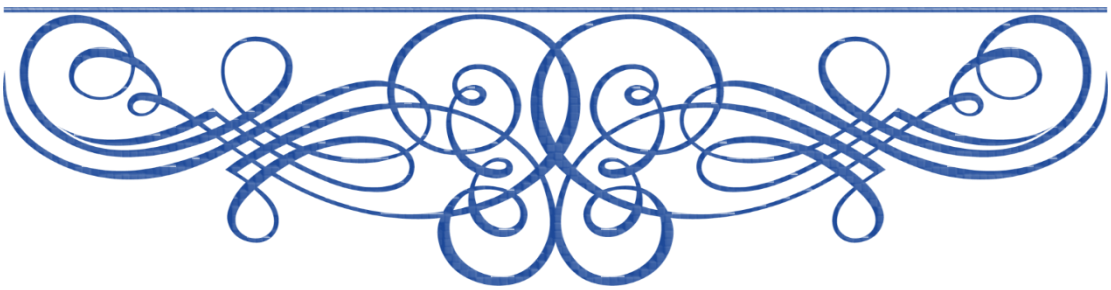
type n doit être plus grand que celui du de type p. Et à travers l'analyse des paramètres de transport (S, (σ/τ),(κ_e/τ) et ZT) en fonction du potentiel chimique (μ) à des températures fixes, on voit clairement l'effet du dopage de type n ou p sur ces paramètres. En effet, cette analyse nous permet de constater que les trois composés étudiés possèdent un coefficient de Seebeck plus élevé pour les électrons que pour les trous. Ceci est dû à la similarité de la dispersion de leurs bandes d qui sont plates autour du niveau de Fermi et de leurs masses effectives, qui sont presque proches. En effet, les deux densités d'états TDOS et PDOS des trois DPs sont pratiquement les mêmes, en particulier autour du niveau de Fermi.

De plus, à la même température et au même potentiel chimique, les conductivités électriques et thermiques des trous sont supérieures à celles des électrons pour les trois composés étudiés, ce qui correspond au résultat prévu des diagrammes PDOS. Sans oublier aussi qu'à la même température et au même potentiel chimique, la valeur maximale du facteur de mérite ZT se trouve dans les systèmes dopés par les électrons. Cette constatation montre que pour nos composés, le dopage n est nécessaire pour améliorer ZT qui est la clé pour avoir un bon matériau pour les applications thermoélectriques. Ceci étant dit, on peut toujours classer ces trois oxydes doubles pérovskites comme matériaux très prometteurs pour les applications thermoélectriques, sachant qu'ils présentent un coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique importante et une conductivité thermique faible , caractéristique clé pour les applications thermoélectriques.

Enfin il faut signaler que tous les résultats obtenus de cette thèse sont prédictifs et servent de bonnes références pour les futurs travaux expérimentaux. Les perspectives du travail effectué sont très vastes. Elles couvrent un grand nombre d'applications. Les cellules solaires sont l'une des perspectives envisagées par notre équipe de recherche. La simulation des défauts par dopage était un des axes envisagés pour la présente thèse mais faute de temps, on a reporté ce travail à plus tard. Mais ces études sont toujours dans le champ des objectifs à atteindre à moyen terme.



Productions Scientifiques



Publications Scientifiques

- Bright future in optoelectronics, photovoltaics and thermoelectric using the double perovskites oxides $BaSrMgB'O_6$ (B'=Te, W), O.Benguerine, Z. Nabi, A. Hachilif, B. Bouabdallah, B. Benichou, Computational Condensed Matter (2022). https://doi.org/10.1016/j.cocom.2022.e00649

- Structural, elastic, electronic, and magnetic properties of Ni_2MnSb, Ni_2MnSn, and $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$ magnetic shape memory alloys, O. Benguerine, Z. Nabi, B. Benichou, B. Bouabdallah, H. Bouchenafa, M. Maachou, R. Ahuja, Revista mexicana de física (2020). https://doi.org/10.31349/revmexfis.66.121

Communications International

- Contribution of Heusler alloys Cobalt-Manganese based Co_2MnAl and Co_2MnGa in Spintronic application, O.Benguerine, Z.Nabi, B.Bouabdallah, 3éme Congrès International de Physique et Chimie Quantique (CIPQ'19), 04 au 06 novembre 2019, Béjaia, Algérie.

- Ab initio investigation of structural, electronic, elastic and magnetic properties of new magnetic shape memory alloys, O.Benguerine, Z.Nabi, B.Bouabdallah, Conférence Internationale suer les Sciences et Génie des Matériaux et leurs Impacts sur L'environnement (ICMSE-19), 26-28 novembre 2019, Sidi Bel-Abbes, Algérie

- First principle study of electronic and magnetic properties of full-Heusler material by ab initio method, O.Benguerine, Z.Nabi, B.Bouabdallah, XIII^{éme} Journées Maghrébines des Science des Matériaux, 09-11 mars 2020, Oran, Algérie

- Ab inition investigation of structural, electronic, magnetic properties of $SnCrO_3$ and a contribution in spintronic applications, O.Benguerine, Z.Nabi, B.Bouabdallah, Séminaire international sur les sciences de la matière (Physique et Chimie), 18 septembre 2021, Oran, Algérie.

Communications national

- First-principles study of physical, mechanical, electronic and magnetic properties of Ni2MnX (X=Sb, Sn) ferromagnetic shape memory, 6ème Journée des doctorants, 14 décembre 2017, Oran, Algérie.

- First-principles calculation of structural, elastic, electronic and magnetic properties of $BiFeO_3$, 1er Atelier national sur WIEN2k, 22-26 décembre 2019, Mostaganem, Algérie.

ISSN 2352-2143

ELSEVIER

COMPUTATIONAL CONDENSED MATTER



EDITOR-IN-CHIEF
HUGUES DREYSSÉ

Computational Condensed Matter 30 (2022) e00649

Contents lists available at ScienceDirect

Computational Condensed Matter

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cocom

Bright future in optoelectronics, photovoltaics and thermoelectric using the double perovskites oxides $BaSrMgB'O_6$ (B'=Te, W)

O. Benguerine [a,*], Z. Nabi [b], A. Hachilif [b], B. Bouabdallah [b], B. Benichou [c]

[a] Condensed Matter and Sustainable Development Laboratory (CMSDL), Materials and Sustainable Development Department, Faculty of Exact Sciences, Djillali Liabes University of Sidi Bel Abbès, Sidi Bel Abbès, 22000, Algeria
[b] Computational Materials Physics Laboratory (CMPL), Materials and Sustainable Development Department, Faculty of Exact Sciences, Djillali Liabes University of Sidi Bel Abbès, Sidi Bel Abbès, 22000, Algeria
[c] Computational Materials Physics Laboratory (CMPL),Department of Electronics, Faculty of Technology, Hassiba Benbouali University of Chlef, Chlef, 02000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:
Double perovskite oxides
Optoelectronic properties
Transport parameters

ABSTRACT

Herein, applying ab initio method via density functional theory (DFT), we present the calculated physical properties of double perovskites of the form $AA'BB'O_6$ such as $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$. The global obtained results demonstrate that for both compounds the LDA approach accurately describes the band structure and optical properties. Indeed the obtained high absorption coefficient especialy in the ultraviolet region increases the potential for using these perovskites in optoelectronic applications. The thermoelectric parameters are calculated in terms of Seebeck coefficient (*S*), thermal and electrical conductivity without forget the figure of merit (*ZT*). Interesting results found concerning their electronic, optical, the thermoelectric parameters prove their future efficiency in transport applications, optoelectronics, solar cells and thermoelectricity.

1. Introduction

Over the last decade, there has been a lot of research and work focused on organic-inorganic perovskites [1–3] for their remarkable and spectacular chemical and physical properties such as photocatalysis, colossal magnetoresistance, piezoelectricity, superconductivity, half metallicity and photovoltaic [4–9]. These types of materials are considered to be good candidates in various fields including spintronics, optoelectronic, photovoltaic and solar thermoelectric generators [10–13]. The study of perovskites was launched in the 1950s and since, several hundred of these compounds have been synthesized and studied in order to determine their structural, electronic and magnetic properties which were found to be very promising for a wide range of technological applications. In particular, double perovskites were distinguished from other materials by their compositional symmetry which can be either cubic, tetragonal or tetrahedral [14]. Many studies on Bi_2FeCrO_6 material are undertaken in order to simulate its magnetic properties, its magnetizations as a function of the temperature, the crystal field and the exchange coupling [15]. The perovskites (BFCO) are theoretically and experimentally studied because of their strong ferro-electricity and high magnetic Curie temperature beyond the room temperature [15]. Studies are continuing, where the investigations of the magnetic properties of the double perovskite Ba_2CoUO_6 were carry on [16]. Magnetism was the point of interest of researchs on the double perovskites [17,18]. The reference of these family of double perovskite has a general formula $A_2BB'O_6$ or $ABB'O_3$. Here, we are Interesting in studying a new family of double perovskites oxides. Indeed the double perovskites oxides of the form $AA'BB'O_6$ where the (AA′) sites are occupied by rare or alkaline earth ions, the (BB′) sites by transition metal ions exhibit the order rocksalt either for A or B sites. The rocksalt order can be very beneficial for these perovskites, giving them highly interesting ferroelectric properties and several other physical properties. For instance, some of them, which contain the magnetic cations may provide interesting opportunities for the realization of novel magnetoelectric or multiferroic materials [19]. Furthermore, these materials are particularly interesting thanks to the cations B and B′ which have the possibility of ordering themselves at octahedral sites, giving rise to new physical properties. This can be done by placing atoms of different ionic radius and charge on the sites these cations.

In this present work, the choice was fixed on the double perovskites which are "$BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$" for the following reasons: they were not previously investigated except for the work done by Ait Haddouch et al., [20] who studied theoretically and experimentally the electronic and optical properties of $BaSrMgTeO_6$. In addition, due to

* Corresponding author.
E-mail address: benguerine.omar@gmail.com (O. Benguerine).

https://doi.org/10.1016/j.cocom.2022.e00649
Received 9 October 2021; Received in revised form 14 January 2022; Accepted 15 January 2022
Available online 19 January 2022
2352-2143/Published by Elsevier B.V.

their less toxic nature they can be promising candidates for semiconductor physics. In all this, possessing a semiconductor nature with a direct gap, they are selected from potential materials for optoelectronic applications and as devices in solar cells. Thus, the present study described in this article consists to carry out a computational study based on the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) [21] using the local density approximation *(LDA)* [22] and generalized gradient approximation (*GGA*) [23] in order to determine the structural, optoelectronic and thermoelectric properties for the $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ double perovskite oxides.

This manuscript is organized as follows: In Sec. 2, the details of computational method are given while the results and discussions are presented in Sec. 3. All the results are commented and compared with the only available theoretical and experimental data which concern the double perovskite $BaSrMgTeO_6$. In the last section (Sec. 4), we summarize our results.

2. Computational method

All the properties presented in this article were determined using the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) [21] which is implemented in WIEN2k package [24]. The exchange-correlation potential was treated by the two approximations the local density approach (*LDA*) [22] and the generalized gradient approximation (*GGA*) of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [23]. The experimental studies made by Tamraoui et al., [25] and by Ezzahi et al., [26] showed that at room temperature the two double perovskites $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ crystallize in the cubic structure with the space group $Fm\overline{3}$ m, as shown on Fig. 1. The Ba/Sr atoms occupy inter-octahedron void space coordinated to 12-O atoms formed in the middle of the cube of eight such octahedra. The alternating arrangement of octahedra signifies the ordering in structure.

The cubic unit cell for both compounds contains 5 atoms where the Wyckoff positions of the atoms Ba and Sr are at 8c (0.25, 0.25, 0.25), Mg is at 4b (0.5, 0.5, 0.5), Te (W) is at 4a (0, 0, 0) and O is at (0.2405, 0, 0) and (0.235, 0, 0) for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ respectively. For both compounds, the atomic electronic configurations used in this study are: Ba: [Xe] $6s^2$, Sr: [Kr] $5s^2$, Mg: [Ne] $3s^2$, Te (W): [Kr] 4 d^{10} $5s^2$ $5p^4$ ([Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ 5 d^4) and O: [He] $2s^2$ $2p^4$. The states other than the set of valence orbital (6s for Ba; 5*s* for Sr; 3s for Mg; 4d,5s,5p for Te/W and 2*s*, 2*p* for O) were treated as the core states. The separation of valence and core states was taken at energy cut-off of −6.0 Ry. The muffin-tin radii (R_{MT}) of the Ba, Sr, Mg, Te (W) and O atomic spheres are set to be 2.20, 2.10, 2.20, 2.20 and 1.30 bohr for the two compounds. The mixture of Sr (0.5) and Ba (0.5) are set in an oversized cage in the perovskite structure in engaged in weak chemical bonding with the oxygen atoms. We make harmonic expansion up to $l_{max} = 10$, and set $R_{MT} \times K_{max} = 7.5$, where R_{MT} is the smallest atomic sphere radius in the unit cell and K_{max} is the magnitude of the largest K vector. The total energy was minimized using a set of $10 \times 10 \times 10$ k-points in the irreducible part of the Brillouin zone (*IBZ*) for both compounds. The imaginary part of the frequency-dependent dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ for band structure has been calculated in order to analyze the optical properties. The momentum matrix elements in the dielectric function have been calculated on a grid of 1000 special k-points for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$compounds. Concerning the thermoelectric parameters, we have used the BoltzTraP package [27] with a dense mesh of 100000 *k* -points in the full *BZ*.

3. Results and discussions

3.1. Structural properties

Fig. 2(a and b) show the variations of the total energy with volume within *LDA* and *GGA* for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ double perovskites (DPs) respectively.

Approximations of $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ double perovskites.

The optimization graphs in Fig. 2 demonstrate the stability of these DPs. The minimum on these optimization curves gives the ground state energy. From these curves and whatever the approximation used, we can observe that the minimum of the total energy value of $BaSrMgWO_6$ is lower than the $BaSrMgTeO_6$ minimum energy. This is due to the minimum energy of chemical element “W" which is lower than the minimum energy of “Te”. Also, it can be seen that the cubic structure for our compounds is energetically more stable by using (*GGA*) approximation. The computed total energies within *LDA* and *GGA* as a function of the volume were fitted to Birch-Murnaghan equation of state [28] to obtain the equilibrium lattice constants *a*, bulk modulus B_0 and its derivative $B_0^{'}$. Furthermore, to clearly show the stability of each of the two perovskites, it was considered good to study the stability by determining the Goldschmidt tolerance factor [29] which is given by the following expression:

$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$ where r_A is the radius of the A cation, r_B is the radius of the B cation, and r_X is the radius of the anion. In general, materials with a tolerance factor of 0.9–1.0 have an ideal cubic structure. A tolerance factor of 0.71–0.9 results in a distorted perovskite structure with tilted

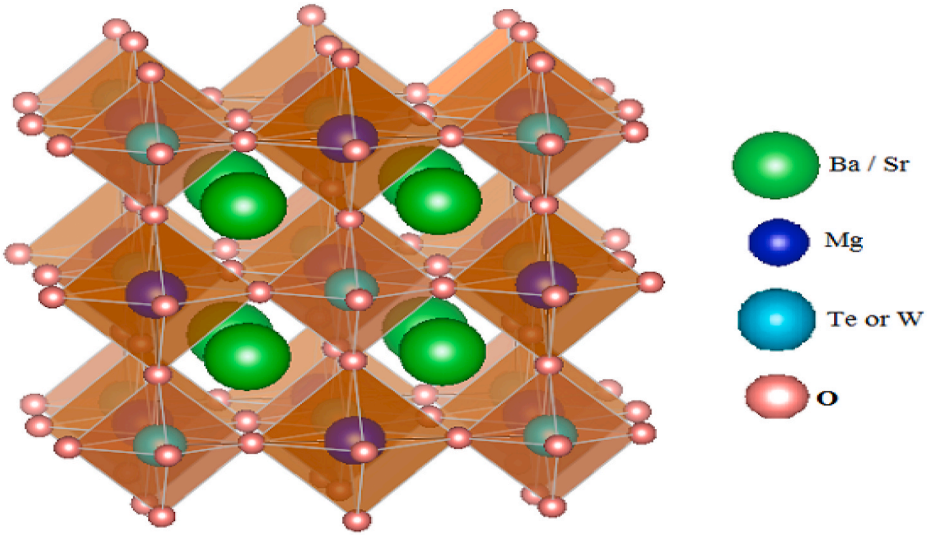


Fig. 1. Crystal structure of $BaSrMgB'O_6$ (B’ = Te, W) double perovskite oxides.

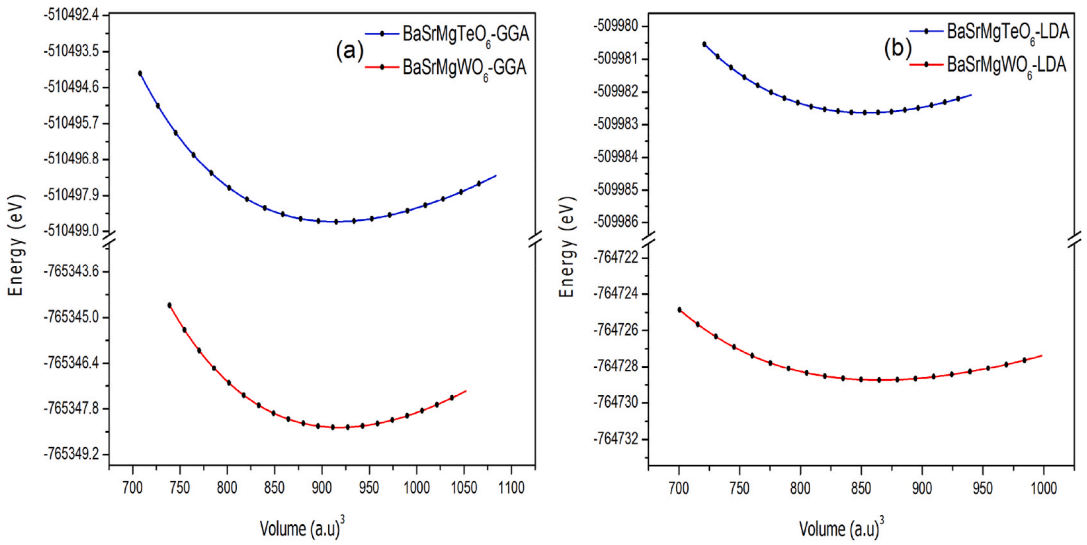


Fig. 2. The total energy as a function of volume by using GGA(a) and LDA (b).

octahedra. Non perovskite structures are formed when the tolerance factor is higher (>1) or lower (<0.71) [29].

The different structural parameters (a, B_0, $B_0^{'}$, E_0) are summarized in Table 1 for both studied double perovskites oxides.

Through Table 1, it is clear that the lattice parameters of the studied compounds increase when the Te atom is replaced by the W atom, which can be explained by the increase of the atomic radius. It can also be seen that the optimal lattice parameter obtained using *GGA* for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ are respectively 1.64% and 1.83% above the experimental values, whereas with the *LDA* these equilibrium lattice parameters are 0.62% and 0.17% respectively lower than the experimental values. This stems from the well-known fact that the *LDA* tends to underestimate the lattice constant and the *GGA* tends to overestimate it slightly. Nevertheless, our results of the lattice parameters obtained using the *LDA* approximation are in excellent agreement with those found experimentally [20,25,26]. The optimized bulk modulus (B_0) 159.363 GPa for $BaSrMgTeO_6$ is smaller than 182.995 GPa of $BaSrMgWO_6$ as shown in Table 1. The optimized bulk modulus and its derived describe the hardness of these DPs, which means that $BaSrMgWO_6$ is harder than $BaSrMgTeO_6$ double perovskite. Concerning the tolerance factor, we can see that the two perovskites are stable in the ideal cubic structure since their t values, 1 and 0.9 for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ double perovskites respectively are in the range of cubic perovskites. These results are purely predictive since there is no data available in the literature to compare with, so our structural parameters can be used for future research.

3.2. Electronic properties

3.2.1. Band structure

The band structures of $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ compounds are calculated with the optimized lattice parameters along the high symmetry lines of the Brillouin zone, which are estimated within *LDA* and *GGA* approachs as shown in the Fig. 3(a and b).

The $BaSrMgTeO_6$ compound is characterized by a direct gap at the Γ point wich is equal at 2.70 eV and 2.10 eV using *LDA* and *GGA* approachs respectively. For $BaSrMgWO_6$ compound, we found an indirect wide energy band gap because the valence band maximum is located at the high symmetry point Γ in the Brillouin zone, and the conduction band minimum is located at X point and equals to 3.11 eV/3.03 eV/*LDA/GGA* respectively. We can also observe for the two compounds, that the valence region in the X-Γ direction is characterized by a flat band, on the other hand in the Γ-L direction, the band is less flat which means that the effective mass of the holes in the direction X-Γ is higher than that of the Γ-L direction. This finding has its effect on the transport properties. Table 1 summarizes the results of band gap calculations of $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ double perovskite compared to results of previous works. It should be noted that for the $BaSrMgTeO_6$, the calculated band gap by LDA approximation is in good agreement with the experimental and the theoretical value [20]. We also note that whatever the approximation used, the substitution of a Te atom by the W atom leads to a monotonic increase in the forbidden band and also changes the direct to indirect transitions of the band energy gap. Since the transport parameters have a relation with the charge carriers, it was thought to calculate the effective masses of the electrons and the holes. The obtained values for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ are given in Table 1.

3.2.2. Density of states

To get a general idea about the origin of the electronic band structure, we calculated the total and partial density of states (DOS and PDOS) of $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ using the *LDA* and *GGA*

Table 1
The calculated values for the lattice parameter a (Å), bulk modulus B_0 (GPa), its pressure derivative $B_0^{'}$, band gaps (eV) and minimal energy (eV) for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ double perovskites oxides.

Compounds	$BaSrMgTeO_6$			$BaSrMgWO_6$		
Method	EXP	GGA	LDA	EXP	GGA	LDA
A	8.018 [20,25]	8.150	7.968	8.017 [26]	8.164	8.003
B_0	–	130.178	159.363	–	155.563	182.995
$B_0^{'}$	–	4.449	4.463	–	4.248	4.256
E_g	2.80 [20]	2.10, 2.64 [20]	2.70	–	3.03	3.11
E_0	–	−510498.69	−509982.63	–	−765348.36	−764728.73

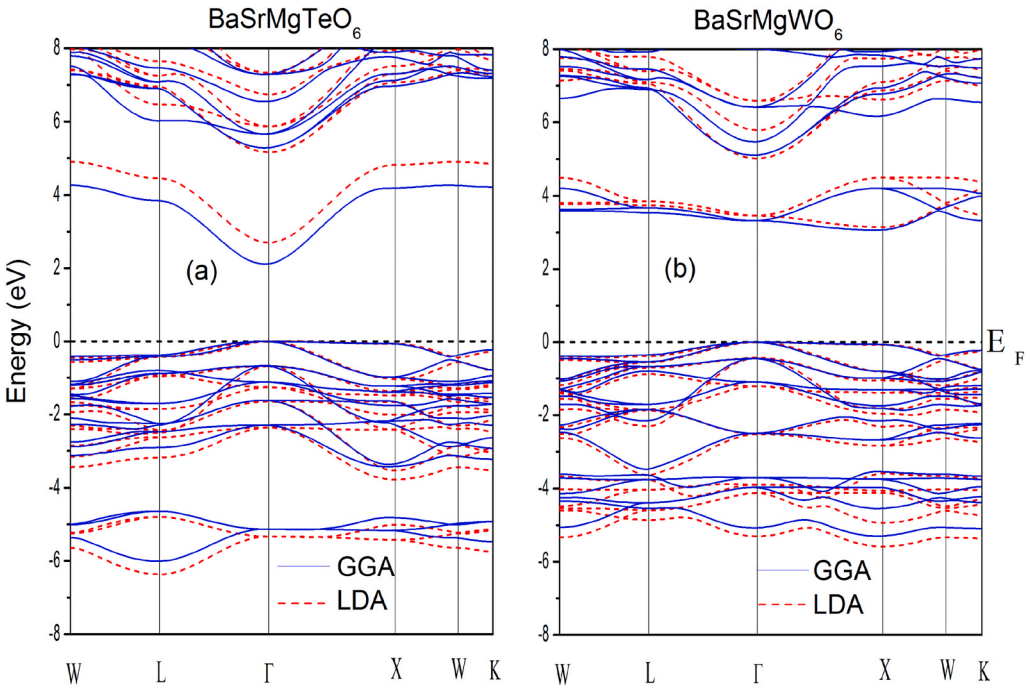


Fig. 3. The band structures as calculated using LDA (red dash) and GGA (blue solid) for $BaSrMgTeO_6$ (panel (a)) and $BaSrMgWO_6$ (panel (b)). The Fermi level is indicated by the horizontal line at zero energy. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

approachs as shown in Fig. 4(a and b).

It is clear that there exist four main regions which can be specified. For both two perovskites, the first region which is between −10.5 and −7.5 eV and it is dominated by the p states of Ba and in addition a contribution of the s states of Te atom for the compound 'BaSrMgTeO$_6$'. With regard to the second region which is located between −6 and −4.5 eV, it is dominated by the p states of O and Te atoms for $BaSrMgTeO_6$ compound. However, concerning $BaSrMgWO_6$, there is a strong contribution of 5d states of W atom, p states of oxygen atom and with a contribution of s and p states of Mg atom. While for the third region

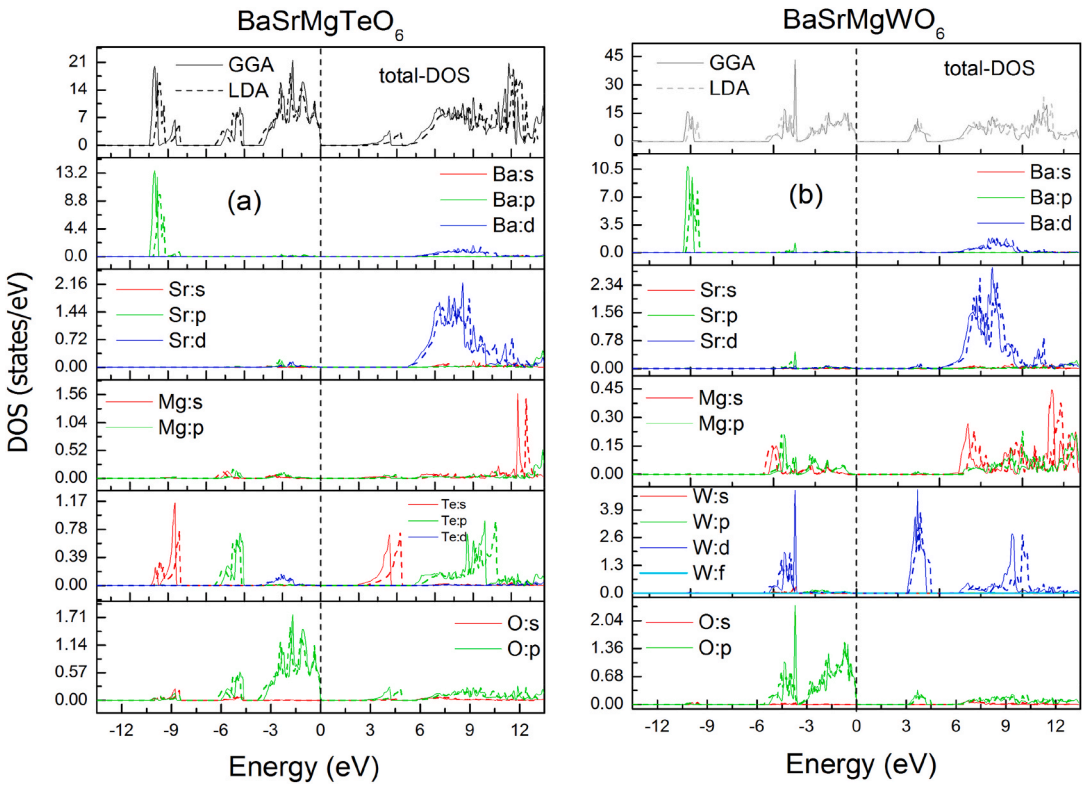


Fig. 4. Total and partial density of states for $BaSrMgTeO_6$ (panel (a)) and $BaSrMgWO_6$ (panel (b)) using *LDA* and *GGA* approximations.

which is located between −3.1 eV and 0 eV, and for both materials the p-states of the oxygen atom dominate and a very weak presence of d states of Te atom concerning $BaSrMgTeO_6$ and also a contribution of p states of Mg atom for $BaSrMgWO_6$ double perovskite. Finally, the fourth region which represents the conduction band, shows clearly that the region between ~2.9 eV and ~4.5 eV, the s states of Te atom dominate in $BaSrMgTeO_6$ and the d states of W atom dominate the same region in $BaSrMgWO_6$ material. For the region from ~6.2 eV to 12 eV the d states of Sr atom dominate in both compounds with the additionnel contribution of s and p states of Mg atom especially in $BaSrMgWO_6$ perovskite. Unlike $BaSrMgTeO_6$, where we notice a small presence of the s states of the Mg atom but from ~12 eV. In general, the two perovskites have the same density of states, the difference is found in the two atoms Te and W. Telerrium contributes with its states s and p in the density of states and Tungsten, it is its d states that contribute to the appearance of the conduction band region. Our gap value for $BaSrMgTeO_6$ is compatible with the theoretical calculations of AitHaddouch et al. [20], whereas the *LDA* approximation of the compounds do not indicate changes in the contribution of electrons, but rather show a variation and a shift of the band gap due to a displacement in the energy bands. We have found that for both *LDA* and *GGA* approximations, the $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ compounds show a semiconductor nature very appreciated for optoelectronic applications.

3.3. Optical properties

The real part $\varepsilon_1(\omega)$ and the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ are related by the equations of Kramers-Kronig [30] such as:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 h'}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int_{BZ}^{\infty} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k \quad (2)$$

The spectra of the optical response functions, including the real and imaginary parts of dielectric function ($\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$, panels(a)), the absorption coefficient (α(ω), panels (b)), the refractive index (n(ω), panels (c)), and the reflectivity (R(ω), panels(d)) for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ over a large energy range (0–30 eV). The two parts' spectra of the dielectric function ($\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$) for the two studied compounds exhibit different features, and became identical over 12.5 eV.

The calculated real $\varepsilon_1(\omega)$ and imaginary part of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ for the $BaSrMgWO_6$ and $BaSrMgTeO_6$ double perovskites within *LDA* and *GGA* approachs for photon energy up to 30 eV are shown in Fig. 5(a).

From the real part of dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ as shown in Fig. 5(a) for both compounds and whatever the approximation used, we notice that in some areas, the real part of the dielectric function is negative and this is due to the formation of a polariton which generates an absolute reflection [31]. Our static dielectric constant for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ within *LDA* and *GGA* approachs are shown in Table 2.

The calculated values of $\varepsilon_1(0)$ for $BaSrMgWO_6$ are slightly larger than those found by $BaSrMgTeO_6$. Moreover, we remark that the $\varepsilon_1(0)$ calculated by *LDA* for $BaSrMgTeO_6$ is a little smaller than this determined by *GGA*. On the other hand, for the compound $BaSrMgWO_6$, it is found that $\varepsilon_1(0)$ obtained by *LDA* is a little larger than that of *GGA*. All that was expected because of the inverse relation that exists between $\varepsilon_1(0)$ and the bandgap energy according to the model of Penn [32], $\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g}\right)^2$, where ω_p and E_g are the plasma frequency and energy bandgap, respectively. Therefore, we expect their dielectric constants to have the values of 4.06 and 5.01 since the values obtained of bandgap are 2.70 eV and 3.11 eV for the two materials respectively,

Table 2
The optical parameters ($\varepsilon_1(0)$, *R(0)*, *n(0)* and optical gap (eV)) of $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ double perovskites oxides.

Compounds	Meth	$\varepsilon_1(0)$	*R(0)*	*n(0)*	*Optical gap*
$BaSrMgTeO_6$	*GGA*	4.11	0.11	2.03	2.24
	LDA	4.06	0.11	2.01	2.80
$BaSrMgWO_6$	*GGA*	4.90	0.14	2.23	2.97
	LDA	5.01	0.14	2.21	3.13

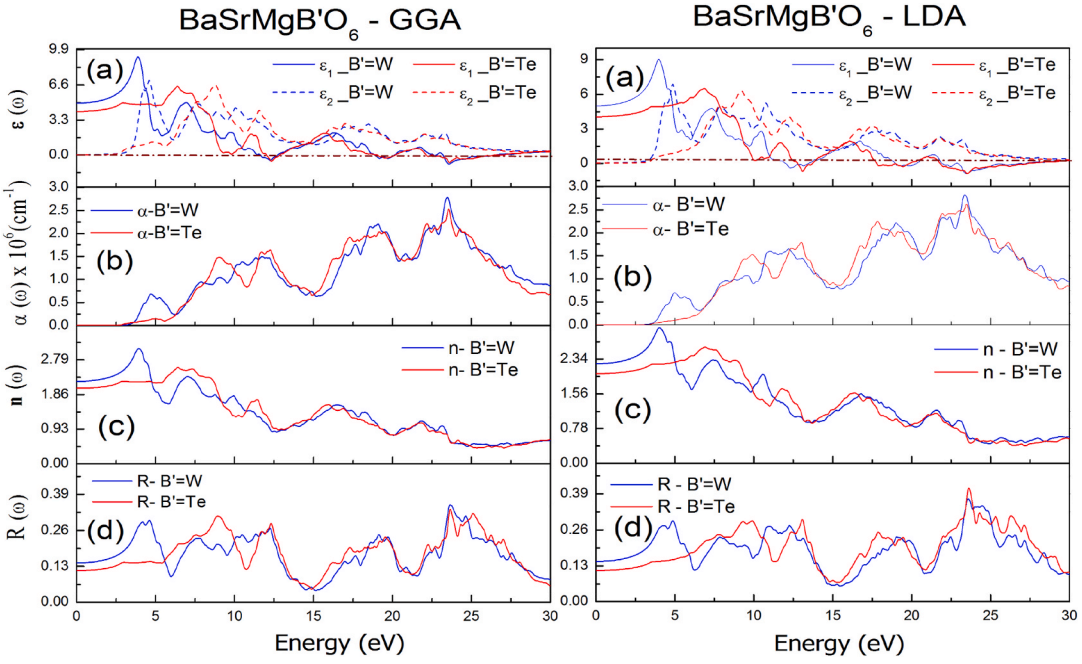


Fig. 5. Calculated real and imaginary parts of dielectric function ($\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$, panels(a)), absorption coefficient (*α(ω)*, panels (b)), refractive index (*n(ω)*, panels (c)), reflectivity (*R(ω)*, panels(d)) as function of photon energy for the $BaSrMgTeO_6$ (red) and $BaSrMgWO_6$ (blue). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

and so, it can be said that our calculations are correct and that the *LDA* approximation is preferable to that of *GGA* with regard to optical properties. As found previously for the values of the gaps, still the values found for the static dielectric constants intend the two materials to an optoelectronic use. There is no data to compare, so these static dielectric constants are predictions.

From the curve $\varepsilon_2(\omega)$, we notice that the picks are far from zero energy, which means that there are no energy states at Fermi level, this confirms the semiconductor nature of the two perovskites. Also, we observe that the highest peaks (maximum of polarization) are located at ~9.95 eV/~9.85 eV within *LDA/GGA* and 5 eV/4.99 eV) within *LDA/GGA* for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ compounds respectively. These peaks originate from electronic transitions from the occupied Mg-s and Te-d for $BaSrMgTeO_6$, Mg-p and W-d for $BaSrMgWO_6$. These values tell us about the field of application which is in the ultra violet fringe of the electromagnetic spectrum. And therefore, these two perovskites can be considered as good potentials devices for optoelectronic applications. Moreover, we can determine the optical band gap for both compounds which are 2.80 eV/2.24 eV within *LDA/GGA* for $BaSrMgTeO_6$ and 3.13eV/2.97eV within *LDA/GGA* for $BaSrMgWO_6$ perovskite. If we compare them with those calculated by the band structure, we do not quite find a concordance between them probably due to the difference between the applied relations (DFT and Kramer-Kronig). For $BaSrMgTeO_6$ perovskite, very good agreement was found with the experimental and theoretical optical band gap of Ait Haddouch et al., [20] which is equal to 2.80 eV. However for $BaSrMgWO_6$ perovskite, up to now (to our knowledge), no data is available to compare with.

Fig. 5(b) displays the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ spectra of $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ perovskites obtained using LDA and GGA approximations. The maximum absorption of 2.53×10^6 cm^{-1}/ 2.62×10^6 cm^{-1} and 2.81×10^6 cm^{-1}/ 2.78×10^6 cm^{-1} within *LDA/GGA* appear for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ respectively at approximately 24 eV in the ultra-violet spectral region and they are due to electronic transitions. The absorption coefficients are 3.12/2.74 within *LDA/GGA* for $BaSrMgTeO_6$ and 3.17/3.06 for $BaSrMgWO_6$ compound. All these values are slightly higher than the band gap values calculated from the electronic spectrum and this is because of the excitonic effect. These perovskites are considered to be good photons absorbers and therefore they can be selected as future candidates for solar cell applications. Fig. 5(c) shows the refractive index $n(\omega)$ versus photon energy for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ perovskites respectively using *LDA* and *GGA* approachs. From these figures, we observe the highest peak at 6.91 eV/6.41 eV using *LDA/GGA* for $BaSrMgTeO_6$ and 4 eV/3.90 eV using *LDA/GGA* for $BaSrMgWO_6$ then it decreases gradually as observed in $\varepsilon_1(0)$ real part of dielectric function. According to Haq et al. [33], a covalent material has a large refractive index. In our case, as shown in Table 2, we see that the refractive index values are small which means that both compounds are ionic and $BaSrMgTeO_6$ is more ionic than $BaSrMgWO_6$.

Fig. 5(d) displays the calculated reflectivity $R(\omega)$ for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ perovskites respectively using *LDA* and *GGA* approachs. The reflectivity is the proportion of electromagnetic energy reflected from the surface of a material having a thickness such that this reflectance does not change with increasing its thickness. The static limit of the reflectivity is 11% for both *LDA* and *GGA* for $BaSrMgTeO_6$ and, for the $BaSrMgWO_6$, the reflectivity is 14% using both *LDA* and *GGA*. The maximum reflectivity approximately 32.5% (*GGA*) and 40% (*LDA*) appears at high energy of approx. 24.10 eV for both *LDA* and *GGA* approachs. This effect is clearly due to transitions from filled d bands to the conduction band. The rise in reflectivity at high energies due to d bands has already been observed in a number of zinc-blend semiconductors [34,35].

3.4. Thermoelectric properties

The thermoelectric study by using the semi classical theory of Boltzmann through the BoltzTrap code [27], has been carried out by the calculation of the Seebeck coefficient (*S*), the thermal conductivity (κ_e/τ), the electrical conductivity (σ/τ), powerfactor (*PF*) and figure of merit (*ZT*) in the temperature of 50–1050 K as shown in Fig. 6(a–d). The thermoelectric material (TE) transform waste heat into useful electricity. High seebeck coefficient, high electrical conductivity and low thermal conductivity make a very good TE material.

The most important values of the transport parameters (*S*, σ/τ, (κ_e/τ), PF and *ZT*) are listed in the Table 3 according to three temperatures (50 K, 300 K and 1050 K).

Fig. 6(a) illustrates the electrical conductivity perrelaxation time (σ/τ), versus temperature for $BaSrMgB'O_6$ (B' = Te, W) for the two approximations (*LDA* and *GGA*). We notice that the behavior of the electrical conductivity (σ/τ) is opposite to that of the Seebeck coefficient (*S*), e. g, (σ/τ) increases with the temperature until it reaches the value of $6.13 \times 10^{18}/5.79 \times 10^{18}(\Omega.m.s)^{-1}$ for *LDA/GGA* and $6.25 \times 10^{18}/6.43 \times 10^{18}$ $(\Omega\ m\ s)^{-1}$for *LDA/GGA* for the $BaSrMgTeO_6$and $BaSrMgWO_6$ perovskites respectively at 1050 K (see Table 4). On the other hand, at room temperature, interestingly, the value of the electrical conductivity by relaxation time in $BaSrMgTeO_6$ is as follows: $3.38 \times 10^{16}/2.93 \times 10^{16}$ $(\Omega\ m\ s)^{-1}$ for *LDA/GGA* and $2.91 \times 10^{16}/3.63 \times 10^{16}$ $(\Omega\ m\ s)^{-1}$for *LDA/GGA* for the $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ perovskites respectively as shown in the Table 3.

It can therefore be seen that these materials have low resistivities, which means that the transport of electric charges takes place with very low losses by the Joule effect, which represents an advantage for being a good transport material. The value of the effective mass for holes (m_h^*) and electrons (m_e^*) of $BaSrMgTeO_6$ along the Γ→Γ direction are 0,30726/0,10678 and also for $BaSrMgWO_6$ along the (X→Γ)/(Γ→X) directions are 0,96384/0,97132 respectively for holes and electrons, the calculated effective mass for holes is lower than that for electrons, which suggests that the mobility of holes is higher than that of electrons. Therefore, because the electrical conductivity is inversely proportional to the charge-carrier masses, one can expect that for the same charge-carrier concentration and temperature, the electrical conductivity of the p-type doping system is greater than that of the n-type.

Fig. 6(b) shows the response of electronic thermal conductivity over relaxation time (κ_e/τ) within 50 K and 1050 K for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ double oxide perovskites. The thermal conductivity includes the contribution of the electronic part, κ_e and the contribution of the phonon part of thermal conductivity κ_L. This later describes the presence of anharmonic effects in a material. BoltzTrap code is unable to calculate this conductivity therefore, the thermal conductivity is underestimated. Knowing that the lattice thermal conductivity should be significantly small due to large phonon scattering and that this phonon scattering can be known through to the Gruneisen parameter(γ). We thought to calculate it for the two studied perovskites [36,37], and we found for $BaSrMgTeO_6$, it is equal to 1.16 and for $BaSrgWO_6$, it equal to 1.53. We can clearly see that the γ parameter of the latter is greater than that of the 1st compound and this means that $BaSrMgWO_6$ double perovskite has a high anharmonicity in the crystal and therefore a large diffusion of phonons compared to $BaSrMgTeO_6$. And since the Gruneisen parameter (γ) is inversely proportional to the thermal conductivity of the lattice according to the Slack's equation [38], low thermal conductivity of the phonons is expected, especially for the double perovskite $BaSrMgWO_6$. And hence, one can select $BaSrMgWO_6$ as a good candidate for thermoelectric applications. Also according to refs. [39 and 40], the low thermal conductivity of the phonons in double perovskites is due to their cage structure which is capable of accommodating multiple cations, which can act as phonon scattering centers required for low lattice thermal conductivity. Thus we can consider our results as reasonably approximate. Same trend as electrical conductivity, we can

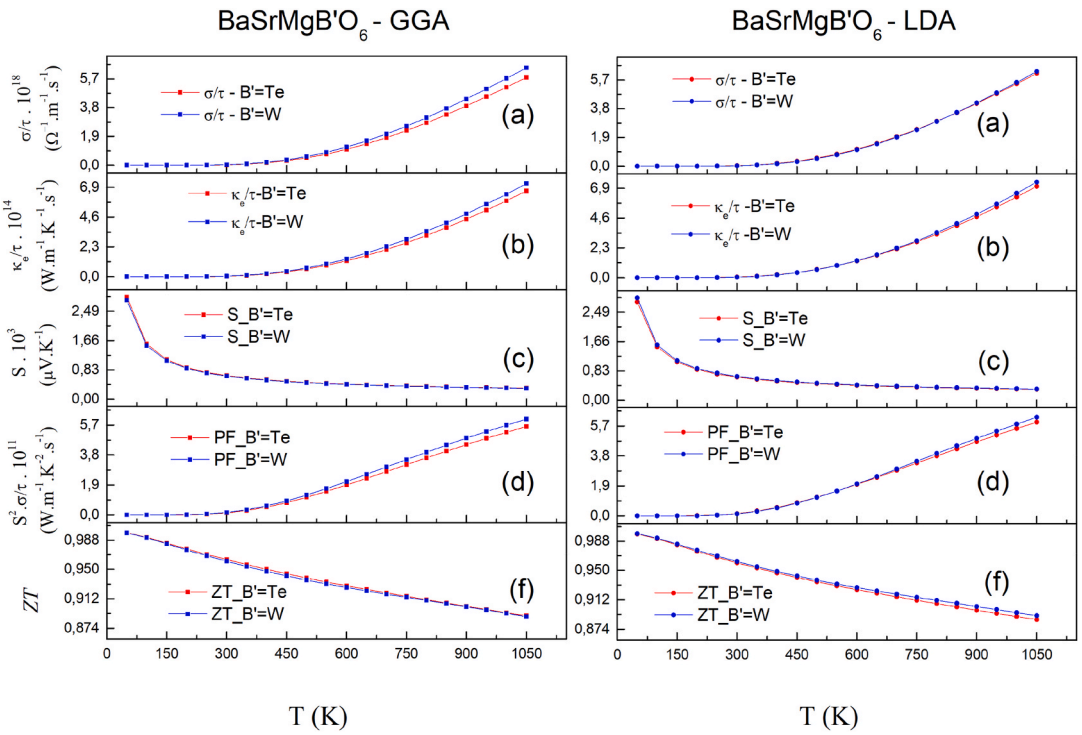


Fig. 6. Calculated electrical conductivity σ/τ, (panels (a)), thermal conductivity κ_e/τ, (panels (b)), Seebeck coefficient (S, panels (c)),power factor PF, (panels (d)) and figure of merit ZT, (panels (f)) as function of temperature of the $BaSrMgTeO_6$ (red) and $BaSrMgWO_6$ (blue) compounds. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Table 3
The thermoelectric properties (S (in μV/K), σ/τ(in 10^{18} (Ω m s)$^{-1}$), (κ_e/τ) (in 10^{14} W m^{-1} K^{-1}.s^{-1}), PF (in 10^{11}W/(m.K^2.s) and ZT) of $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ double perovskites oxides at 50 K, 300 K and 1050 K for both *LDA* and *GGA* approximations.

Compounds	T	Method	S	σ/τ	κ_e/τ	PF	ZT
$BaSrMgTeO_6$	50 K	GGA	2891.06	0.94×10^{-14}	03.97×10^{-14}	0.7×10^{-12}	0.99
		LDA	2781.15	3.15×10^{-14}	12.24×10^{-14}	2.4×10^{-12}	0.99
	300 K	GGA	668.40	0.029	0.040	0.13	0.96
		LDA	653.13	0.033	0.045	0.14	0.95
	1050 K	GGA	311.00	5.79	6.61	5.60	0.89
		LDA	311.29	6.13	7.03	5.94	0.88
$BaSrMgWO_6$	*50 K*	*GGA*	*2800.08*	2.89×10^{-14}	11.37×10^{-14}	2.2×10^{-12}	*0.99*
		LDA	*2894.47*	0.91×10^{-14}	03.83×10^{-14}	0.7×10^{-12}	*0.99*
	300 K	*GGA*	*653.70*	*0.036*	*0.048*	*0.15*	*0.96*
		LDA	*671.34*	*0.029*	*0.041*	*0.13*	*0.96*
	1050 K	*GGA*	*307.38*	*6.43*	*7.17*	*6.07*	*0.88*
		LDA	*316.41*	*6.25*	*7.37*	*6.25*	*0.89*

clearly see that the electronic thermal conductivity also increases with temperature as it is reported in Table 3. Our results are very close to those of double perovskites oxide like Sr_2SnMnO_6 [41] and halides as $Cs_2AgBiBr_6$ [42].

Fig. 6(c) displays the variation of the Seebeck coefficient (S) as a function of temperature for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWeO_6$ using *LDA* and *GGA* approachs. We notice that for the two compounds, the Seebeck coefficient decreases with the increase in temperature then it stops varying at 700 K. The Seebeck coefficient is positive which means that the conduction is of type p. In other words it means that Te and W acted as acceptors of site B′ in $BaSrMgMO_6$ double perovskite oxide where (M = Te and W). The values of S at room temperature (300 K) are as follows: 653.13/668.40 μV/K for *LDA/GGA* and 671.34/653.70 μV/K for *LDA/GGA* for the perovskites $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ respectively (see Table 3). It reaches maximum values at the temperature 50 K and they are 2781.15/2891.06 μV/K for *LDA/GGA* and 2894.47/2800.08 μV/K for *LDA/GGA* for $BaSMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ respectively. These values are close to those of the other double perovskites such as Sr_2HoNbO_6 [43] but much too high compared to double perovskites whose B' cations are magnetic elements such as Sr_2SnMnO_6 and Sr_2SnFeO_6 [41]. We got a high seebeck value for both compounds which means that these two double perovskites have large values of effective masses of charge carrier. Moreover, because the Seebeck coefficient S is proportional to the effective masses of charge-carriers, one can expect that the S of the n-type doping system should be larger than that of the p-type. To clearly see the effect of *n*-orp type doping on these parameters, we have plotted the transport parameters (S, (σ/τ),(κ_e/τ) and ZT) as a function of the chemical potential (μ) at three fixed temperatures, namely, 300 K, 600 K, and 1050 K, (see Fig. 7). As seen in the Fig. 7, we remark that with the increasing magnitude of the chemical potential, the electrical and thermal conductivities increase with an increasing charge carrier for both n-type and p-type doping at a fixed temperature. Quantitatively in the gap direction, they reach their maximum at carrier concentration of 8.72 10^{17}cm^{-3}, 2.46 10^{18} cm^{-3} and 5.7 10^{18} cm^{-3} at 300 K, 600 K and 1050 K respectively for n-type, and 4.25 10^{18} cm^{-3}, 1.20 10^{19} cm^{-3} and 2,78 10^{19} cm^{-3} for p-type doping for $BaSrMgTeO_6$.

Table 4
Calculated chemical potential (μ, in eV), Seebeck coefficient (S, in $.K^{-1}$), electrical Conductivity scaled by relaxation time (σ/τ, in10^{20} Ω^{-1} m^{-1} s^{-1}), thermal conductivity scaled by relaxation time (κ_e/τ in10^{14} Wm^{-1} K^{-1} s^{-1}), and figure of merit (ZT) of $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ double perovskites oxides at 300 K, 600 K and 1050 K for both electron (n) and hole (p) carriers.

Parameter	T = 300 K		T = 600 K		T = 1050 K	
	p	*N*	*p*	*n*	*p*	*n*
$BaSrMgTeO_6$						
μ	−2.0	+2.0	−2.0	+2.0	−2.0	+2.0
S	2.5557	−2413.7286	2.1377	−1313.5940	2.2921	−841.2167
σ/ τ	1.9324	3.4638×10^{-14}	1.4946	3.3819×10^{-8}	1.9060	0.00002
k_e/τ	14.0296	6.0734×10^{-11}	28.0279	3.5384×10^{-5}	44.5320	0.0139
ZT	0.0002	0.9968	0.0002	0.9895	0.0002	0.9749
$BaSrMgWO_6$						
μ	−2.0	+2.0	−2.0	+2.0	−2.0	+2.0
S	13.4459	−2353.0792	16.5702	−2109.4687	5.56416	−1286.8335
σ/ τ	0.9555	4.8873×10^{-13}	1.0520	2.2522×10^{-11}	1.2146	6.2522×10^{-7}
k_e/τ	7.7785	8.1452×10^{-10}	20.1091	6.0373×10^{-8}	40.6347	0.0011
ZT	0.0066	0.9966	0.0086	0.9960	0.0010	0.9902

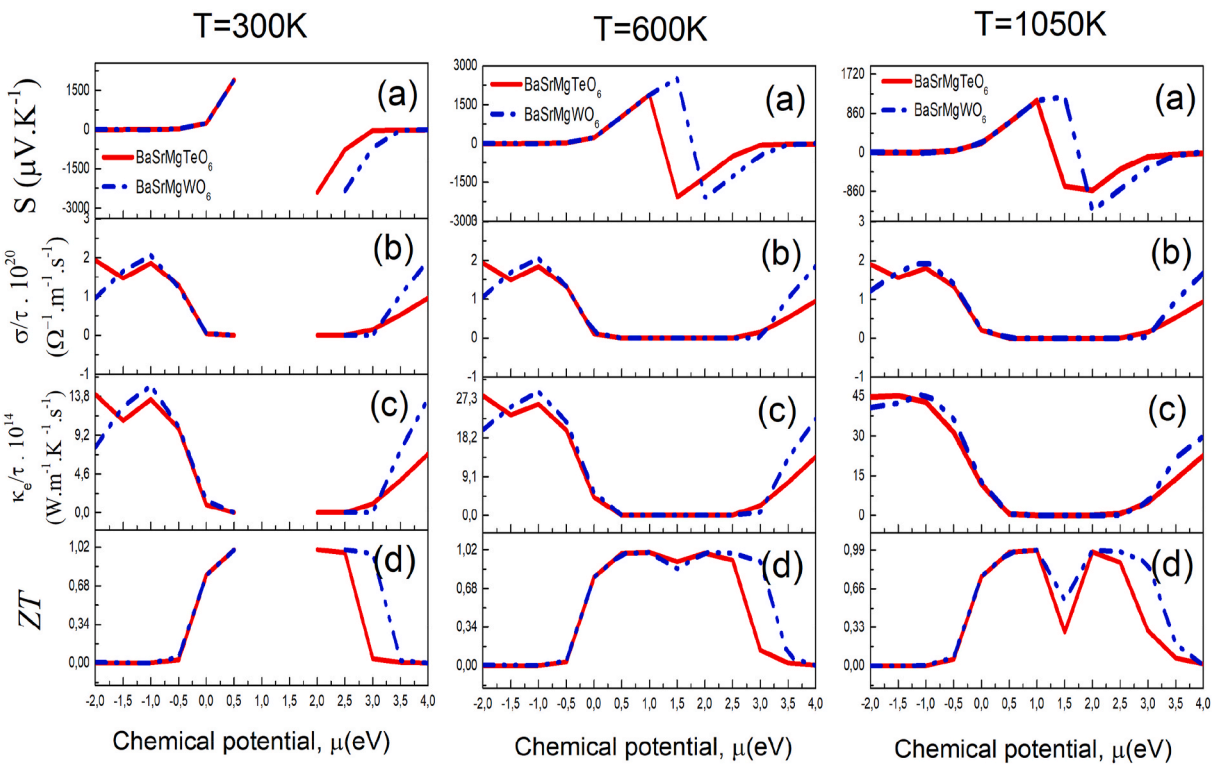


Fig. 7. Calculated Seebeck coefficient (*S*, panels (a)), electrical conductivity σ/τ, (panels (b)), thermal conductivity κ_e/τ, (panels (c)) and figure of merit *ZT*, (panels (d)) as functions of chemical potential for p-type (negative chemical potential) and n-type (positive chemical potential) of the $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ compounds at T = 300 K, 600 K, and 1050 K.

These values correspond to absolute values of the chemical potential of 2.13 eV, 2.1 eV and 2.2 eV. For $BaSrMgWO_6$ they are at 2,3 10^{19} cm^{-3}, 6, 7 10^{19} cm^{-3}, 1,5 10^{20} cm^{-3} at 300 K, 600 K and 1050 K respectively for n-type and p-type doping corresponding for a fixed temperature to absolute value of chemical potential of 0.08 eV, 0.109 eV and 0.13 eV.

To gain insight into the effect that the temperature has on the thermoelectric properties, we calculated the *S*, (σ/τ),(κ_e/τ) and *ZT* thermoelectric parameters for p-doping and n-doping systems at three fixed temperatures, namely, 300 K, 600 K, and 900 K, and at a fixed chemical potential of 2 eV.The results obtained are listed in the Table 4. From this Table, we can notice that at the same temperature and the same chemical potential, the absolute value of *S*for the n-doping system is larger than that of the p-doping for all considered temperatures. This result is consistent with the previously predicted result [42] from the calculated charge-carrier masses; a high Seebeck coefficient S translates to large effective masses of charge-carriers. Thus, one can conclude that both investigated compounds possess a higher Seebeck coefficient for the electrons than for the holes. This is due to the similarity of the dispersion of their flat bands around the Fermi level and to their effective masses, which are almost close. Indeed, the two densities of DOS and PDOS states of the two DPs are practically the same, particularly around the Fermi level. At the same temperature and same chemical potential, the electrical and thermal conductivities for holes are larger than those for electrons for both investigated compounds; this is consistent with the predicted result from the PDOS diagrams. At the same temperature and chemical potential, the maximum figure of merit

(*ZT*) is found in the electron-doped systems. This finding shows that for our compounds, the n doping is necessary to improve the *ZT* which is the key for having a good material for the thermoelectric applications.

Fig. 6(d) represents the variation of the power factor (*PF*) over a large temperature range (50 K–1050 K). Mathematically, $PF = \sigma S^2/\tau$, it means that the power factor is independent of the value of thermal conductivity. For the two materials and for the two approximations *(LDA* and *GGA*), the *PF* starts increasing from the ambient temperature until reaching the max value of $5.94 \times 10^{11}/5.60 \times 10^{11}$(W/(m.K^2.s))for *LDA/GGA* and $6.25 \times 10^{11}/6.07 \times 10^{11}$ (W/(m.K^2.s))for *LDA/GGA* for $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ respectively at 1050 K as it is shown in Table 3. The values of *PF*at room temperature are 1.44×10^{10} (W/(m.K^2.s)) for the $BaSrMgTeO_6$ compound and 1.31×10^{10}(W/(m.K^2.s)) for the $BaSrMgWO_6$compound, which clearly designates the Ba–Te compound as more efficient in thermoelectric conversion than the Ba–W double perovskites.

Finally, Fig. 6(e) illustrates the dimensionless figure of merit (*ZT*) vs the temperature. The figure of merit (ZT) also plays an important role to estimate the thermal efficiency. The ZT is directly related to σ/τ, square of S and inversely related to the κ_{total} through the relation $ZT = \frac{S^2\sigma T}{\kappa_{total}} = \frac{S^2\sigma T}{\kappa_L+\kappa_e}$ [44], where *T* is the absolute temperature, *S* is the Seebeck coefficient, σ is the electrical conductivity, k_{total}, k_L and k_e are the total, phonon (Lattice), and electronic thermal conductivities, respectively. In metals, thermal energy can be carried by electrons while the phonons carry energy in semiconductors and dielectric solids. In the present study, we have reported thermal efficiency by including only the electronic part due to the inability of the BoltzTrap code to calculate this thermal conductivity of the lattice. At low temperature (50 K), for both perovskites, the value of *ZT* in the both approximations (*LDA* and *GGA*) is close to unity. It does not change with the increase of temperature, it reaches the value of 0.96 at room temperature (300 K) and 0.86 at high temperature (1050 K) for the two perovskites and for both approximations. This increased value may be overestimated due to non-inclusion of lattice thermal conductivity data. As the Seebeck coefficient *S* strongly depends on the n or p doping, the ZT also because it is a function of the *S*, so to improve it, it is necessary to make a doping of n or p. The *ZT* obtained for the two perovskites are nearly identical to those of Guechi et al., [42] which increases their potential as good candidates for thermoelectric applications, in particular in alternative energies. The transport parameters obtained for these two double perovskites cannot be evaluated or compared due to the lack of experimental data concerning the studied compounds. Then they can be used as a starting point for the next investigations.

4. Conclusion

Using density functional theory based on FP-LAPW method implemented in WIEN2k package and Boltzman transport theory based on BoltzTrap code, we have systematically analyzed the structural, electronic, optical and transport properties of the double perovskites oxides $BaSrMgB'O_6$ (B' = Te, W). The obtained results show that the two perovskites have almost the same physical properties. Both $BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$ are semiconductors with wide direct and indirect gaps respectively, necessary for the optoelectronic applications. The results of the band gap energy using the *LDA* calculations are considerably better than the *GGA* and closer to the experimental results in particular for $BaSrMgTeO_6$ compound. Concerning the calculated optical parameters such as the imaginary part of the dielectric function and absorption coefficient, it was found that the maximum absorption of these two perovskites is in the ultra-violet region with a small presence in the visible region around the optical gap (2.6 eV–3.3 eV). Thus, it can be assumed that these materials will have more potential in devices with optoelectronic applications than in those of solar cells which can be confirmed by the experiment. Our calculations of the transport properties reveal that the double perovskites "$BaSrMgTeO_6$ and $BaSrMgWO_6$" can be good candidates in transport applications due to their large Seebeck coefficient but taking into account the effect of thermal conductivity in particular that of the phonons by adopting techniques such as alloying (n or p doping), nanostructuring or the growth of superlattices.

Authors statement

I confirm that this manuscript has been revised and approved by all named authors and all of them have contribution to compete this article.

Declaration of competing interest

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

Acknowledgments

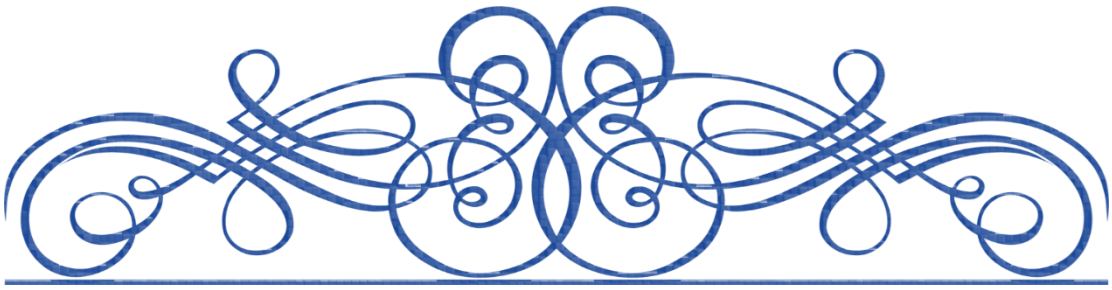
This work was supported by the Algerian university research project (PRFU) under grant Number B00L02UN220120180011 and the General Directorate for Scientific Research and technological development (DGRSDT), Algeria. https://www.mesrs.dz/en/dgrsdt.

The author (Z. Nabi) thanks Pr. A. Zaoui and Dr. K. Dine for their fruitful discussions regarding thermoelectric properties.

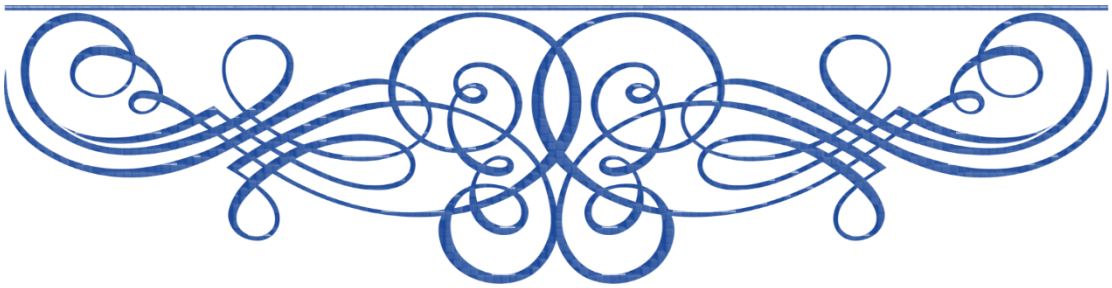
References

[1] M.M. Lee, J.I. Teuscher, T. Miyasaka, H.J. Snaith, Science 338 (2012) 643–647, https://doi.org/10.1126/science.1228604.
[2] S.A. Mir, D.C. Gupta, RSC Adv. 10 (2020) 26277–26287, https://doi.org/10.1039/d0ra02817g.
[3] A. Natik, Y. Abid, R. Moubah, M. Abid, H. Lassri, Solid State Commun. 319 (2020), 114006, https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.11400.
[4] H. Tanaka, M. Misono, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 5 (2001) 381–387, https://doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00035-3.
[5] R.J. cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, R. Farrow, L.W. Rupp, A.E. White, K. Short, W. F. Peck, T. Kometani, Nature 332 (1988) 814–816, https://doi.org/10.1038/332814a0.
[6] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, Nature 380 (1996) 141–144, https://doi.org/10.1038/380141a0.
[7] T.M. Bhat, D.C. Gupta, RSC Adv. 6 (2016), 80302, https://doi.org/10.1039/c6ra18934b.
[8] Y. Takahashi, H. Hasegawa, T. Inabe, J. Solid State Chem. 205 (2013) 39.
[9] Y. He, G. Galli, Chem. Mater. 26 (2014) 5394, https://doi.org/10.1021/cm5026766.
[10] A.E. Maughan, A.M. Ganose, M.A. Almaker, D.O. Scanlon, J.R. Neilson, Chem. Mater. 30 (2018) 3909–3919, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01549.
[11] Md.N. Islam, J. Podder, T. Saha, P. Rani, RSC Adv. 11 (2021) 24001–24012, https://doi.org/10.1039/D1RA03161A.
[12] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.B. Song, H.S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, Science 345 (2014) 542–546, https://doi.org/10.1126/science.1254050.
[13] J. Burschka, N. Pellet, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, Nature 499 (2013) 316–319, https://doi.org/10.1038/nature12340.
[14] A. Roy, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 83 (2011), 134116, https://doi.org/10.11033/PhysRevB.83.134116.
[15] S. Idrissi, H. Labrim, S. Ziti, R. Khalladi, N. El Mekkaoui, I. El Housni, S. Mtougui, L. Bahmad, J. Electron. Mater. 48 (2019) 3579–3587, https://doi.org/10.1007/s11664-019-07110-z.
[16] M. Arejda, M. Kadiri, A. Abbassi, A. Slassi, A. AitRaiss, L. Bahmad, A. Benyoussef, J. Supercond. Nov. Magnetism 29 (2016) 2659–2667.
[17] M. El Yadari, L. Bahmad, A. El Kenz, A. Benyoussef, J. Alloys Compd. 579 (2013) 86–91, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.158.
[18] S. Idrissi, R. Khalladi, S. Mtougui, S. Ziti, H. Labrim, I. El Housni, N. El Mekkaoui, L. Bahmad, Physica A 523 (2019) 714–722, https://doi.org/10.1016/j.physa.2019.03.004.
[19] S.-W. Cheong, M. Mostovoy, Nat. Mater. 6 (2007) 13–20, https://doi.org/10.1038/nmat1804.
[20] M. AitHaddouch, A. Abbassi, Y. Aharbil, H. Labrim, Y. Tamraoui, F. Mirinioui, A. Benyoussef, L. Laânaband, S. Benmokhtar, J. Appl. Surf. Interf. 1 (1-3) (2017) 1–6, https://doi.org/10.48442/IMIST.PRSM/jasi-v1i1-3.8667.
[21] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 24 (1981) 864, 864, 24.
[22] J.P. Perdew, Wang, Phys. Rev. B 45 (1992), 13244, https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244.
[23] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868, https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[24] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, et al.. WIEN2K, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties 60, TU Wien, Austria, 2001.
[25] Y. Tamraoui, B. Manoun, F. Mirinioui, R. Haloui, P. Lazor, J. Alloys Compd. 603 (2014) 86–94, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.037.
[26] A. Ezzahi, B. Manoun, A. Ider, L. Bih, S. Benmokhtar, M. Azrour, M. Azdouz, J. M. Igartua, P. Lazor, Journal of molecular structure, Air Qual Monogr. (Amst) 985 (2011) 339–345, https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.11.017.
[27] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 67, https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007.
[28] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1944) 5390, https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244.
[29] V.M. Goldschmidt, Die GesetzeDerKrystallochemie (the laws of cristallochemistry), Naturwissenschaften 14 (1926) 477–485, https://doi.org/10.1007/BF01507527.
[30] M.O. Donnell, E.T. Jaynes, J.G. Miller, J. Acoust. Soc. Am. 69 (3) (1981) 696–701, https://doi.org/10.1121/1.385566.
[31] A. Natik, Y. Abid, R. Moubah, M. Abid, H. Lassri, Solid State Commun. 319 (2020), 114006, https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114006.
[32] D.R. Penn, Phys. Rev. 128 (1962) 2093, https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.2093.
[33] B.U. Haq, S. Alfaify, R. Ahmed, F.K. Butt, A. Laref, M. Shkir, Phys. Rev. B 97 (2018) 1–12, https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.075438, 075438.
[34] M. Cardona, D.L. Greenaway, Phys. Rev. 131 (1963) 98, https://doi.org/10.1103/PhysRev.131.98.
[35] F. Wooten (Ed.), Optical Properties of Solids, Academic Press, New York and London, 1972, https://doi.org/10.1119/1.1987434.
[36] S.A. Khandy, D. Gupta, RSC. Adv. 6 (2016), 97641, https://doi.org/10.1039/C6RA19448F.
[37] S.A. Khandy, I. Islam, Z.S. Ganai, D.C. Gupta, K.A. Parrey, J. ElectronMater. 47 (2018) 436, https://doi.org/10.1007/s11664-017-5785-1.
[38] G.A. Slack, Solid State Phys. 34 (1) (1979) 1–71, https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60359-8.
[39] E. Haque, M.A. Hossain, J. Alloys 748 (2018) 63–72.
[40] S.A. Mir, D.C. Gupta, J. Alloys Compd. 854 (2020), 156000, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156000.
[41] S.A. Khandy, D.C. Gupta, J. Magn. Magn Mater. 441 (2017) 166–173, https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.05.058.
[42] N. Guechi, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, A. Bourzami, L. Louail, J. Electron. Mater 47 (2018) 1533–1545, https://doi.org/10.1007/s11664-017-5962-2.
[43] A. Khandy, D.C. Gupta, J. Magn. Magn Mater. 458 (2018) 176–182, https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.03.017.
[44] M. Bilal, B. Khan, H.A.R. Aliabad, M. Maqbool, S.J. Asadabadi, I. Ahmad, Comp. Phys. Commun 185 (2014) 1394–1398, https://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.02.001.



2ème Publication



Structural, elastic, electronic, and magnetic properties of Ni_2MnSb, Ni_2MnSn, and $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$ magnetic shape memory alloys

O. Benguerine[a], Z. Nabi[a], B. Benichou[b,*], B. Bouabdallah[c], H. Bouchenafa[d], M. Maachou[a] and R. Ahuja[e]
[a]*Laboratory of Catalysis and Reactive Systems, Physics Department, Djillali Liabès University, Sidi Bel Abbès 22000, Algeria.*
[b]*Department of Electronics, Faculty of Technology, Hassiba Benbouali University, Chlef 02000, Algeria.*
[*]*e-mail: boucif_benichou@yahoo.fr*
[c]*Physics Department, Djillali Liabès University, Sidi Bel Abbès 22000, Algeria.*
[d]*Physics Department, Faculty of Sciences Exact and Informatics, Hassiba Benbouali University, Chlef 02000, Algeria.*
[e]*Condensed Matter Theory Group, Department of physics and Astronomy, Uppsala University, Box 516, 75120, Uppsala, Sweden.*

Received 23 October 2019; accepted 29 November 2019

Structural, elastic, electronic, and magnetic properties of the Nickel-based magnetic shape memory alloys (MSMA) Ni2MnSb, Ni_2MnSn and $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$, are investigated using the full-potential linearized plane wave plus local orbital method (FP-LAPW+lo). With Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation, generalized gradient approximation (GGA) is used to describe the electronic exchange correlation energy. Equilibrium lattice constant, bulk modulus, and its pressure derivative are calculated and compared with available data. Using the total energy versus strain in the framework of the FP-LAPW+lo approach, we compute the elastic constants of the studied compounds in their austenite structure. Good agreement is found with other calculations both for Ni_2MnSb and Ni_2MnSn. Magnetic moments agree well with available results.

Keywords: Ab initio study; MSMA alloys; elastic constants; quaternary Heusler alloy.

DOI: https://doi.org/10.31349/RevMexFis.66.121

1. Introduction

Recently, tremendous experimental and theoretical interest arose for Ni-based Heusler alloys because of two unique properties that they exhibit: shape memory effect and inverse magneto caloric effect. Indeed, due to their extraordinary magneto-elastic properties as actuators and sensors [1-3], magnetic shape memory alloys (MSMA) are good candidates for future technological applications. A MSMA, Ni_2MnGa has been studied extensively [4-8]. Despite its outstanding properties, Ni_2MnGa has a relatively low Curie and martensitic transformation temperature, high brittleness, its Gallium constituent expensive, etc. Nevertheless, Ni_2MnSb and Ni_2MnSn alloys with composition close to stoichiometric Heusler structure are promising ferromagnetic MSMA [9,10]. This is due to the fact that Ni_2MnSn and Ni_2MnSb alloys have martensitic transformation domain close to room temperature, a requirement for technological applications. Full Heusler quaternary alloys of the type $X_2Y_{1-x}Y_xZ$, $X_2YZ_{1-x}Z_x$ and $(X_{1-x}X_x)_2YZ$ have been extensively studied. Galanakis studied a series of Heusler alloys ($Co_2[Cr_{1-x}M_x]Al$, $Co_2Mn[Al_{1-x}Sn_x]$, and $[Fe_{1-x}Co_2]MnAl$) [11]. Ahmadian *et al*. investigated the bulk $Co_2Ti_{1-x}Fe_xGa$ Heusler alloys and $Co_2Ti_{0.5}Fe_{0.5}Ga$ (001) surfaces, electronic and magnetic properties [12]. Some first-principles electronic structure calculations have been done on Ni_2MnX (X=Sn, Sb) systems, with the idea of realizing new MSMA's with better performances than that of Ni_2MnGa. Most of the calculations were focused on these alloys compressibilities [13]. Hydrostatic effect on Curie's temperature (TC) has been experimentally studied with pressure [10]. Gavrillunk performed Ni_2MnSn isothermal compressibility and Mossbauer high-pressure experiment [14]. Şaşioğlu *et al*. investigated $Ni_{(1-x)}MnSb$ system exchange interactions and Curie's temperature [15]. Very recently, Benichou *et al.* [16] have studied the electronic structure, elastic, and magnetic properties of quaternary Heusler alloy $Cu_2MnSn_{1-x}In_x$ ($x = 0$, 0.25, 0.5, 0.75, 1) using an ab-initio calculation by substituting the main group element (Sn by In) in this compound. The $Cu_2MnSn_{1-x}In_x$ alloy is found to be ferromagnetic, metallic compound, brittle, and anisotropic in nature.

The aim of this paper is to provide a detailed study of the structural, elastic, electronic, and magnetic properties for Nickel based Heusler compounds and to study $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$ quaternary alloy. In Sec. 2, we outline our computational procedure. The results are discussed in Sec. 3 and summarized in Sec. 4.

2. Computational procedure

Using spin polarized density functional theory (DFT) [17,18] with full potential linear augmented plane wave plus local orbitals (FP-LAPW+lo) method as implemented in the

TABLE I. Calculated values for the lattice parameter (a), bulk modulus (B) and its pressure derivative (B') for Ni_2MnSb, Ni_2MnSn, and $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$ compounds.

Compounds		a(Å)	B(GPa)	B'
Ni_2MnSb	NM	5.9384	179.6488	5.2373
	FM 6.0515	137.226	5.2916	
		6.00 [13]	168.3 [13]	6.00 [13]
		6.004 [23]	139.7 [25]	
		6.051 [25]		
Ni_2MnSn	NM	5.9433	185.2524	4.2997
	FM	6.0426	145.7315	4.7048
		5.92 [13]	168.5 [13]	2.9 [13]
		6.053 [23]	140 [24]	4.89 [25]
		6.068 [25]	138.4 [25]	
		6.06 [28]	146.38 [28]	
$Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$	NM	5.9712	216.0407	6.0765
	FM	6.0798	168.9919	5.3129

WIEN2k code [19], we determine total energy and electronic structure. Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (PBE-GGA) [20] is used to get the exchange correlation potential. Wave functions are expanded up to angular momentum $l_{\max} = 10$ inside the muffin-tin spheres. The $G_{\max}$ parameter was taken to be 12.0. Convergence parameter R_{MT}*K_{MAX} is set to 7.0. R_{MT} is the smallest MT radius and K_{MAX} is the magnitude of the largest K vector in plane wave expansion. Ni, Mn, Sb, and Sn atoms radii are set to 2.2, 2.0, 1.9 and 1.9 a.u. (atomic units), respectively. Total and partial densities of states are calculated by tetrahedral integration method [21]. The self-consistent calculations were considered to be convergent when the total energy was stable within 0.1 mRy. Mesh of 104 and 4 special Brillouin zone (BZ) k-points were used in the irreducible wedge of the BZ for the parent ternary and quaternary compounds, respectively. The cut-off energy was chosen to be -8 Ry. The full-Heusler alloys have cubic $L2_1$ (Cu_2MnAl-type) structure with the space group Fm-3m-225. The lattice contains four interpenetrating fcc sublattices at positions (0,0,0) for Mn, (1/4,1/4,1/4), (3/4,3/4,3/4) for Ni and (1/2,1/2,1/2) for Z (Z = Sb, Sn). In order to simulate $Ni_2MnSbSn$ quaternary alloy, a Ni_2MnSb original unit cell was extended to an eight-atoms supercell by substituting one Sb atom by one Sn atom. This corresponds to 0.5 doping concentration for both Sb and Sn atoms.

3. Results and discussion

3.1. Structural and elastic properties

Ni_2MnSb, Ni_2MnSn, and $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$ compounds structural properties are calculated. Total energy variation with volume was fitted to the Murnaghan equation of state [22] to obtain the equilibrium lattice constant and bulk modulus. Results are listed in Table I along with the available theoretical and experimental data. Good agreement is found

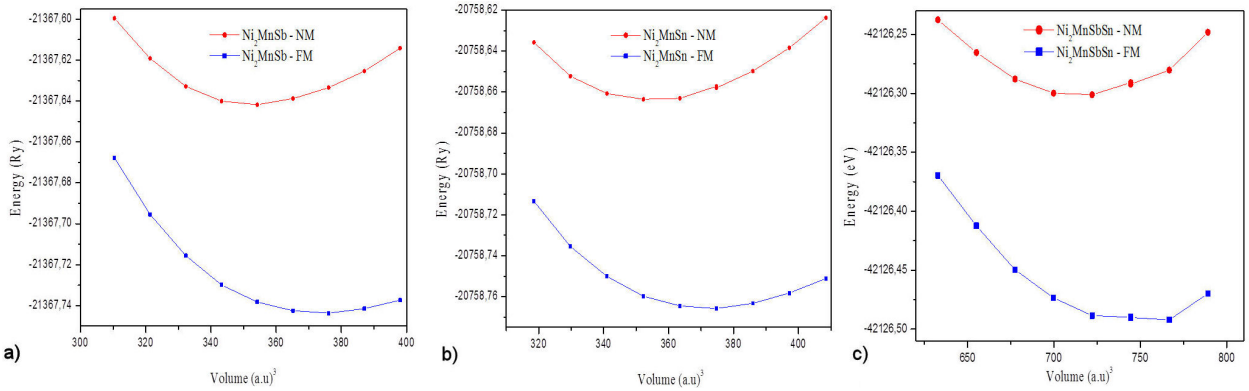


FIGURE 1. Variation of calculated total energy as a function of lattice constant for Ni_2MnSb, Ni_2MnSn, and $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$ compounds for both non-magnetic and ferromagnetic phases.

TABLE II. Elastic constants in (GPa), bulk modulus (GPa), C' and A for Ni_2MnSb, Ni_2MnSn, and $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$ compounds.

Compounds	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	C'	A
Ni_2MnSb	161.97	148.41	89.49	153.20	6.78	13.20
	143.7 [25]	137.7 [25]	74.924[25]		3.0 [25]	24.97[25]
Ni_2MnSn	168.76	140.23	78.32	150.00	14.26	5.49
	161.02[26]	128.5 [25]	87 [24]	145.31[26]	14.8 [25]	5.49 [25]
	158.1 [25]	137.46[26]	81.3 [25]	138.4 [25]	8 [24]	11 [24]
	158.12 [28]	128.41[28]	92.56 [26]			
			81.28 [28]			
$Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$	155.74	131.33	63.62	139.47	12.20	5.21

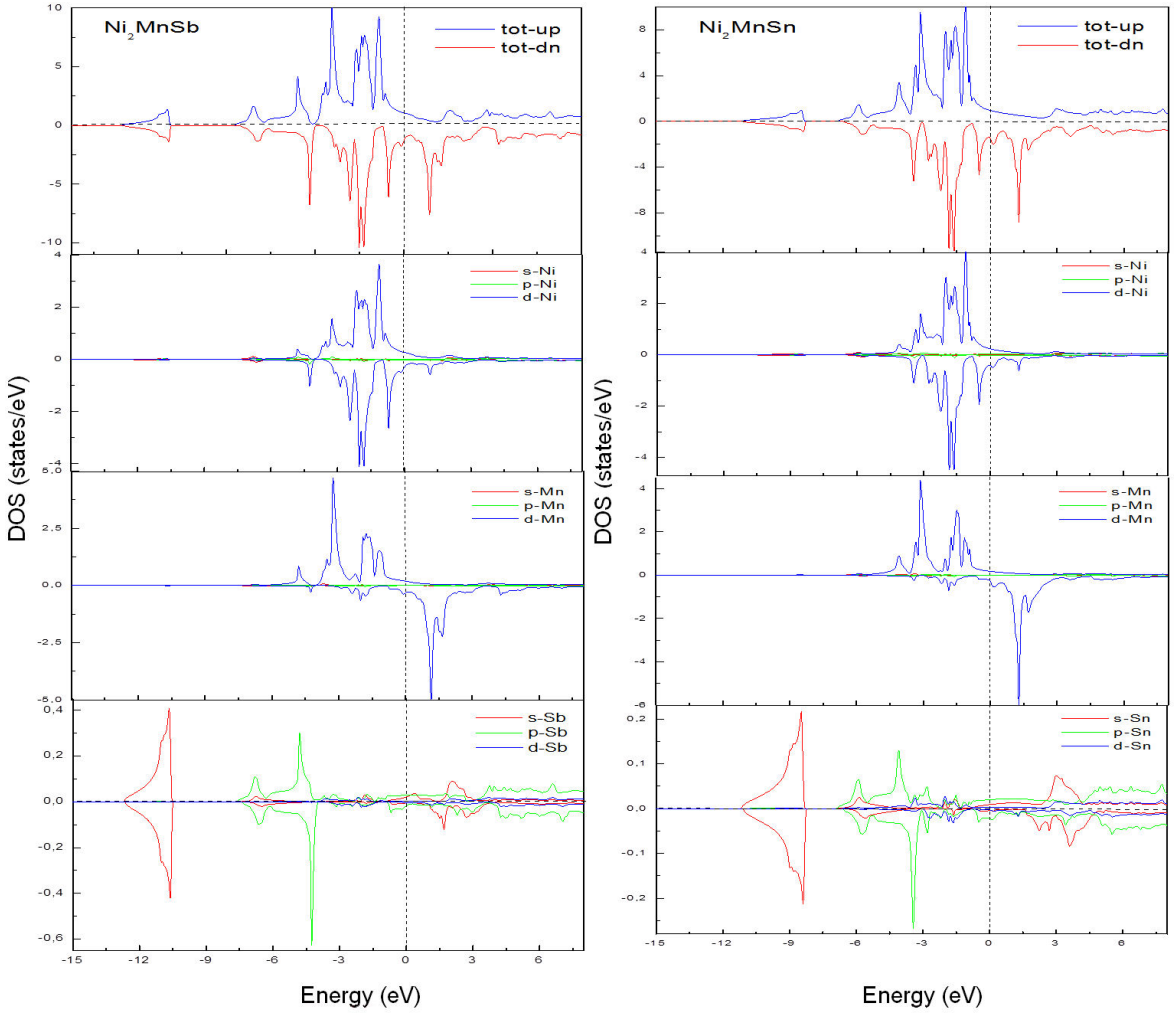


FIGURE 2. Spin-dependent total and partial density of states for Ni_2MnSb and Ni_2MnSn compounds.

theoretical and experimental data. Good agreement is found with the available data [13,23-28], with the exception of the quaternary alloy. Total energy under compression for all alloys is plotted in Fig. 1. The ferromagnetic state is found to be more stable than corresponding non-magnetic state for all materials presented.

To the best of our knowledge, there are no comparable studies about $Ni_2MnSbSn$ in the literature. So, we have estimated the lattice constant by utilizing the Vegard's law in Eq. (1),

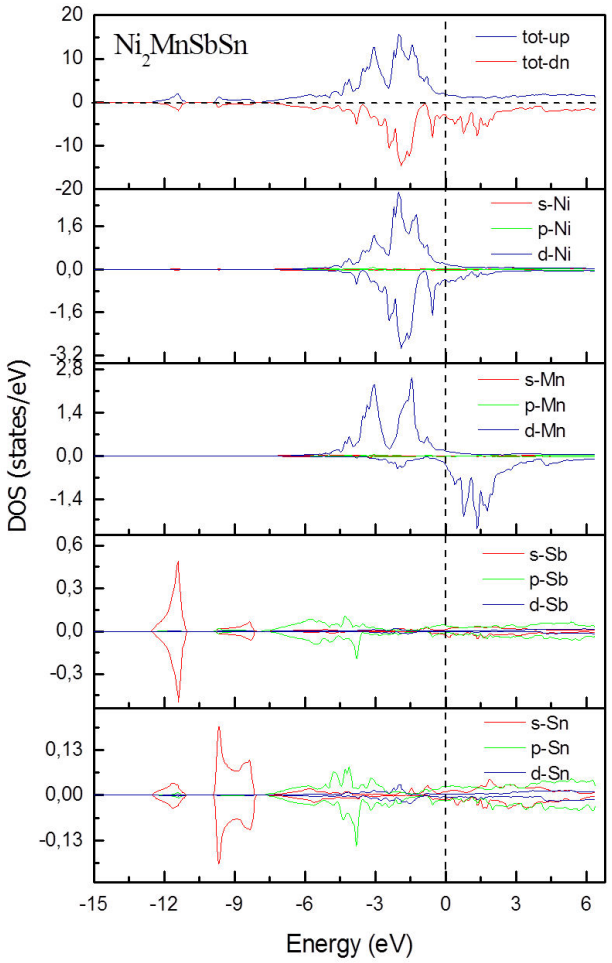


FIGURE 3. Spin-dependent total and partial density of states for $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$ compound.

$$\begin{aligned} Ni_2MnSb_{1-x}Sn_x : a(\text{Å}) &= 6.05 \times (1-x) + 6.04 \times x, \\ Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5} : a(\text{Å}) &= 6.05 \times 0.5 + 6.04 \times 0.5 \\ &= 6.04705. \end{aligned} \quad (1)$$

Elastic constants for all three materials are computed at room pressure using the Charpin method, developed and integrated in WIEN2k [29]. Stability criteria for cubic crystals requires [30]:

$$\begin{aligned} &C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \\ &C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{12} < B < C_{11}. \end{aligned} \quad (2)$$

The three independent cubic crystal elastic constants are given in Table II. Bulk modulus, calculated from of elastic constants $B = (1/2)(C_{11} + C_{12})$ theoretical values are listed in Table II; it has nearly the same value as the one obtained from energy minimization. C_{11}, C_{12}, and C_{44} agree quite well with available theoretical results for Ni_2MnSb and Ni_2MnSn. However, due to experimental difficulties in preparing martensite single crystals, only few reliable complete sets of low symmetry martensite phases in MSMAs elastic constants are reported.

Concerning the stability criteria, we note that Eq. (2) is satisfied by Ni_2MnSb, Ni_2MnSn, and $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$. Material stability is better described by two other parameters shown in Table II: Shear constant, defined as $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$ and elastic anisotropy ratio A, given by $A = C_{44}/C'$. The values of C' and A for all three studied compounds lie well within the limits observed in shape memory alloys MSMA [25,31-34]. No experimental or theoretical data for the elastic constants of the quaternary alloy $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$ are available in scientific literature; therefore, we expect our results to provide baseline data for future investigations.

3.2. Electronic and magnetic properties

In their stable magnetic structure, Heusler compounds Ni_2MnSb and Ni_2MnSn total and partial density of states calculations are shown in Fig. 2.

Overall, band shapes in all couple of compounds are similar. It is also seen that both majority and minority bands cross the Fermi level in almost all high symmetry directions; thus, confirming a metallic ferromagnetic character. Like most Heusler alloys containing Ni_2MnGa, a pseudo-gap is formed below Fermi level. As for Ni_2MnGa, we see a double peak structure very close to Fermi level (Fig. 2). According to Barman *et al.* [35], this double peak plays a crucial role in favoring martensitic transition. Moreover, we note that the (-4.5 eV; $+3$ eV) bands for Ni_2MnSb (Ni_2MnSn) in both majority and minority spin states are mainly due to d states hybridization of Mn and Ni atoms. The (-12 eV; -10.5 eV) bands are caused by Sb (Sn) atoms s states, while (-7.5 eV; -4.5 eV) bands are due to Sb (Sn) atoms p states.

Figure 3 shows calculated $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$ total and partial DOS. DOS shape has changed slightly from parent compounds. Peaks are very sharp. This quaternary alloy is metallic. Bands around -12 eV and -4 eV are due to Sn and Sb atoms s and p states. The energy range between -5 eV and $+2.5$ eV is governed by Ni and Mn atoms d states hybridization.

Calculated Heusler compounds Ni_2MnSb and Ni_2MnSn total and local magnetic moments are listed in Table III, together with available theoretical data [13,15,24,25,27,28].

In general, good agreement is found. In this work, calculated spin magnetic moment distribution shows that Ni_2MnSb and Ni_2MnSn are ferromagnetic with magnetic moment of Ni parallel to that of Mn, while a very small anti-aligned moment is observed for Sb and Sn atoms. Table III shows that the total magnetic moment, which includes the interstitial region contribution comes mainly from Mn atoms for both compounds (3.39 μB for both Ni_2MnSb and Ni_2MnSn). The robust Mn moment character results from the large exchange Mn $3d$ states splitting. It is important to notice that only one spin projection Mn $3d$ states (spin-up) are "strongly" occupied. The spin-down Mn $3d$ states main part lies above Fermi level. According to Şaşioğlu [36], who

TABLE III. Calculated total and local magnetic moments in (μB) for Ni_2MnSb, Ni_2MnSn, and $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$ compounds.

Compounds	M^{Tot}	M^{Ni}	M^{Mn}	M^{Sn}	M^{Sb}
Ni_2MnSb	3.96	0.15	3.39	———	-0.00469
	3.94 [15]	0.14 [15]	3.69 [15]		
	3.87 [13]				
	4.12 [25]				
Ni_2MnSn	4.06	0.24	3.39	-0.0116	———
	3.86 [13]	0.24 [24]	3.53 [24]	-0.03 [24]	
	4.08 [24]	0.21 [28]	3.61 [28]		
	4.20 [25]				
	4.05 [27]				
	4.18 [28]				
$Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$	4.5	0.39	3.56	-0.016	0.0078

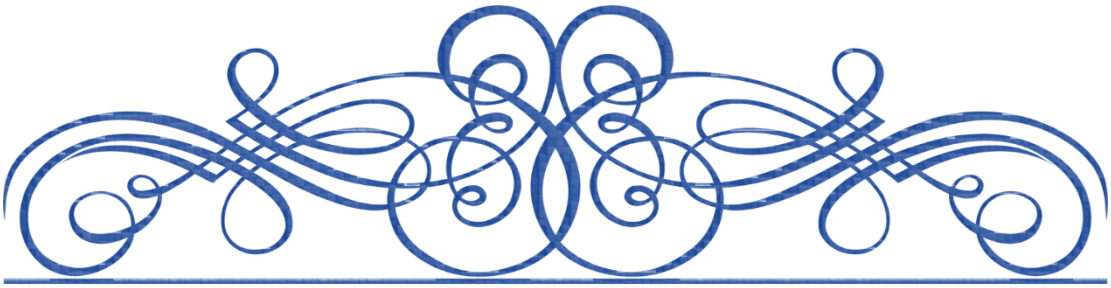
used Anderson $s-d$ mixing model [37], there is a variety of magnetic behavior in Mn-based Heusler alloys that can be interpreted in terms of competition between ferromagnetic RKKY-type exchange and antiferromagnetic superexchange. For $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$, the total spin magnetic moment is calculated by integration over the entire cell. We notice that the total moment has increased from its parent compounds. Even for Mn and Ni spin moments, we observe a slight increase.

4. Conclusion

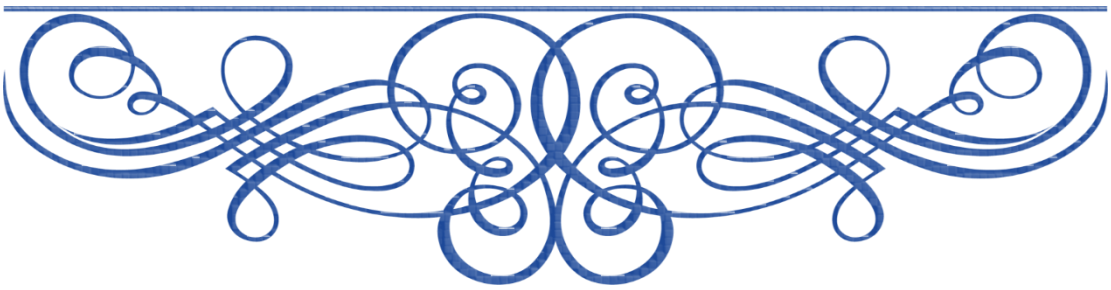
We investigated structural, elastic, electronic, and magnetic properties for Ni_2MnSb, Ni_2MnSn, and $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$ alloys using (FP-LAPW+lo) method within GGA. Our results showed good agreement with available data. Elastic constants are numerically estimated and good agreement is found with other calculations. We predict that quaternary alloy $Ni_2MnSb_{0.5}Sn_{0.5}$ is likely a candidate for martensitic transformation. Thus, it seems possible to obtain alloys exhibiting martensitic transformation and possibly magnetically controlled shape memory effect by alloying in a small amount of Sb or Sn. We hope that our work proves to be useful for future experiments on spintronic field measurements, and provide a guide for experimentalists working in this field.

1. P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, and M. S. Peak, *Phil. Mag. B.* **49** (1984) 295.
2. C. Biswas, R. Rawat, and S. R. Barman, *Appl. Phys. Lett*. **86** (2005) 202508.
3. A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko, *Appl. Phys. Lett*. **80** (2002) 1746.
4. M. E. Gruner, W. A. Adeagbo, A. T. Zayak, A. Hucht, S. Buschmann, and P. Entel, *Eur. Phys. J. Spec. Top*. **158** (2008) 193.
5. Q.-M. Hu, C.-M. Li, R. Yang, S. E. Kulkova, D. I. Bazhanov, B. Johansson, and L. Vitos, *Phys. Rev. B*. **79** (2009) 144112.
6. M. A. Uijttewal, T. Hickel, J. Neugebauer, M. E. Gruner, and P. Entel, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 035702.
7. V. D. Buchelnikov *et al., J. Phys. D: Appl. Phys*. **44** (2011) 064012.
8. S. Ghosh, L. Vitos, and B. Sanyal, *Physica B* **406** (2011) 2240.
9. P. J. Webster and R.M. Mankikar, *J. Magn. Magn. Mater.* **42** (1984) 300.
10. T. Kanomata, K. Chirakawa, and T. Kaneko, *J. Magn. Magn. Mater*. **65** (1987) 76.
11. I. Galanakis, *J. Phys. Condens. Matter*. **6** (2004) 3089.
12. F. Ahmadian and A. Boochani, *Physica B* **406** (2011) 2865.
13. M. Pugaczowa-Michalska, *Acta Phys. Pol. A*. **113** (2008) 629.
14. A. G. Gavriliuk, G. N. Stepanov, V. A. Sidorov, and S. M. Irkaev, *J. Appl. Phys*. **79** (1996) 2609.
15. E. Şaşioğlu, L.M. Sandratskii, and P. Bruno, *J. Magn. Magn. Mat*. **385** (2005) 290.
16. B. Benichou, H. Bouchenafa, Z. Nabi, and B. Bouabdallah, *Rev. Mex. Fis*. **65** (2019) 468.
17. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*. **136** (1964) 864.
18. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
19. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and L. D. Marks, *WIEN2k* (Techn. Universitaät Wien, Austria, 2018).
20. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*. **77** (1996) 3865.
21. J. Rath and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*. **11** (1975) 2109.

22. F. D. Murnaghan, *Proc. Natl, Acad Sci. USA*. **30** (1944) 5390.
23. P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements*, edited by H. P. J. Wijn (Springer, Heidelberg, 1988), Part 2, Vol. 19C, pp. 75-184.
24. A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, and R. M. Nieminen, *J. Phys. Condens. Matter*. **11** (1999) 2017.
25. S. Ağduk and G. Gökoğlu, *J. Alloys Compd.* **511** (2012) 9.
26. T. Roy, D. Pandey, and A. Chakrabarti, *Phys. Rev. B.* **93** (2016) 184102.
27. P. J. Webster, *Comtemp. Phys*. **10** (1969) 559.
28. B. Hamri, B. Abbar, A. Hamri, O. Baraka, A. Hallouche, and A. Zaoui, *Comput. Condens. Matter.* **3** (2015) 14.
29. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, and J. Luitz, User's guide. *WIEN2k Vienna University of Technology Austria* (2010).
30. G.V. Sin'ko, and N.A. Smirnov, *J. Phys. Condens. Matter*. **14** (2002) 6989.
31. K. Otsuka and X. Ren, *Prog. Mater. Sci.* **50** (2005) 511.
32. T. Černoch, M. Landa, P. Novák, P. Sedálk, and P. Šittner, *J. Alloys. Comp*. **378** (2004) 140.
33. S. M. Shapiro, G. Xu, G. Gu, J. Gardner, and R. W. Fonda, *Phys. Rev. B.* **73** (2006) 214114.
34. S. M. Shapiro, Guangyong Xu, B. L. Winn, D. L. Schlagel, T. Lograsso, and R. Erwin, *Phys. Rev. B.* **76** (2007) 054305.
35. S. R. Barman, S. Banik, and Aparna Chakrabati, *Phys. Rev. B.* **72** (2005) 184410.
36. E. Şaşioğlu, L. M. Sandratskii and P. Bruno, *Phys. Rev. B.* **77** (2008) 064417.
37. P. W. Anderson, *Phys. Rev*. **124** (1961) 41.



Résumé



Résumé

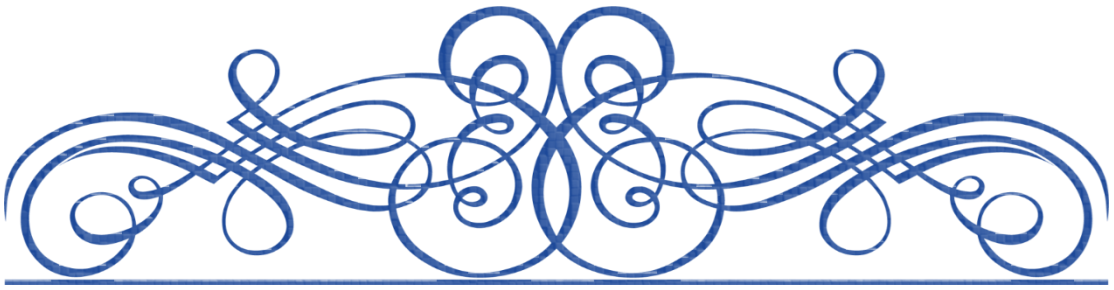
Dans ce travail, nous présentons une étude ab initio des propriétés structurales, mécaniques, électroniques, optiques et thermoélectriques de trois oxydes doubles pérovskites (PDs) de la forme $AA'BB'O_6$ telles que : 'BaSrMgTeO$_6$', 'BaSrMgWO$_6$' et 'BaSrCaWO$_6$'.

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code wien2k. Pour les potentiels d'échange et de corrélation, nous avons utilisé les approches du gradient généralisé (GGA-PBE) et la densité locale (LDA).

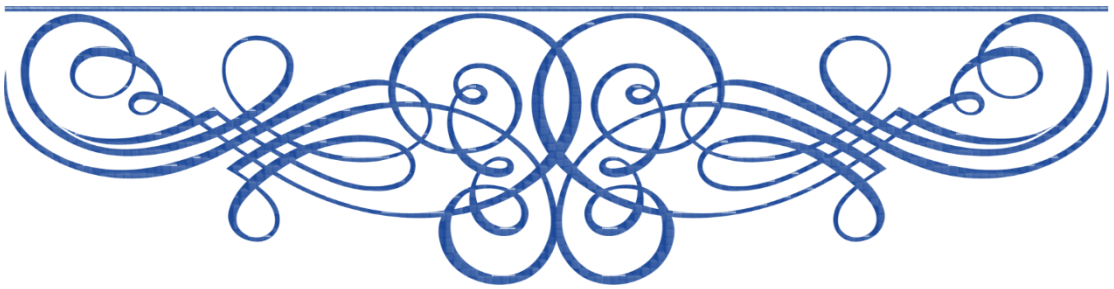
Les résultats obtenus montrent que les valeurs des paramètres de réseau fournies par l'approximation LDA sont plus proches des valeurs expérimentales que celles de GGA. Les constantes élastiques telles que (Cij (GPa)), bulk modulus (B), module de Young (E (GPa)), coefficient de Poisson (ϑ (GPa)), et le facteur d'anisotropy des trois composés étudiés satisfont le critère de stabilité mécanique. De plus, nous avons pu à travers ces paramètres mécaniques, savoir que les composés BaSrMgTeO$_6$, BaSrMgWO$_6$ sont fragiles et que le composé BaSrCaWO$_6$ est ductile.

En outre, nous remarquons que pour les trois composés, l'approche LDA décrit avec précision la structure de bande et les propriétés optiques. En effet, le coefficient d'absorption élevé obtenu, en particulier dans la région ultraviolet, augmente le potentiel d'utilisation de ces pérovskites dans les applications optoélectroniques. Les paramètres thermoélectriques sont calculés en termes de coefficient Seebeck (S), de conductivité thermique et électrique sans oublier le facteur de mérite (ZT). Des résultats intéressants ont été obtenus concernant les propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques de ces PDs prouvant leur future efficacité dans les applications de transport, d'optoélectronique et des cellules solaires.

Mots-clés : Oxydes double pérovskite ; Propriétés optoélectroniques; Propriétés de transport.



Abstract



Abstract

In this work, we present a theoretical study of the structural, mechanical, electronic, optical and thermoelectric properties of double perovskites oxides of the form $AA'BB'O_6$ such as $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ and $BaSrCaWO_6$. The calculations were performed using the full potential linear augmented plane wave method (FP-LAPW) within the framework of the density functional theory (DFT) as implemented in the wien2k code. For the exchange-correlation potentials, we have used the generalized gradient approach (GGA-PBE) and the local density approach (LDA).

The results obtained show that the values of the lattice parameters provided by the LDA approximation are closest to the experimental values than the GGA ones. The elastic constants such a**s** (*Cij* (GPa)), calculated bulk modulus (*B*), Young's modulus (*E* (GPa)), Poisson's ratio (ϑ (GPa)), and anisotropy parameter of all three studied compounds satisfy the mechanical stability criterion. Moreover, we could through these mechanical parameters, know that the $BaSrMgTeO_6$, $BaSrMgWO_6$ compounds are fragile and $BaSrCaWO_6$ compound is ductile.

Concerning the electronic properties, our results indicate that all these compounds have a semiconductor behavior, good parameter (condition) for the optical applications. Indeed the obtained high absorption coefficient, especially in the ultraviolet region increases the potential for using these perovskites in optoelectronic applications. The thermoelectric parameters are calculated in terms of Seebeck coefficient (*S*), thermal and electrical conductivity without forgetting the figure of merit (*ZT*). Interesting results found concerning the electronic, optical, the thermoelectric parameters of the studied materials prove their future efficiency in transport applications, optoeletronic, solar cells and thermoelectricity.

Keywords: Double perovskite oxides; Optoelectronic properties; Transport parameters.

ملخص

ملخص

في هذا العمل، نقدم دراسة نظرية للخواص البنيوية، الميكانيكية، الإلكترونية، البصرية و الكهروحرارية لأكاسيد البيروفسكايت المزدوجة ذات الصيغة $AA'BB'O_6$ مثل $BaSrMgTeO_6$ و $BaSrMgWO_6$ و $BaSrCaWO_6$ و التي يتم تنفيذها بالاعتماد على مبادئ الحساب الأولي.

تم إجراء الحسابات باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار النظرية الدالية للكثافة (DFT) المنفذة في حزمة WIEN2k. بالنسبة لكمونات الارتباط و التبادل، استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) وتقريب كثافة الموضع (LDA).

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن قيم الثوابت الشبكية التي يوفرها تقريب LDA هي الأقرب إلى القيم التجريبية من قيم GGA. الثوابت المرنة مثل (Cij (GPa)، تمكننا من حساب معامل الإنضغاطية (B)، معامل يونغ ((E (GPa)، معامل بواسون ((ν (GPa)) وبارامتر تباين الخواص A للمركبات الثلاثة المدروسة يستوفي معيار الثبات الميكانيكي. علاوة على ذلك، يمكننا من خلال هذه المعلمات الميكانيكية، أن نعرف أن المركبان $BaSrMgTeO_6$، $BaSrMgWO_6$ هشان والمركب $BaSrCaWO_6$ قابل للطي.

بالنسبة للخصائص الإلكترونية، تشير نتائجنا إلى أن كل هذه المركبات لها سلوك أشباه الموصلات. في الواقع إن معامل الامتصاص العالي الذي تم الحصول عليه، وخاصة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية يزيد من إمكانية استخدام هذه البيروفسكايت في التطبيقات الإلكتروضوئية. تم حساب الثوابت الكهروحرارية من حيث معامل سيبيك (S) والتوصيل الحراري والكهربائي دون إغفال معامل الجدارة (ZT). تم الحصول على نتائج مثيرة للاهتمام فيما يتعلق بالبارامترات الإلكترونية والبصرية والكهروحرارية الخاصة بهم تثبت فعاليتها المستقبلية في تطبيقات النقل، الإلكترونيات الضوئية، الخلايا الشمسية والكهرباء الحرارية.

الكلمات المفتاحية: أكاسيد البيروفسكايت المزدوجة ؛ خصائص الكترونية ضوئية ؛ بارامترات النقل.