

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



كلية علوم المادة
Faculté des Sciences de la Matière
قسم الفيزياء
Département de Physique

THESE

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Filière : Physique

Spécialité : **Génie des Matériaux**

Présenté par

Madame RACHEDI Amel

Thème

Etude de premier principe des propriétés magnétiques, optoélectroniques et thermodynamiques des doubles pérovskites Ba_2XWO_6 ($X : Ni, Co, Mn$)

Soutenue publiquement le 21/01/2021

Devant le jury :

| | | | |
|--------------------|-----------------------|-------|--------------------------|
| Président | N. Hadj Zoubir | Prof. | Université de Tiaret |
| Examineur | D. Turki | Prof. | Université de Tiaret |
| Examineur | R. Riane | Prof. | Université de Tiaret |
| Examineur | F. Besahraoui | M.C.A | Université de Tissemsilt |
| Examineur | H. Abbassa | M.C.A | Université de Mostaganem |
| Directeur de thèse | R. Baghdad | Prof. | Université de Tiaret |

Année Universitaire : 2020/2021

أحمد الله وأشكره وأثني عليه.. كافل أرزاق الخلائق الأمم
جل شأنه مالنا رب سواه .. موجد المخلوق كله من عدم

إلى والدي العزيز صاحب السيرة العطرة، والفكر المُستنير؛ فلقد كان له
الفضل الأوّل في بلوغي التعليم العالي، رحمه الله ونسأل الله لنا وله العلاء من
الجنة....

أمي الغالية...إلى من وضعتني على طريق الحياة، وجعلتني رابطة الجأش،
وراعتني حتى صرت كبيرة ، اطال الله في عمرها.....

إلى زوجي العزيز وعائلتي الجديدة....

إلى إخوتي الاعزاء العربي؛ شميناز و اسامة من كان لهم بالغ الأثر في
تذليل الكثير من العقبات والصعاب....

واشدي امال

Remerciements

Je tiens à remercier vivement le Professeur **Rachid BAGHDAD** pour avoir accepté de diriger mon travail de doctorat, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de mon doctorat.

Je remercie très sincèrement le Professeur **N. Hadj Zoubir**, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma thèse de doctorat.

Mes vifs remerciements vont à mes Professeurs **Turki Djamel** et **Riane Rabah** pour m'avoir fait l'honneur d'accepté d'examiner mon travail.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés au Docteur **Fatiha Besahraoui** maître conférencier à l'université de Tissemsilt, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Que le Docteur **Hamza Abbassa**, maître conférencier à l'université de Mostaganem, trouve ici mes sincères remerciements d'avoir accepté d'être membre du jury de ma soutenance de doctorat.

Mes sincères remerciements vont à mes Professeurs **H. Belarbi** directeur du laboratoire « synthèse et catalyse » et **A. Bouaza** directeur du laboratoire « Génie Physique » pour m'avoir aidé à bien mener ce travail.

Je tiens à remercier Messieurs **A. Nacef** et **A. Labdelli**, pour leur aide dans certains calculs durant ce travail.

Je remercie également tous mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de mon travail.

Table des matières

| | |
|------------------------------------|------------|
| Remerciements | i |
| Table des matières | ii |
| Liste des tableaux | vi |
| Liste des figures | vii |
| Introduction générale | 1 |
| Références | 5 |

Chapitre I: Méthodes et concepts

| | |
|--|----|
| I.1 Introduction..... | 9 |
| I.2 Equation de Schrödinger | 9 |
| I. 3 Approximation fondamentales | 10 |
| I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer | 10 |
| I.3.2Approximation de Hartree-Fok..... | 11 |
| I-4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... | 13 |
| I.4.1 Approximation THOMAS-FERMI (1928)..... | 13 |
| I.4.2Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn | 13 |
| I.4.2.1 Théorème 1 | 13 |
| 4.2.2.2 Théorème 2 | 14 |
| I.4.3Approche de Kohn-Sham (1965)..... | 15 |
| I.4.3.1Résolution numérique des équations de Kohn-Sham | 17 |
| I.5 Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation | 18 |
| I.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA)..... | 19 |
| I.5.2Approximation du Gradient Généralisé (GGA) | 20 |
| I.5.3 L'approximation DFT + U | 20 |
| I.5.4 La méthode mBJ (modified Becke-Johnson) | 22 |
| I.6.La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW | 23 |
| I.6.1 Introduction | 23 |
| I.6.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)..... | 23 |

| | |
|--|----|
| I.6.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) | 24 |
| I.6.2.2.Principe de la méthode FP-LAPW | 26 |
| I.6.2.3 Le rôle des énergies de linéarisation E_l | 27 |
| I.6.2.4 Le développement en orbitales locales | 28 |
| I.6.3. La méthode LAPW+LO | 29 |
| I.6.4. La méthode APW+lo | 29 |
| I.6.5. Le concept de la méthode FP-LAPW | 30 |
| I.6.6 Le code WIEN2k | 31 |
| I.6.6.a Initialisation | 33 |
| I.6.6.b- Calcul auto-cohérent..... | 33 |
| I.6.6.c- Détermination des propriétés | 34 |
| Références | 35 |

Chapitre .II : Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

| | |
|--|----|
| II- 1 Présentation générale de la pérovskite | 38 |
| II- 1.1 Critère de stabilité de la pérovskite simple (Facteur de tolérance) | 41 |
| II.1.2- Ionicité des liaisons | 43 |
| II.1.3- Rapport V_A/V_B | 43 |
| II.2. De pérovskite simple à double pérovskite..... | 45 |
| II.2.1.L'ordre dans les composés pérovskites doubles $A_2BB'O_6$ | 47 |
| II.2.2.Influence mutuelle entre structure et états d'oxydation des cations | 47 |
| II.2. 3.Composés ordonnés type NaCl | 49 |
| II.2.4. Stabilité de la structure de la double pérovskite..... | 50 |
| II.2. 5. Ionicité des liaisons cations-anions | 50 |
| II.2. 6.Effets de la température et de la pression sur la phase pérovskite $A_2BB'O_6$ | 51 |
| II.3.Propriétés électroniques des doubles pérovskites | 51 |
| II.4.Propriétés magnétique des doubles pérovskites | 53 |
| II.4.1.Moment magnétique..... | 53 |
| II.4.1.1.Différentes formes de magnétisme..... | 53 |
| a-Le ferromagnétisme | 54 |

| | |
|---|----|
| b-L'antiferromagnétisme | 54 |
| c-Ferrimagnétisme | 55 |
| II.5- Domaines d'application des pérovskites..... | 56 |
| Référence | 57 |

Chapitre III

Partie 1 : Propriétés magnétiques, optoélectroniques et thermodynamiques de la double pérovskite Ba₂NiWO₆ dans sa phase antiferromagnétique stable

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction | 61 |
| III. 2. Méthodologie de calculs | 62 |
| III. 3. Résultats et discussions | 62 |
| III. 3.1. Propriétés structurales | 62 |
| III. 3.2. Propriétés magnétiques | 65 |
| III. 3.3. Propriétés électroniques | 66 |
| III. 3.3.1. Structure de bande | 66 |
| III. 3.3.2. Densité d'état | 68 |
| III. 3.3.3. Densité de charge, et distribution de spin | 70 |
| III. 3.4. Propriétés Optiques | 70 |
| III. 3.5. Propriétés thermodynamiques | 74 |
| III.3.6. Conclusion | 82 |
| Références | 83 |

Partie 2 : Étude des propriétés optoélectroniques, magnétiques et thermodynamiques des trois composés Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction | 86 |
| III.2. Détails de calcul..... | 86 |
| III. 3. Résultats et discussions | 87 |
| III. 3.1. Propriétés structurales | 87 |

| | |
|---|------------|
| III .3.2 Propriétés électroniques | 91 |
| III .3.2.1 Structures de bandes d'énergie | 91 |
| III .3.2.2 Densité d'états électroniques | 95 |
| III.3.3- La densité de charge | 97 |
| III .3.4 Les Propriétés Magnétiques | 97 |
| III .3.4 Les propriétés optiques | 98 |
| III .3.4.1 la fonction diélectrique | 99 |
| III .3.4.2 L'indice de réfraction | 102 |
| III .3.5 Propriétés thermodynamiques | 104 |
| III .3.5.1 l'effet de pression et la température au volume | 104 |
| III .3.5.2 Module de compressibilité (BS) | 105 |
| III .3.5.3 La Capacité Calorifique à volume constante (CV) et a pression constante Cp | 106 |
| III .3.5 .4- L'entropie (S) | 107 |
| Conclusion | 109 |
| Références | 110 |
| Conclusion générale..... | 112 |

| | |
|---|------------|
| Tableau II-1 : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance. | 42 |
| Tableau II.2 : Résumé des arrangements de cations trouvés dans différents composés $A_2BB'O_6$, (avec ΔZB égale la différence entre les états d'oxydation des cations B et B') | 48 |
| Tableau.III.3 : Paramètres optimisés utilisant l'approche GGA pour Ba_2NiWO_6 en comparaison avec d'autres travaux. | 64 |
| Tableau III.4 : Energie de gap calculé en utilisant l'approximation mBJ-GGA . Les résultats sont comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles. | 68 |
| Tableau III.5 : Les valeurs des RMT et les coordonnées de l'oxygène pour chaque élément utilisé pendant nos calculs | 86 |
| Tableau III.6 : Les énergies de l'état fondamental (E_0) pour différentes phases magnétique.. | 88 |
| Tableau III.7 : Paramètres structurelles obtenus après l'optimisation correspondant à chaque configuration magnétiques | 89 |
| Tableau III.8 : Energies des bandes interdites indirects en eV, suivant les points de haute symétrie | 93 |
| Tableau III.9 : Moments Magnétiques Totaux, Partiels et Interstitiels de Ba_2XWO_6 (X=Ni ,Co,Mn) Les valeurs sont reportées avec la précision du code Wien2K..... | 98 |
| Tableau III.10 : La fonction diélectrique statique $\epsilon_1 (0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$; calculés pour Ba_2NiWO_6 , Ba_2CoWO_6 et Ba_2MnWO_6 | 100 |

Liste des figures

Chapitre I

| | |
|--|-----------|
| Figure I.1: Schéma décrivant le processus itératif (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham | 18 |
| Figure I.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle | 24 |
| Figure I.3 : Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur. | 29 |
| Figure I.4 : Structure de l'organigramme du code Wien2k..... | 32 |

Chapitre II

| | |
|--|-----------|
| Figure II.1 : La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3) + cristal. | 38 |
| Figure II.2 : Structure d'une pérovskite idéale cubique ABO_3 vue de deux façons différentes : Site A en origine (0,0,0) ; (b) Site B en origine (0,0,0) ; (c) Coordinance 12 du site A | 39 |
| Figure II.3 : Structure d'une pérovskite complexe (double pérovskite) | 40 |
| Figure II.4 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre. | 41 |
| Figure II.5 : Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure pérovskite simple a) Maille d'une pérovskite simple b) Milieu de la maille cubique c) Face de la maille cubique | 41 |
| Figure II.6: Les 15 groupes d'espace possibles pour une structure pérovskite simple | 44 |
| Figure II.7 : Rotation des octaèdres dans une pérovskite. | 44 |
| Figure II.8: Représentation structurale d'une pérovskite double $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ | 45 |
| Figure II.9: Les 12 groupes d'espace de symétrie possibles pour une structure pérovskite double ordonnée en site B..... | 49 |
| Figure.II.10 : Différents états magnétiques : Ferromagnétisme, Antiferromagnétisme, Ferrimagnétisme et Paramagnétisme. | 54 |
| Figure II.11 : Les configurations antiferromagnétiques (AFM) communes dans les pérovskites $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$: type I, (b) type II et (c) type III. | 55 |

Chapitre III

Partie 1

| | |
|--|-----------|
| Figure III.1: Structure cubique ($Fm\bar{3}m$) de la double perovskite Ba_2NiWO_6 | 63 |
| Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de Ba_2NiWO_6..... | 65 |

| | |
|---|-----------|
| Figure III.3 : Structure de bande de Ba_2NiWO_6 utilisant des approximations GAA et mBJ-GGA..... | 67 |
| Figure III.4 : Calcul de la densité partielle et totale des états de Ba_2NiWO_6 à l'aide de l'approximation mBJ+GGA | 69 |
| Figure III.5 : Distribution de densité de charge (a), distribution de densité de spin (b), calculée à l'aide de la correction mBJ sur le plan (110)..... | 71 |
| Figure III.6 :(a-b) Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique, (c) indice de réfraction, (d) coefficient d'extinction, (e) réflectivité, (f) coefficient d'absorption, (g) fonction de perte d'énergie et (h) conductivité optique de Ba_2NiWO_6..... | 72 |
| Figure III.7 : Variation du volume unitaire de la cellule (a) et du module de compressibilité (b) par rapport à la température à différentes pressions | 77 |
| Figure III.8 : Variation de la température de Debye par rapport à la température à diverses pressions..... | 77 |
| Figure III.9 : Variation du coefficient de dilatation par rapport à la température à diverses pressions | 78 |
| Figure III.10 : Variation de C_V et C_P par rapport à la température à différentes pressions..... | 79 |
| Figure III.11 : Variation de l'entropie par rapport à la température à diverses pressions..... | 80 |

Partie 2

| | |
|---|------------|
| Figure III.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de (a) Ba_2NiWO_6, (b) Ba_2CoWO_6 et (c) Ba_2MnWO_6 | 90 |
| Figure III.2 : La première zone de Brillouin et les types de k-vecteurs du groupe spatial $Fm\bar{3}m$ | 92 |
| Figure III.3 : Structure de bandes du Ba_2NiWO_6, Ba_2CoWO_6 et Ba_2MnWO_6 obtenue par la méthode GGA et la TB-mBJ-GGA..... | 94 |
| Figure III.4 : Densité d'état total et partielle des composés Ba_2NiWO_6, Ba_2CoWO_6 et Ba_2MnWO_6 calculée par l'approximation TB- mBJ-GGA..... | 96 |
| Figure III.5 : Densité de charge dans le plan (100) de (a) Ba_2CoWO_6 et (b) Ba_2MnWO_6 en utilisant mBJ-GGA. | 97 |
| figure III.6 : Fonction diélectrique de Ba_2NiWO_6, Ba_2CoWO_6 et Ba_2MnWO_6: (a) La partie réelle ϵ_1 (ω) et (b) la partie imaginaire ϵ_2 (ω)..... | 101 |

| | |
|--|------------|
| Figure III.7 : Variation d'indice de réfraction (a) , le coédiction de distinction (b) et fonction de perte d'énergie (c) en fonction du l'énergie du photon (eV) pour les composés doubles pérovskites Ba_2NiWO_6, Ba_2CoWO_6 et Ba_2MnWO_6 | 103 |
| Figure III.8 : Variation du volume unitaire de la cellule Ba_2NiWO_6 (a) ,Ba_2CWO_6 (b) et Ba_2MnWO_6 (c) par rapport à la température à différentes pressions | 104 |
| Figure III.9 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température Pour Ba_2NiWO_6 , Ba_2CoWO_6 et Ba_2MnWO_6 | 105 |
| Figure III.10 : Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température pour Ba_2NiWO_6 (a), Ba_2CoWO_6 (b) et Ba_2MnWO_6 (c). | 106 |
| Figure III.11 : Variation de la dilatation thermique en fonction de la température et de la pression pour Ba_2NiWO_6 (a), Ba_2CoWO_6 (b) et Ba_2MnWO_6 (c). | 107 |
| Figure III.12 : Variation de l'entropie S en fonction de la température pour (a) Ba_2NiWO_6, (b) Ba_2CoWO_6 et (c) Ba_2MnWO_6. | 108 |

INTRODUCTION

”تنوعت أجناس الأعمال ، لتنوع واردات الأحوال“

« Les œuvres se différencient selon la diversité des états qui se présentent »

”الحكم العطنانية“

ابن عطاء الله السكندري

Introduction Général

La science des matériaux a pour objectif d'établir les relations existantes entre la composition et l'organisation atomique ou moléculaire, la microstructure et les propriétés macroscopiques des matériaux. Cette science est complétée par le génie des matériaux qui s'occupe des procédés de fabrication, de transformation et de mise en forme.

La science des matériaux a un caractère général et une approche multidisciplinaire qui fait appel aux connaissances du chimiste et du physicien du côté des sciences de base, et à celles de l'ingénieur (mécanicien, électricien, du génie civil) du côté des applications et des procédés de fabrication.

La science des matériaux émerge comme un ensemble cohérent. Elle est couplée au génie des matériaux qui a pour objectif la réalisation de matériaux aux propriétés déterminées.

La science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.). Elle se focalise sur l'étude des principales caractéristiques des matériaux, ainsi que leurs propriétés mécaniques chimiques, électriques, thermiques, optiques et magnétiques.

En effet, la science des matériaux permet d'étudier les matériaux adaptés à chaque nouvelle application. Selon leurs utilisations, on pourra distinguer deux grandes catégories de matériaux : Les matériaux de structure, qu'on utilise essentiellement pour leurs capacités à soutenir des sollicitations mécaniques et thermiques. Et les matériaux fonctionnels, qu'on utilise pour leurs propriétés physiques, telles que : conductivité ou semi-conductivité électrique, magnétisme, propriétés optiques.

Certains matériaux se trouvent à la frontière entre les applications mécaniques et physiques, comme par exemple les matériaux piézo-électriques qui délivrent un effort lorsqu'on les soumet à une différence de potentiel électrique. Cependant, même en se restreignant aux matériaux de structure, le nombre de matériaux existant reste considérable

Les matériaux multifonctionnels sont des matériaux dont les propriétés physiques varient en fonction d'un stimulus externe, leur permettant ainsi de jouer un rôle actif dans divers systèmes ^[1].

La physique du solide a connu au cours des dernières décennies un essor impressionnant de par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus précises et permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides.

La recherche de nouvelles des matériaux et l'amélioration de leur domaine d'application constitue un grand défi pour la communauté scientifique. En particulier, les matériaux qui ont des propriétés magnétiques spécifiques sont très importants pour construire une nouvelle génération de composants de haute technologie appelés « spintroniques » ^[2].

Introduction Général

Les théoriciens de la mécanique quantique se sont rendus compte, cependant qu'il était mathématiquement peu pratique de travailler avec les expressions de l'énergie potentielle totale de toute les particules qui se trouvent à l'intérieur du solide.

Les méthodes de simulation numérique constituent un moyen d'accès à la compréhension des systèmes physiques de manière simple, facile, rapide et très efficace. De plus, ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Notamment, les simulations quantiques de premiers principes « *ab initio* » Elles sont toutes basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT ». La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*full-potential linearized augmented plane wave* « *FP-LAPW* ») est l'une des méthodes les plus performantes et très précises pour des calculs de la structure électronique de la matière condensée dans un état fondamental, de transition ou dans un état excité.

Au cours de ces dernières années, les matériaux pérovskites ont acquis un énorme intérêt et sont devenus l'un des sujets les plus motivants dans le domaine de la recherche scientifique en raison des propriétés physiques et électriques extraordinaires qui caractérisent cette famille de composés. Les matériaux pérovskites de la forme ABO_3 ont été intensivement étudiés à cause de leurs nombreuses applications technologiques. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été rapportées dans la littérature concernant les propriétés physiques recherchées pour des applications technologiques ciblées comme la ferroélectricité, l'antiferromagnétisme, la semi-conductivité et les propriétés optiques. Ils sont considérés comme des capteurs et des catalyseurs [3], supraconducteurs [4,5], multiferroïques [6], magnétorésistance colossale [7, 8], ferromagnétiques et demi-métallique [9-12], Pile à combustible à céramique [13], métaux de transition et isolants, piézoélectricité/ferroélectricité [14-18], diélectriques [19], semiconducteurs [20] et autres propriétés [21, 22]. La structure cubique idéale de la forme ABO_3 est adoptée par la plupart des pérovskites-oxydes où le cation "A" est divalent et le cation "B" est tétravalent [23]. Le cation A se trouve au centre de la maille en coordinence 12 et les cations B sur les sommets. Les structures-types de ces matériaux peuvent être : cubiques, orthorhombiques, hexagonales ou rhomboédriques. C'est un facteur important qui enrichie d'avantage leurs propriétés physiques [24]. Dans les pérovskites complexes, deux cations (ou plus) des différentes valences sont situées dans les positions cristallographiques équivalentes [25]. Parmi les pérovskites oxydes complexes sous la forme $A_2B'B''O_6$, où B' et B'' sont les cations des différentes valences. Un aspect considérable des oxydes de pérovskite est la grande diversité des propriétés, telles que la ferroélectricité, la piézoélectricité, les propriétés magnétiques, catalytiques et même la supraconductivité [26].

Introduction Général

Ceci est principalement dû à la multiplicité des structures et des produits chimiques de composition. En plus, de ces propriétés bien connues, plusieurs oxydes de pérovskite présentent une conductivité ionique, électronique et ionique mixte élevée qui sont requises pour des applications telles que les piles à combustible à oxyde solide et les membranes à perméabilité sélective [27, 28]. Les pérovskites de baryum ont révélé une variété de structures magnétiques, telles que des antiferromagnétiques dans Ba_2CoWO_6 et Ba_2NiWO_6 [29,30], ferrimagnétiques dans $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$ [31, 32], $\text{Ba}^2\text{FeMoO}_6$ [33] et $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ [34] et un arrangement en spirale de spin a été trouvé dans $\text{Ba}_2\text{CoReO}_6$ [35]. De plus, les doubles pérovskites $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$ [36], $\text{Sr}_2\text{FeRuO}_6$, BaLaNiBiO_6 et $\text{Ba}_2\text{LnNbO}_6$ [37-39], ont été suggérées comme présentant un comportement semblable à celui du verre tourné à basse température.

La famille des pérovskites de manganèse, a été le sujet d'intenses recherches au cours des deux dernières décennies. Si les raisons d'un tel engouement sont multiples, la cause principale est la découverte dans ces systèmes en 1994 par Jin de la magnétorésistance colossale, dont l'application technologique est envisagée dans le domaine du stockage de l'information (mémoires magnétiques et têtes de lectures) ou de l'élaboration de composants électriques (coupe -circuits réversibles en température), et dont la compréhension reste un défi pour la recherche fondamentale [40]. L'oxyde Ba_2MnWO_6 de structure idéale cubique, comprend deux métaux de transition exotiques ; le Tungstène bivalent (W^{+6}) aura dans le cristal une sous-couche (d) vide ($5d^0$), et le manganèse hexavalent (Mn^{+2}) gardera sa sous-couche (d) à moitié remplie ($3d^5$). D'après les synthèses citées en littérature [41-47], ce matériau et ses semblables les plus proches sont estimés candidats à des propriétés intéressantes, mais par contre ils sont moins théoriquement étudiés. et aussi le Ba_2NiWO_6 de structure cubique et de groupe spatial $\text{Fm}3\text{m}$ [48] et qui est aussi un composant céramique pour capteurs de température, par exemple dans puits de pétrole [49]. Cette céramique a été produite par un procédé d'une réaction d'un état solide et frittage dans différentes conditions de frittage [50].

La compréhension des propriétés de ces composés et des matériaux associés au niveau atomistique peut aider à améliorer la performance de leurs applications. Malgré les progrès récents dans la compréhension, la physique des doubles pérovskites est toujours en débat ouverte sur la modélisation théorique adéquate. En particulier, les détails de l'interaction entre les degrés de liberté structurale, électronique et magnétique dans les doubles pérovskites ne sont pas encore bien compris.

L'objectif principal du travail de recherche mené au cours de cette thèse est l'étude des propriétés structurales, optoélectronique, magnétiques et thermodynamique des pérovskites double Ba_2XWO_6 ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Co}$ et Mn) À notre connaissance, il y a eu peu d'études *ab initio* de ces

Introduction Général

composé de plus ses applications sont intéressantes, c'est la raison pour laquelle nous l' avons choisi. Pour cela nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ^[51]. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA) ^[52] et le potentiel d'échange modifié mBJ ^[53]. Les propriétés thermodynamiques ont été explorées dans la gamme de température 0 – 1800 K en utilisant le modèle quai-harmonique de Debye moyennant le programme Gibbs ^[54]. Après cette présente introduction générale qui essaye de situer notre travail de recherche dans son contexte global, le reste de ce manuscrit de thèse est organisé comme suit :

- Le premier chapitre expose les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail, notamment les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastique, thermodynamiques et optiques des double pérovskites.
 - Le deuxième chapitre présente des généralités sur les matériaux pérovskites, double pérovskites et leurs propriétés ainsi que leur domaine d'application.
 - Le troisième chapitre présente les résultats obtenus de l'étude des différentes propriétés des double pérovskites Ba_2XWO_6 ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Co}$ et Mn).
- Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel des résultats et les perspectives envisagées.

Introduction Général

Références :

- [1] AMISI Safari, thèse de doctorat « *Étude ab-initio d'oxydes anti ferroélectriques de structure pérovskite* », université de liège, Faculté des Sciences, (2013).
- [2] Bader, S.D., Parkin, S.S.P.: Spintronics. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 1, 71–88 (2010).
- [3] T. Giang Ho, T. Duy Ha, Q. Ngan Pham, H. Thai Giang, T. Anh Thu Do, N. Toan Nguyen, Nanosized perovskite oxide NdFeO_3 as material for a carbon-monoxide catalytic gas sensor, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 2, 15012–4 (2011).
- [4] T. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava, Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi_3 , *Nature.* 411, 54–56 (2001).
- [5] K.D. Nelson, Z.Q. Mao, Y. Maeno, Y. Liu, Odd-Parity Superconductivity in Sr_2RuO_4 , *Science* (80) 306, 1151–1154 (2004).
- [6] M. Shang, C. Zhang, T. Zhang, L. Yuan, L. Ge, H. Yuan, S. Feng, The multiferroic perovskite YFeO_3 , *Appl. Phys. Lett.* 102, 62903 (2013).
- [7] Y. Ueda, T. Nakajima, The A-site ordered manganese perovskite and its colossal magneto resistance, *Prog. Solid State Chem.* 35, 397–406 (2007).
- [8] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, Room-temperature magneto resistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure, *Nature.* 395, 677–680 (1998).
- [9] R. Terki, H. Feraoun, G. Bertrand, H. Aourag, Full potential calculation of structural, elastic and electronic properties of BaZrO_3 and SrZrO_3 , *Phys. Status Solidi.* 242, 1054–1062 (2005).
- [10] S. Cabuk, H. Akkus, A.M. Mamedov, Electronic and optical properties of KTaO_3 : Ab initio calculation, *Phys. B Condens. Matter.* 394, 81–85 (2007).
- [11] R. Ubic, G. Subodh, The prediction of lattice constants in orthorhombic perovskites, *J. Alloys Compd.* 488, 374–379 (2009).
- [12] J.H. Van Santen, G.H. Jonker, Combinaisons ferromagnétiques du manganèse a structure pérovskite, *J. Phys. Radium.* 12, 202–204 (1951).
- [13] H. Ding, B. Lin, Y. Jiang, S. Wang, D. Fang, Y. Dong, S. Tao, R. Peng, X. Liu, G. Meng, Low-temperature protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with $\text{SrCo}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cubic perovskite cathode, *J. Power Sources.* 185, 937–940 (2008).
- [14] H. Fu, R.E. Cohen, Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics, *Nature.* 403, 281–283 (2000).

Introduction Général

- [15] E. Bousquet, M. Dawber, N. Stucki, C. Lichtensteiger, P. Hermet, S. Gariglio, J.-M. Triscone, P. Ghosez, Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices, *Nature*. 452, 732–736 (2008).
- [16] Y. Yamasaki, H. Sagayama, N. Abe, T. Arima, K. Sasai, M. Matsuura, K. Hirota, D. Okuyama, Y. Noda, Y. Tokura, Cycloidal Spin Order in the a-Axis Polarized Ferroelectric Phase of Orthorhombic Perovskite Manganite, *Phys. Rev. Lett.* 101, 97204 (2008).
- [17] L. Chen, H. Fan, M. Zhang, C. Yang, X. Chen, Phase structure, microstructure and piezoelectric properties of perovskite $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3\text{-Bi}_{0.5}(\text{K}_{0.15}\text{Na}_{0.85})_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics, *J. Alloys Compd.* 492, 313–319 (2010).
- [18] V.Y. Topolov, V. Yu., Effect of a tetragonal phase on heterophase states in perovskite-type ferroelectric solid solutions, *Solid State Commun.* 170, 1–5 (2013).
- [19] C. Le Paven, Y. Lu, H.V. Nguyen, R. Benzerga, L. Le Gendre, S. Rioual, D. Benzegoutta, F. Tessier, F. Chevirié, A. Sharaiha, C. Delaveaud, X. Castel, Lanthanum titanium perovskite compound: Thin film deposition and high frequency dielectric characterization, *Thin Solid Films.* 553, 76–80 (2014).
- [20] Y. Yamada, Y. Kanemitsu, Photoluminescence spectra of perovskite oxide semiconductors, *J. Lumin.* 133, 30–34 (2013).
- [21] K. Page, T. Kolodiaznyi, T. Proffen, A.K. Cheetham, R. Seshadri, Local Structural Origins of the Distinct Electronic Properties of Nb-Substituted SrTiO_3 and BaTiO_3 , *Phys. Rev. Lett.* 101, 205502 (2008) .
- [22] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Pressure-Induced Transition from Localized Electron Toward Band Antiferromagnetism in LaMnO_3 , *Phys. Rev. Lett.* 89, 87201 (2002).
- [23] M. Derras, N. Hamdad, New approach for the spin effect on the ground state properties of the cubic and hexagonal YFeO_3 perovskite oxide: GGA+U based on the DFT+U description, *Results Phys.* 3, 61–69 (2013).
- [24] A. Labdelli, N. Hamdad, Perovskite oxides MRuO_3 ($M = \text{Sr}, \text{Ca}$ and Ba): Structural distortion, electronic and magnetic properties with GGA and GGA-modified Becke–Johnson approaches, *Results Phys.* 5, 38–52 (2015).
- [25] S.G. Steward, H.P. Rooksby, *Acta Crystallogr.* 4, 503(1951).
- [26] I. Animitsa, *Perovskites: Structure, Properties and Uses*, Nova Science Publishers. Inc, NewYork, (2010).
- [27] L.G. Tejuca, J.L. Fierro, *Properties and Applications of Perovskite-type Oxides*, CRC Press, (2000).
- [28] R. Voorhoeve, D. Johnson, J. Remeika, P. Gallagher, *Science* 195, 827–833 (1977) .

Introduction Général

- [29] G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 993(1965).
- [30] D.E. Cox, G. Shirane, B.C. Frazer, *J. Appl. Phys.* 38, 1459 (1967).
- [31] C.P. Khattak, D.E. Cox, F.F.Y. Wang, *J. Solid State Chem.* 13, 77 (1975).
- [32] A.W. Sleight, J.F. Weiher, *J. Phys. Chem. Solids* 33, 679 (1972).
- [33] C. Ritter, M.R. Ibara, L. Morellon, J. Blasco, J. Garcia, J.M. De Teresa et al., *Conds. Matter* 12 (2000) 8295.
- [34] W. Prellier, V. Smolyaninova, A. Biswas, C. Galley, R.L. Greene, K. Romesa et al., *Conds. Matter* 12, 965 (2000).
- [35] C.P. Khattak, D.E. Cox, F.F.Y. Wang, *A.I.P. Conf. Proc.* No. 10, 674 (1972).
- [36] K. Yoshii, *J. Solid State Chem.* 151, 294 (2000).
- [37] F.K. Patterson, C.W. Moeller, R. Ward, *Inorg. Chem.* 2, 196 (1963).
- [38] P.D. Battle, T.C. Gibb, A.J. Herod, S.H. Kim, P.H. Hunns, *J. Mater. Chem.* 5, 75 (1995).
- [39] P.D. Battle, T.C. Gibb, A.J. Herod, J.P. Hodges, *J. Mater. Chem.* 5, 865 (1995).
- [40] K. HACINI, Etude des propriétés structurales et électroniques des alliages quaternaires $Zn_{1-x}BexSySe_{1-y}$ par la méthode FP-LAPW, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2012).
- [41] C. P. Khattak, D. E. Cox et F. F. Y. Wang, «Magnetic Ordering in Ba_2MnReO_6 », *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 13, pp. 77-83, (1975).
- [42] C. P. Khattak, D. E. Cox et F. F. Y. Wang, «The Magnetic Structure of Ba_2MnWO_6 », *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 17, pp. 323-325, (1976).
- [43] A. Azad, S. Ivanov, S.-G. Erikssona, J. Eriksena, H. Rundlöfd, R. Mathieue et P. Svedlindhe, «Synthesis, crystal structure, and magnetic characterization of the double perovskite Ba_2MnWO_6 » *Materials Research Bulletin*, Vol. 36, p. 2215–2228, (2001).
- [44] A. Azad et S.-G. Eriksson, «Formation of a cubic Sr_2MnWO_6 phase at elevated temperature; a neutron powder diffraction study», *Solid State Communications*, Vol. 126, pp. 503-508, (2003).
- [45] G. Popov et M. Greenblatt, «Large effects of A-site average cation size on the properties of the double perovskite $Ba_{2-x}Sr_xMnReO_6$: A d⁵-d¹ system», *Physical Review*, Vol. B 67, p. 024406, (2003).
- [46] G. Popov, M. Lobanov, E. V. Tsiper, M. Greenblatt, E. N. Caspi, A. Borissov, V. Kiryukhin et J. W. Lynn, «Crystallographic and magnetic structure of the Sr_2MnReO_6 double perovskite», *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 16, pp. 135-145, 2004.
- [47] Y. Fujioka, J. Frantti et M. Kakihana, «Raman Scattering Studies of the Ba_2MnWO_6 and Sr_2MnWO_6 Double Perovskites», *J. Phys. Chem.*, Vol. B 110, pp. 777-783, (2006).
- [48] D.D. Khalyavin, Jiaping Han, A.M.R. Senos, P.Q. Mantas, *J. Mater. Res.* 18, 2600 (2003).

Introduction Général

- [49] L. Salgado, F.A. Filho, Mater. Sci. Forum 448, 591 (2008).
- [50] L.A. Rangel de Aguiar, C.M. Lapa, R.A.F. Sanguinetti, J.A. Aguiar, C.L. da Silva, D.P.F. Souza, Y.P. Yadava, Mater. Sci. Forum 523, 498 (2005).
- [51] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, G.K.H. Madsen, WIEN2k An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2k 17.1 (Release 07/03/2017).
- [52] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77, 3865–3868 (1996).
- [53] F. Tran, P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, Phys. Rev. Lett. 102, 226401(2009).
- [54] B. Bouadjemi, S. Bentata, A. Abbad, W. Benstaali, B. Bouhafis; Solid State Commun. 168, 6 (2013).

Chapitre I

Méthodes et concepts

” إذا فتح لك وجهة من التعرف فلا تبال معها إن قل عملك، فإنه ما فتحها لك إلا وهو يريد أن يتعرف إليك، ألم تعلم أن التعرف هو مورده عليك، والأعمال أنت مهديها إليه! وأين ما تهديه إليه مما هو مورده عليك؟“

« Si Dieu t'ouvre un accès à la connaissance, muni de cette faveur, ne t'inquiète pas de la diminution de tes bonnes œuvres. En effet Dieu ne t'a fait cette ouverture que parce qu'Il veut se faire connaître de toi. »

”الحكم العطائية“

ابن عطاء الله السكندري

Chapitre I . Méthodes et concepts

I.1- Introduction

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

Les méthodes *ab initio* sont entièrement basées sur la mécanique quantique et les constantes physiques fondamentales. Elles sont largement utilisées en chimie quantique et permettent de résoudre l'équation de Schrödinger associée à un hamiltonien moléculaire. En particulier la méthode post *Hartree-Fock* est connue pour une description précise de la solution de l'équation de Schrödinger non-relativiste ^[1, 2].

Le calcul de l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, car chaque particule interagit avec toutes les autres particules. De plus, l'interaction coulombienne est de longue portée et écrantée, en raison de fortes corrélations entre les électrons. Ce qui rend la résolution de ce type de problème quasiment impossible, il faut donc faire appel à quelques approximations. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par *Hohenberg et Kohn* ^[3]. Dans ce chapitre, on décrit la théorie de la DFT et les aspects de ses implémentations pratiques.

I.2- Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est une équation de base dans la mécanique quantique, décrivant l'évolution dans le temps du vecteur d'état $|\psi(t)\rangle$ d'un système quantique arbitraire. C'est une équation aux valeurs propres pour l'opérateur hamiltonien du système et ses solutions sont des fonctions propres Ψ (ou des combinaisons linéaires de fonctions propres) de l'hamiltonien ^[4]. Pour un système non relativiste, indépendant du temps, on écrit l'équation de Schrödinger comme suit :

Chapitre I . Méthodes et concepts

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I-1})$$

Où H représente l'hamiltonien du système, ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. La fonction d'onde ψ dépend de toutes les particules de cristal.

L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

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

T_n et T_e sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons, respectivement qui s'expriment tout deux sous la forme :

$$\hat{T}_n = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \quad (\text{I-3})$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_e} \quad (\text{I-4})$$

Les opérateurs d'énergie potentielle : noyau-noyau, électron-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-5})$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (I-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes. Effectivement lorsque le nombre des électrons augmente, les difficultés du calcul augmenteraient aussi. Ainsi, dans le cas d'un système à N électrons où les fonctions d'ondes dépendent de N coordonnées tridimensionnelles. Ce qui est une tâche impossible à réaliser. Il faut faire appel à d'autres approximations, en particulier à celle de *Born-Oppenheimer*.

I. 3- Approximation fondamentales :

I.3.1- Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de *Born-Oppenheimer* [5] est aussi appelée l'approximation adiabatique. Elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau [6]. *Born et Oppenheimer* proposent une approche [7] qui sert à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, à cause de l'importante différence de masse entre les deux types de particules (noyaux et électrons) [8] en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons : on les considère comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons du système. C'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. On néglige ainsi

Chapitre I . Méthodes et concepts

l'énergie cinétique T_n et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. On définit alors l'hamiltonien électronique :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{I-6})$$

Grâce à cette approximation qui permet de séparer le mouvement des électrons à ceux des noyaux, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause des interactions électrons-électrons. Ces simplifications ne suffisent pas pour résoudre le problème, donc on a recouru à d'autres approximations complémentaires.

I.3.2- Approximation de Hartree-Fock :

La difficulté à décrire les électrons en interaction, nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, *Hartree* ^[9] .consiste à substituer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendants. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants. C'est-à-dire chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. Donc, le problème passe d'un système de répulsion de pair électron-électron à un problème d'une particule plongée dans un champ électrostatique moyen créé par la distribution de charge de tous les autres électrons.

La fonction d'onde à N électrons $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\psi_i(\mathbf{r}_i)$:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \dots \psi(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I-7})$$

Une solution à $H \psi = E \psi$ est donnée pour tout état qui respecte la condition de stationnarité

$$\delta (\langle \psi | H | \psi \rangle) / (\langle \psi | \psi \rangle) = 0 \quad (\text{I-8})$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de *Schrödinger* à un électron :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \phi_i \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I-9})$$

Chapitre I . Méthodes et concepts

Où V_{ext} est le potentiel du aux noyaux et Φ le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons donnée par l'équation de *Poisson* :

$$\nabla^2 \phi_i = 4\pi \sum_{j=1, j \neq i}^N |\psi_j|^2 \quad (\text{I-10})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à dire que le mouvement des électrons est supposé non corrélé. 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 considération.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, *Fock*^[10] a proposé le principe d'exclusion de *Pauli*, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de *Slater* composé de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons ;

$$\psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-11})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

On obtient ainsi les équations de *Hartree-Fock*:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \phi_i \right] \psi_i(r) + V_{exch} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I-12})$$

Où $V_{exch} \psi_i(r)$ est le terme non-local d'échange rajouté :

$$V_{exch} \psi_i(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i^*(r')}{|r-r'|} \psi_j(r) \quad (\text{I-13})$$

Où (*) dénote un complexe conjugué. Le système d'équations (I-9), se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides, elle est difficile à appliquer^[11]. Néanmoins, elle reste malgré tout un point de repère indispensable. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

Chapitre I . Méthodes et concepts

I-4- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme la grandeur de base. Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de *Thomas* ^[12] et *Fermi* ^[13] en 1927. La DFT consiste à réduire le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions, a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de *Hohenberg et Kohn* ^[14].

Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode *Hartree-Fock*.

I.4.1- Approximation THOMAS-FERMI (1928) :

Peu après l'article original de *Schrödinger*, *Thomas* ^[15] et *Fermi* ^[16] ont proposé en 1928, une méthode alternative de résolution de l'équation de Schrödinger basée sur la seule densité électronique $\rho(r)$. Cette méthode fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont non corrélés et que l'énergie cinétique (proportionnelle à $\sqrt[3]{[\rho(r)]^5}$ peut être décrite par une approximation locale basée sur les résultats obtenus dans le cas des électrons libres. Un peu plus tard, *Dirac* ^[17] a proposé de prendre en compte les effets d'échange en incorporant un terme venant de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Cette méthode a été appliquée avec succès dans le domaine de la physique des plasmas, bien qu'elle fût assez rudimentaire et n'autorisait pas l'étude des molécules.

I.4.2- Théorèmes et équations de Hohenberg et Kohn :

L'approche de *Hohenberg et Kohn* ^[18] vise à faire de la DFT une théorie exacte pour les systèmes à plusieurs corps, nous présentons leurs énoncés et nous les expliquerons brièvement dans ce qui suit.

I.4.2.1- Théorème 1 :

« L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné ».

Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de

Chapitre I . Méthodes et concepts

manière unique la fonction d'onde et par là les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I-14})$$

Afin de calculer l'énergie d'état fondamental pour un potentiel externe donné, on doit utiliser le principe variationnel sur lequel se base le deuxième théorème de *Hohenberg et Kohn*.

I.4.2.2- Théorème 2 :

Le second théorème de *Hohenberg-Kohn* stipule que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental et il s'énonce de la manière suivante :

« On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $F[\rho]$ en terme de la densité $\rho(\mathbf{r})$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. Pour chaque $V_{ext}(\mathbf{r})$, particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental ».

La valeur minimale de l'énergie est normalisée par :

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho(r)] \quad (\text{I-15})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale E (écrite en termes de potentiel externe) qui résulte en tenant compte de ce deuxième théorème, est :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) U_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-16})$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = E_{cin}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-17})$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de la densité pour n'importe quel système a plusieurs électrons. Elle peut être décomposée en deux termes, l'un purement cinétique, $T[\rho(r)]$, et l'autre comprenant l'interaction électron-électron, $V_{ee}[\rho(r)]$:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{I-18})$$

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

Chapitre I . Méthodes et concepts

Remarque : Les théorèmes de *Hohenberg et Kohn* ont été énoncés pour des systèmes non polarisés en spin, mais leur extension à des systèmes polarisés en spin est immédiate : E et les propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin down et spin up :

$$E \equiv [\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (\text{I-19})$$

I.4.3- Approche de Kohn-Sham (1965) :

Le mouvement des électrons ou des fermions en général, c'est-à-dire la partie cinétique de leur énergie, au contraire à celui des bosons, est particulièrement difficile à décrire à partir de leur densité, à cause des différents états à considérer afin de respecter le principe de Pauli.

Walter Kohn et Lu Sham ont pensé en 1965 ^[19] à contourner le problème en remplaçant le système à N -électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un système auxiliaire dont l'énergie cinétique est calculable explicitement. Pour cela, ils ont imaginé un système modèle de N fermions sans interactions, évoluant dans un potentiel effectif qui permet de garantir que le système présente, à l'état fondamental, la même densité que le système réel d'électrons. Ces fermions possèdent le même spin que les électrons et respectent le principe d'exclusion de Pauli. Cependant, en éliminant l'interaction, chaque fermion peut être traité indépendamment, ce qui permet de se ramener à un problème à un *seul corps*. L'énergie cinétique de ce système fictif diffère de celle du système réel, mais a l'avantage de pouvoir s'exprimer directement à partir d'orbitales, $\phi_i(r)$, dites de *Kohn-Sham*, que l'on peut directement relier à la densité. L'énergie cinétique de ce système fictif est :

$$T_{ks}[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\nabla \phi_i(r)|^2 d\vec{r} \quad (\text{I-20})$$

Elle peut être calculée exactement. En revanche, les orbitales de *Kohn-Sham* n'ont pas de signification physique, et seule la somme de leurs carrés est reliée, en tout point, à la densité électronique du système par :

$$\rho_{ks}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-21})$$

Cette idée permet d'exprimer la fonctionnelle énergie totale de *Hohenberg et Kohn* par l'expression suivante :

$$E_{ks}[\rho] = T_{ks}[\rho] + V_{ks}[\rho] \quad (\text{I-22})$$

Où $T_{ks}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie cinétique des fermions sans interaction, et $V_{ks}[\rho]$ la fonctionnelle potentiel effectif dans lequel ces fermions se déplacent.

Chapitre I . Méthodes et concepts

Pour garantir une égale densité entre le système réel et le modèle (système fictif), le potentiel effectif doit être choisi comme suit :

$$V_{eff} = V_{ks} = V_{ext} + V_{ee} + (T - T_{ks}) \quad (\text{I-23})$$

Cette reformulation permet de définir un hamiltonien monoélectronique et d'écrire les équations de *Kohn-Sham* monoélectroniques pouvant être résolues numériquement :

$$\hat{H}_{ks} = \sum_{ks}^N \hat{h}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \quad (\text{I-24})$$

Cet hamiltonien présente, pour solution, un déterminant de *Slater* Ψ_s . Les orbitales moléculaires dans ce déterminant sont obtenues après résolution de l'équation :

$$\hat{h}_{ks}(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-25})$$

Ces orbitales, à leur tour, permettent de déterminer la valeur de la fonctionnelle d'énergie cinétique sans interaction $T_{ks}[\rho]$ de l'équation (I-22) et la densité $\rho_{ks}(\vec{r})$ de l'équation (I.21). Cette densité est la même que celle du système multiélectronique d'origine.

Le potentiel effectif mono-électronique apparaissant dans l'équation (I-23) peut être exprimé de manière détaillée par :

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

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_{ks}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \cdot \frac{\rho_{ks}(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho_{ks}(\vec{r})] \quad (\text{I-26})$$

Où \vec{r} et \vec{r}' sont les positions de deux électrons, et $|\vec{r} - \vec{r}'|$ la distance les séparant.

Ce potentiel effectif peut être, aussi, écrit sous une forme contractée selon l'équation :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-27})$$

Où V_{ext} est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième terme exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (V_{ee}) et est également appelé potentiel de *Hartree* (V_H). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, en plus, les corrections à l'énergie cinétique ($T - T_{ks}$).

Le potentiel de l'équation (I-27) dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des fermions indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, ... etc. Cette approche conduit donc à un traitement dit « self-consistent Field (SCF) » (ou méthode des champs auto-cohérent) : En partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, du potentiel et des

Chapitre I . Méthodes et concepts

fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

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

$$-\left[\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right]\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{I-28})$$

I.4.3.1- Résolution numérique des équations de Kohn-Sham :

Les équations de *Kohn-Sham* qui représentent un ensemble d'équations de *Schrödinger* mono électroniques peuvent être résolues numériquement selon un processus itératif, de manière auto-cohérente (**Figure I. 1** ci-dessous). On initialise le cycle auto-cohérent par une valeur de densité arbitraire de départ ρ_{Init} permettant de calculer les différentes fonctionnelles de densité. Ceci permet de trouver la valeur du potentiel effectif V_{eff} à l'aide de l'équation (**I-27**). On résout ensuite le système d'équations mono-électronique (**I-28**).

Les solutions (ϕ_i) permettent d'obtenir une nouvelle valeur de la densité. Le cycle de traitement est répété jusqu'à la convergence des différentes grandeurs calculées.

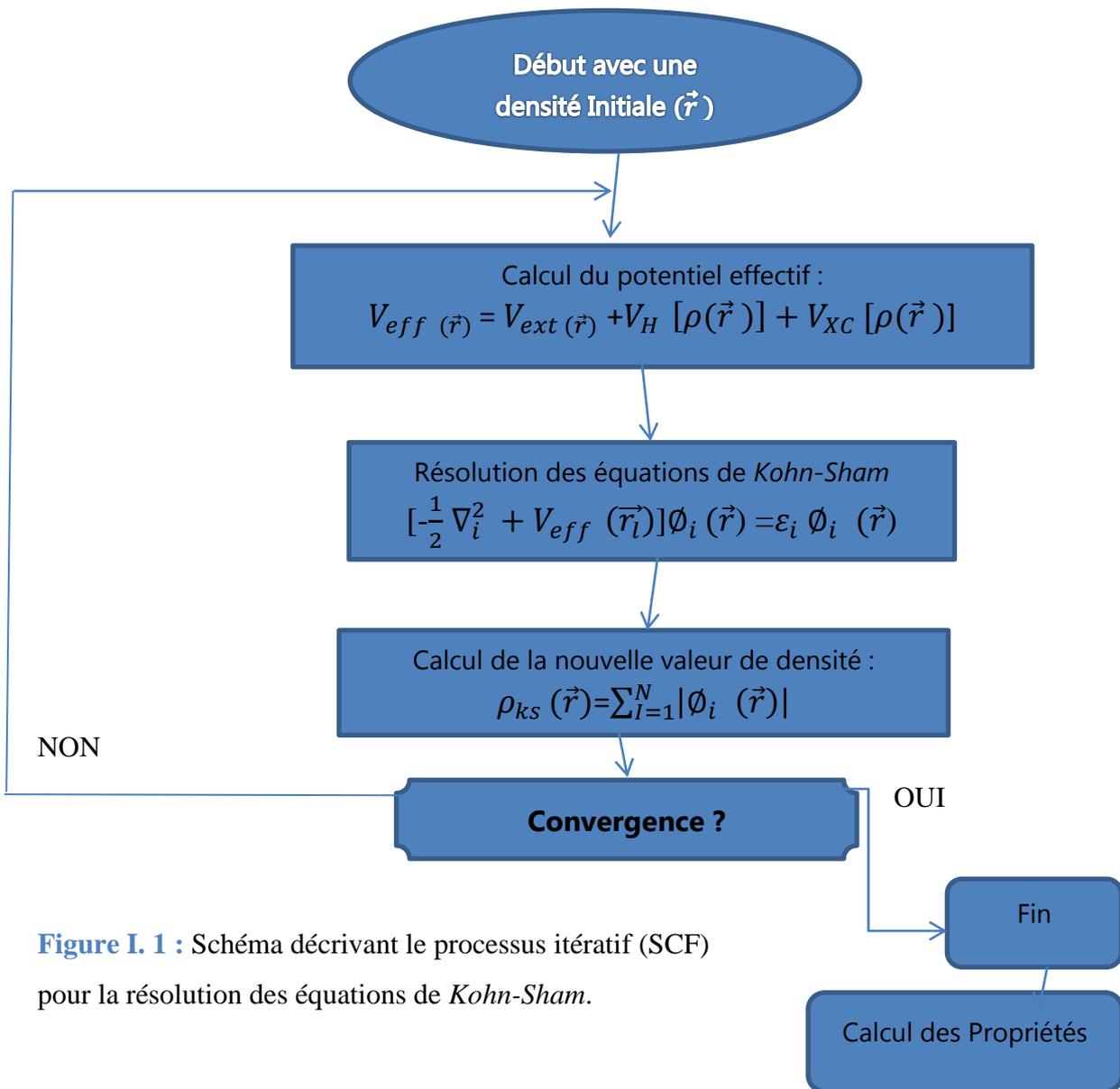


Figure I. 1 : Schéma décrivant le processus itératif (SCF) pour la résolution des équations de *Kohn-Sham*.

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

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

Chapitre I . Méthodes et concepts

I.5.1- L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA: **Local Density Approximation**), a été proposée en 1965 par *Kohn et Sham* ^[20]. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

*Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point r .

*La densité (r) est une fonction variant lentement vis-à-vis de r .

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{I-29})$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-30})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{I-31})$$

Où $\varepsilon_x[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation.

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en $\rho^{1/3}$ par la formule de *Dirac-Fermi* et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581 / r_s \quad (\text{I-32})$$

$$\text{Avec } \rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-2}$$

Le terme de corrélation a été estimé en premier par *Wigner* par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{I-33})$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperly et Alder* ^[21] et a été donnée par *Perdew et Zunger* ^[22] par

Chapitre I . Méthodes et concepts

$$\varepsilon_c [\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1+0.529\sqrt{r_s}+0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad (\text{I-34})$$

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad (\text{I-35})$$

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de *Wigner* [23], *Ceperly et Alder* [24] et *Zunger* [25], *Kohn et Sham* [26], *Hedin et Lundqvist* [27] et *Perdew et Wang* [28]. Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin, haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{I-36})$$

I.5.2- Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximations) [29-30] apporte une amélioration par rapport à la LDA. Parfois aussi appelées méthodes non locales, elles ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[(\rho(r), \nabla \rho(r))] d^3r \quad (\text{I-37})$$

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tient compte du spin, l'équation (2.25) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int d^3r, f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) \quad (\text{I-38})$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de *Perdew et al* (1992) [31] et *Perdew et al* (1996) [32]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [33] et *Perdew* [34].

I.5.3- L'approximation DFT + U :

Pour les systèmes fortement corrélés qui contiennent un métal de transition ou des terres rares avec des orbitales d ou f, partiellement remplis, il est difficile de décrire et prédire correctement les propriétés des états excités de ces derniers par les approches L(S)DA et

Chapitre I . Méthodes et concepts

GGA^[35] . Donc pour améliorer les résultats, une tentative a été proposée par *Dudarev et al*^[36] dans le cadre de la correction de la DFT dite DFT+U (LSDA+U, GGA+U), où U est la répulsion coulombienne effectif intrasite entre électrons localisés (terme d'*Hubbard*). Le principe fondamental de cette approximation est d'ajouter le terme supplémentaire U au potentiel LSDA ou GGA pour chaque orbitales d et f, afin d'obtenir le bon gap et les bonnes propriétés magnétiques pour les matériaux magnétiques. La DFT+U repose sur un Hamiltonien, s'appelle Hamiltonien d'*Hubbard* ($\hat{H}_{Hubbard}$) qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{U-J}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (\text{I-39})$$

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

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (\text{I-40})$$

Ce paramètre décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier et il dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage. Donc, la DFT+U contient les contributions de l'énergie comptabilisées auparavant par la fonctionnelle DFT, Selon la forme :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad (\text{I-41})$$

Où E^{DFT} est la contribution de l'énergie par la DFT standard (LSDA ou GGA), E_{Hub} est la correction de l'énergie d'interaction électron-électron et E_{dc} est le terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluse à la fois dans E^{DFT} et E_{Hub} . L'expression proposée par *Dudarev et al*^[37] pour l'évaluation de l'énergie E^{DFT+U} est la

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{(m\sigma)} (\hat{n}_{m,\sigma} - \widehat{n}_{m',\sigma}^2) \quad (\text{I-42})$$

m, σ : Le nombre d'occupation des orbitales de *Kohn-Sham* tel que, le nombre total d'électrons pour un moment angulaire et un spin donnés. Finalement, La valeur de U peut-être déterminée par trois procédés différents qui sont les suivants :

*Soit à partir des calculs annexes dits « calculs LSDA contraints »^[38]

*Soit à partir des résultats expérimentaux.

Chapitre I . Méthodes et concepts

*Soit par la variation régulière de 2 eV à 8 eV.

I.5.4- La méthode mBJ (modified Becke-Johnson) :

Cette méthode est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson ^[39] développé par *Tran et Blaha* ^[40] en 2009. Elle permet de calculer les gaps d'énergie des solides avec une précision meilleure et présente une efficacité importante par rapport aux approches d'approximation les plus souvent utilisées. Le calcul de base est fait par l'un des calculs DFT habituels (DFT ou bien DFT+U) puis une amélioration sera apportée par une modification sur le fonctionnel de *Becke et Johnson* :

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I-43})$$

Ici :

$\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$: est la densité électronique

t_{σ} : est la densité de l'énergie cinétique donnée par :

$$t_{\sigma} = (1/2) \sum_{i=1}^{N_i} \nabla^* \psi_{i,\sigma} \nabla^* \psi_{i,\sigma} \quad (\text{I-44})$$

Et $v_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel d'échange de Becke-Roussel donné par la relation suivante :

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} (1 - e^{-x_{\sigma}(r)}) - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \quad (\text{I-45})$$

x_{σ} : est déterminé d'après une equation non linéaire contient $\rho_{\sigma}, \nabla_{\rho_{\sigma}}, \nabla^2_{\rho_{\sigma}}$ et t_{σ}

b_{σ} : est donnée par la relation

$$b_{\sigma} = [x_{\sigma}^3 / 8\pi\rho_{\sigma}]^l \quad (\text{I-46})$$

Tran et Blaha ont introduit un paramètre c afin de changer les coefficients relatifs aux deux termes du potentiel BJ. Le potentiel modifié (TB-mBJ) devient :

$$v_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = c v_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I-47})$$

Le paramètre c est donné par la relation suivante :

Chapitre I . Méthodes et concepts

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\Delta\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (\text{I-48})$$

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

I.6- La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW :

I.6.1- Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de *Kohn-Sham*. Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, leur point commun est la résolution des trois équations de *Kohn et Sham* de façon auto-cohérente. Ces méthodes sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

*Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.

*Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.

*Les méthodes *ab initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer quelques groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) ^[41, 42] qui permettent de traiter les métaux de transition.

- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) ^[42, 43] applicables aux bandes de conduction de caractère « *s-p* » des métaux simples.

I.6.2- La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) :

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par *Andersen* ^[44], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par *Slater* ^[45, 49]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW :

Chapitre I . Méthodes et concepts

I.6.2.1- La méthode des ondes planes augmentées (APW)

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater^[50] que :

- * à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique ;
- * entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions :

- * Des sphères appelées (**muffintin**) englobant les atomes et **une région interstitielle** délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure I-2), dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :
- * Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques (muffin-Tin).
- * des ondes planes pour la région interstitielle.

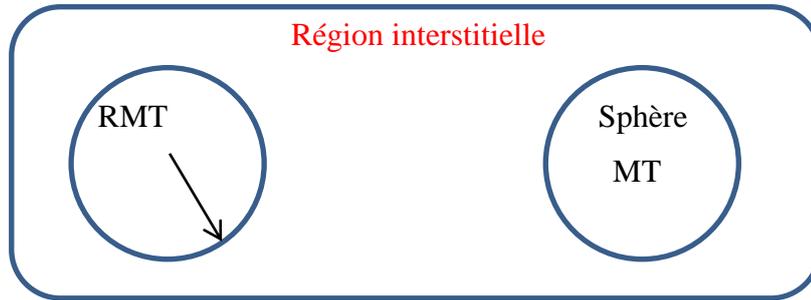


Figure I-2. Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

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

$$\varnothing(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I-49})$$

Où Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients de développement et $U_l(r)$ la solution régulière de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale donnée par :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{I-50})$$

Chapitre I . Méthodes et concepts

$V(r)$, représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère ^[51]. Comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{I-51})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I.51) et en l'intégrant par parties. *Slater* justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients A_{lm} sont déterminés une fois donnés les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres d'énergie E_l , ces deux derniers étant des coefficients variationnels dans la méthode APW. On impose la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère muffin-tin. Pour ce faire on développe l'onde plane en fonction des fonctions de *Bessel* sphériques, et on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi l^1}{\Omega^2 U_1(R_{MT})} \sum_G C_G j_1 (|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^* (K + G) \quad (\text{I-52})$$

Ainsi les coefficients A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres d'énergie E_l : ce sont les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G , se composant d'ondes planes dans la région interstitielle deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions (APWs) sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G .

Parmi les problèmes qu'on rencontre dans la méthode APW on cite :

* Le manque de liberté variationnelle dû à la fixation de E_l qui conduit à ce que les énergies dans les différentes bandes d'énergie pour un point k donné ne peuvent pas être obtenues par

Chapitre I . Méthodes et concepts

une seule diagonalisation. Il est alors nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie, d'où une augmentation du temps de calcul.

* La fonction $U_l(R_{MT})$ qui apparaît dans l'équation (I-52) est dépendante de l'énergie E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT. Ce qui entraîne une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par *Koelling* [52] et par *Andersen* [53].

En 1975, *Andersen* a proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continue pour une énergie E_l donnée. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi une méthode de structure de bandes, flexible et précise. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

I.6.2.2- Principe de la méthode FP-LAPW :

La méthode LAPW dans sa version 'potentiel complet' va au-delà de l'approximation Muffintin: le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. FP-LAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons.

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r).Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r).Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U sont définies comme dans la méthode APW (I-51) et la fonction $\dot{U}_l(r).Y_{lm}(r)$, doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} r \dot{U}_1(r) = r U_1(r) = r U_1(r) \quad (\text{I-53})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{I-54})$$

Chapitre I . Méthodes et concepts

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

$$U_l(E,r) = U_l(E_l,r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E,r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{I-55})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

En général, si $U_l(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. *Takeda et Kubler* ^[54] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans lesquelles N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possède son propre paramètre E_l^i de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N = 2$ et E_l^1 proche de E_l^2 , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. *Singh* ^[55] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

I.6.2.3- Le rôle des énergies de linéarisation E_l :

Les fonctions d'ondes augmentées $U_l(r).Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r).Y_{lm}(r)$, sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition d'orthogonalité n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de

Chapitre I . Méthodes et concepts

valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

Un problème très fréquent rencontré lorsqu'il y a chevauchement entre la base LAPW et les états de cœur, c'est l'apparition d'une fausse composante dans le spectre d'énergie appelée "bande fantôme". Ces bandes fantômes sont facilement identifiables ; elles ont une petite dispersion et elles sont hautement localisées dans la sphère.

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

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

I.6.2.4- Le développement en orbitales locales :

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur (**Figure I.3**). Plusieurs propositions ont été faites par *Takeda* ^[56], *Smrcka* ^[57], *Petru* ^[58] et *Schanghnessy* ^[59]. *Singh* ^[60] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Phi_{lm} = [A_{lm} U_l(r, E_l^1) + \beta_{lm} \dot{U}_l(r, E_l^1) + C_{lm} U_l(r, E_l^2)] \gamma_{lm}(r) \quad (I-56)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et β_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence. Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et β_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

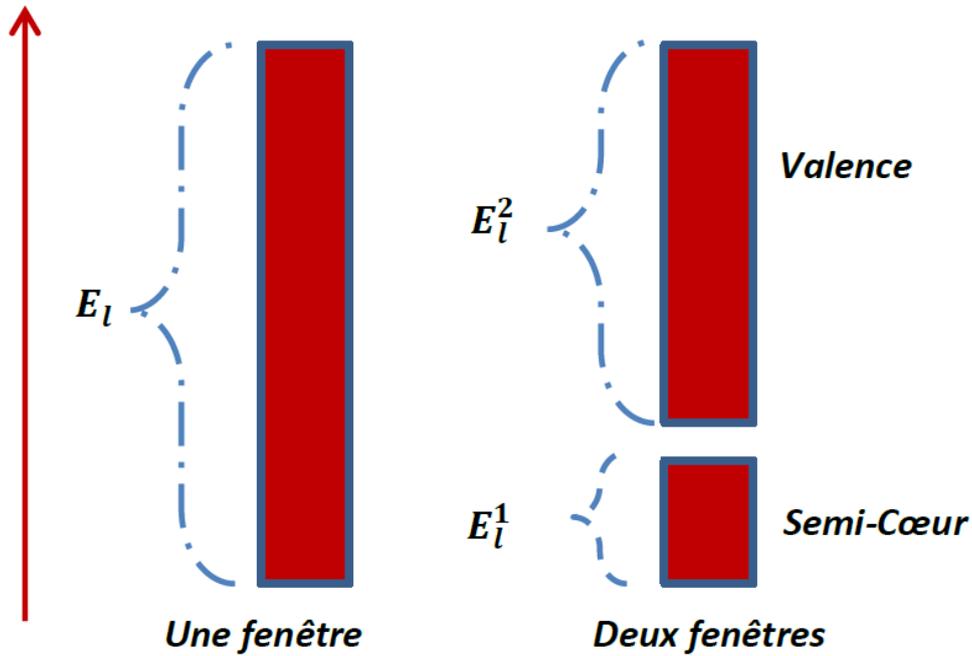


Figure I.3 : Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur.

I.6.3-La méthode LAPW+LO :

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh ^[60, 61] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + \beta_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{l,m} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) \quad \text{(I-57)}$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et β_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

I.6.4- La méthode APW+lo :

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+Lo, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base. Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted *et al* ^[62] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions

Chapitre I . Méthodes et concepts

de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base de APW+lo contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{I-58})$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_a \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm}] & r < R_a \end{cases} \quad (\text{I-59})$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW ^[63].

I.6.5- Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) ^[64] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier 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 :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_a \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{I-60})$$

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

Chapitre I . Méthodes et concepts

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_k e^{iKr} & r > R_a \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{I-61})$$

I.6.6- Le code WIEN2k :

Il existe un grand nombre de codes de calculs basés sur la DFT. Ils diffèrent principalement dans leur vitesse informatique, exactitude et applicabilité générale. Dans ce travail, nous utiliserons le code de calcul WIEN2K.

La méthode FP-LAPW a implémenté dans le code WIEN2K, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha, Schwarz* et leurs collaborateurs ^[65]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures ^[66], les minéraux ^[67], les surfaces des métaux de transition ^[68], les oxydes non ferromagnétiques ^[69], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique ^[70].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 ^[71], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2K ^[72]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la **Figure (II.4)**. 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 :

Chapitre I . Méthodes et concepts

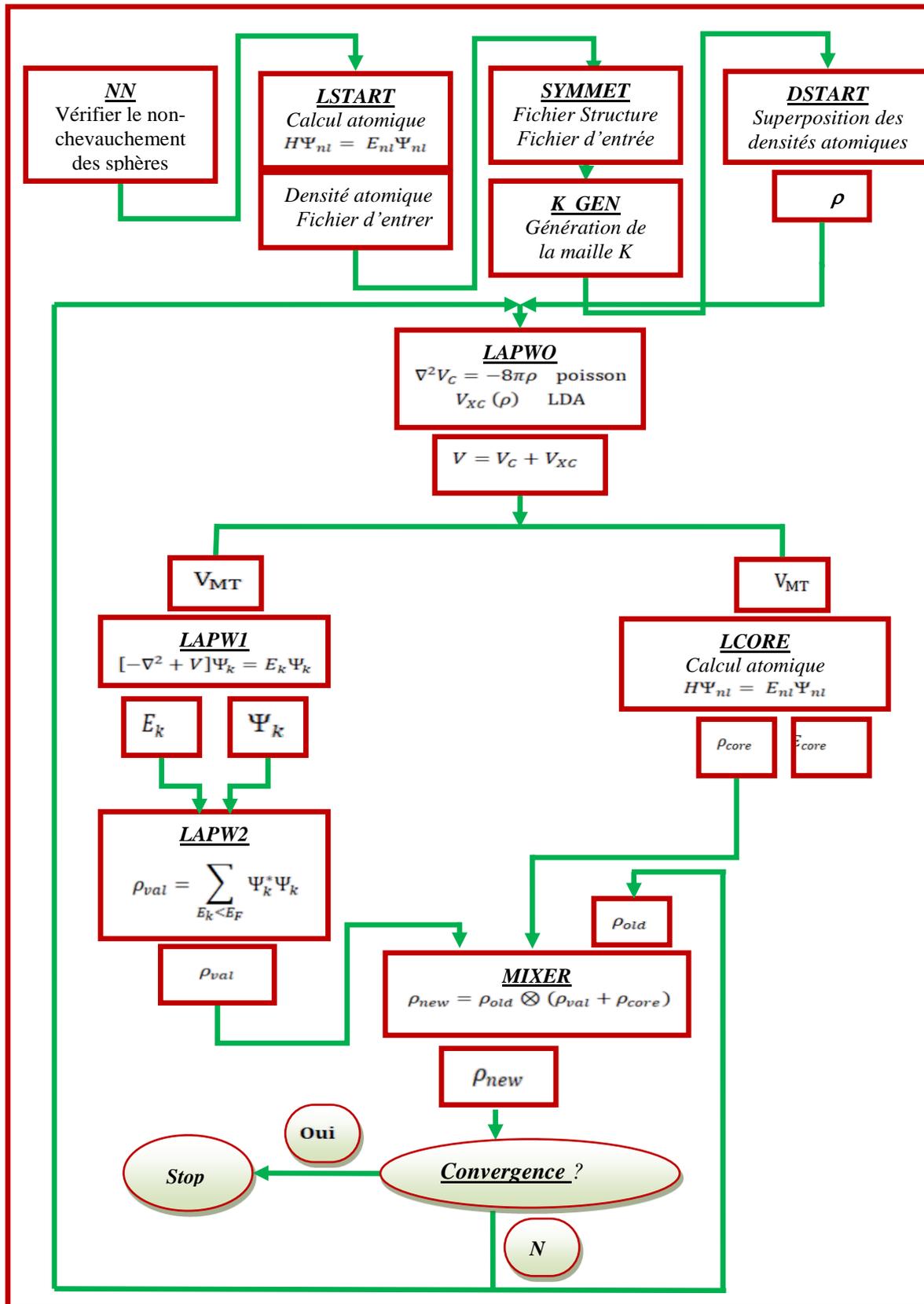


Figure I-4 : Structure de l'organigramme du code Wien2k.

Chapitre I . Méthodes et concepts

I.6.6.a- Initialisation :

Dans l'initialisation, la première étape s'est créé un fichier d'entrée *case.struct*. Ce fichier contient tous les détails de la structure telle que le type de réseau, le groupe d'espace, les paramètres de maille et les positions des atomes à l'intérieur de la cellule. Après avoir généré le fichier *case.struct* on peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init_lapw*, qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

Les programmes nécessaires sont :

NN : un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance *f*, d'habitude pris égal à 2) et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin.

SGROUP : ce programme détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non équivalents et produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié. Le fichier de sortie est appelé *case.struct-sgroup*.

SYMMETRY : est un programme qui génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier *case.struct_st*, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

LSTART : un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par **DSTART** et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence.

KGEN : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B.

DSTART : génère une densité initiale pour le cycle *SCF* (cycle auto-cohérent ou 'self consistent') par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**.

I.6.6.b- Calcul auto-cohérent :

Quand les étapes d'initialisation sont terminées. Le cycle SCF est lancé et répété jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée (Figure III-3). Ce cycle passe par les étapes suivantes :

LAPW0 : calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_c et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} à partir de la densité.

ORB : calcule le potentiel dépendant des orbitales pour la DFT+U.

Chapitre I . Méthodes et concepts

LAPW1 : trouve l'hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres par une méthode de diagonalisation.

LAPW2 : calcule l'énergie de Fermi et les densités de valence.

LAPWDM : calcule la matrice de densité nécessaire pour le potentiel des orbitales générés par ORB.

LCORE : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.

MIXER : Mélange les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont présentés dans l'organigramme suivant ([Figure III-4](#)).

I.6.6.c- Détermination des propriétés :

Après la convergence du cycle *SCF*, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge et les propriétés magnétiques, optiques...etc.

Chapitre I . Méthodes et concepts

Références:

- [1] D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Cambridge: Proc. Cambridge Phil. Soc., (1928).
- [2] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures. Cambridge: John Wiley and Sons. (1957).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 864 (1964).
- [4] E. Schrödinger, Ann. Physik 84, 361 (1926)..
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys.87, 457 (1927).
- [6] BENSTAALI WISSAM, Thèse de Doctorat « Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition », Université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem- Faculté des sciences et de la technologie (2014).
- [7] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [8] M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Clarendon Press edition, Oxford (1977).
- [9] G. G. Libowitz, H. F. Hayes et T. R. P. Gibb Jr., J. Phys. Chem. 62, 76 (1958).
- [10] V. Fock, Z.Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [11] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [12] L. H. Thomas. Proc. Camb. Philos. Soc., 26, 376 (1930).
- [13] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [14]. P. Hohenberg and W. Kohn , Phys. Rev. B136, 864 (1964).
- [15] L. THOMAS, Proc. Cambridge Philos. Soc., 23 , p. 542, 1928.
- [16] E. FERMI, Z. Phys., Vol. 48, p. 73, 1928.
- [17] P. DIRAC, Proc. Cambridge Philos. Soc., Vol. 26, p. 376, (1930).
- [18] Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B, 136 :864-870, (1994).
- [19] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 1133 (1965).
- [20], W. Kohn and L.J. Sham. Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [21] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. B 23, 5048 (1980).
- [22] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [23] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [24] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. B 23, 5048 (1980).
- [25] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [26] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [27] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [28] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).

Chapitre I . Méthodes et concepts

- [29] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665 (1985).
- [30] Rémi Arras, Structure électronique au voisinage des défauts de la magnétite et des interfaces Fe₃O₄/MgO (001), thèse de doctorat, Université de Toulouse (2010).
- [31] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671 (1992).
- [32] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [33] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [34] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [35] V. Anisimov and Y. Izyumov, Electronic Structure of Strongly Correlated Materials, Springer, ISBN 978-3-642-04825-8 (2010).
- [36] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, phys. Rev. B(57), 1505-1509 (1998).
- [37] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, phys. Rev. B(57), 1505-1509 (1998)..
- [38] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. Vol. 99, 246403, (2007).
- [39] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [40] F. Tran P. Blaha, Phys. Rev. Lett, 102, 226401 (2009).
- [41] M. Adel F. Al Alam, « Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d’Intermétalliques ». Université Bordeaux I (2009).
- [42] T. Graham, Phil. Trans. Roy. Soc., 156, 399 (1866).
- [43] Truman O. Woodruff, Solid State Physics, Volume 4, 367-411(1957).
- [44] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [45] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [46] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [47] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [48] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [49] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [50] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [51] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [52] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [53] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)..
- [54] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979)
- [55] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

Chapitre I . Méthodes et concepts

- [56] T. Takeda and J. Kubler, *J.Phys. F* 5, 661 (1979).
- [57] L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 34, 694 (1984).
- [58] J. Petru and L. Smrcka, *Czech. J. Phys. B* 35, 62 (1985).
- [59] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, *J. Phys. F* 14, 1671(1987).
- [60] D.J. Singh, « Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode » Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [61] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, *J. Phys. B* 9, 2971 (1976).
- [62] J.H. Wood and A.M. Boring, *Phys. Rev. B*18, 2701 (1978).
- [63] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64,195134 (2001).
- [64] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [65] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University
- [66] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, “Charge distribution and electric-field gradients in YbaCuO”, *Phys. Rev. B*, 42, 2051 (1990).
- [67] B.Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, “Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite“, *Am. Mineralogist*, 81, 545 (1996).
- [68] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, “Frustrated H-induced instability of Mo (110)”, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1387 (1995).
- [69] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, “The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface: Evidence for domains of Distinct chemistry”, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1038 (1998).
- [70] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, “Determination of the nuclear quadruple moment of Fe“, *Phys. Rev. Lett.*, 75, 3545 (1995).
- [71] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [72] 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. University at Wien, Austria, ISBN 3 - 9501031-1-2 (2001).

Chapitre II

Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

« الأعمال صور قائمة و أرواحها وجود سر الاخلاص فيها »

« *Les œuvres sont des silhouettes dressées dont l'âme est la pureté d'intention* »

"الحكم العطائية"

ابن عطاء الله السكندري

II- 1- Présentation générale de la pérovskite :

Cette espèce minérale a été décrite la première fois en 1839 par le géologue allemand *Gustav Rose* à partir d'échantillons provenant des Montagnes d'Oural en Russie, son nom provient de celui de grand minéralogiste russe, le comte *Lev Aleksevich Von Perovski* (1792-1856) ^[1].



Lev Aleksevich Von Perovski (1792-1856)

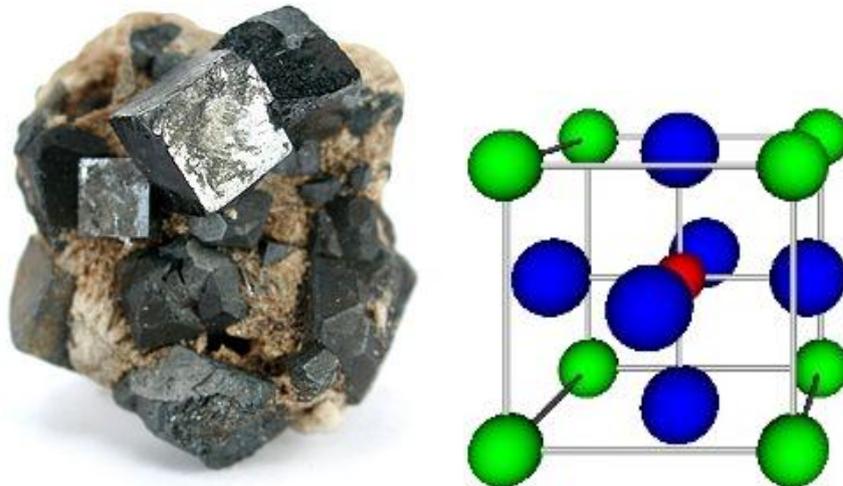


Figure II.1 : La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3) + cristal.

Le terme « pérovskite » est utilisé pour désigner une catégorie de solides cristallins inorganiques avec la formule générale ABX_3 où 'A' peut-être un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare (lanthanide) c'est un cation de grand rayon ionique, 'B' un métal de transition c'est un cation de rayon ionique plus faible et 'X' en général de l'oxygène, remplacé par fois par le soufre, le nitrogène, un halogène ou de l'hydroxyde. À l'origine, les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins, où le nom de pérovskite provient du minéral composé d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO_3 (Figure II.1), qui présente une structure cristalline analogue dans cette structure le rayon ionique de cation A et supérieur de rayon ionique du cation B.

Chapitre II . Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

La structure idéale d'une pérovskite est une structure cubique, à faces centrées, de haute symétrie de paramètre de maille a_0 ($\sim 4\text{\AA}$) et appartenant au groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (N°221). Elle peut être décrite comme l'empilement, le long de la direction $\langle 111 \rangle$ du cube, de plans compacts AX_3 . La séquence d'empilement est de type cubique faces centrées ($ABCABC\dots$) et les cations B occupent de façon ordonnée un quart des cavités octaédriques ainsi formées. C'est le cas du titanate de baryum ($BaTiO_3$) [2]. Sa structure peut être décrite (Figure II.2.a) comme un réseau cubique de cations Ba^{2+} aux sommets (site A), avec des anions O^{2-} placés au centre des faces et un cation Ti^{4+} occupant le site octaédrique (site B) au centre du cube.

Cette structure peut, également, être décrite (Figure II.2.b) comme un réseau cubique d'octaèdres BO_6 reliés par les sommets le long des directions $\langle 100 \rangle$ du cube. Le site A , dans un environnement cuboctaédrique, de coordinance égale à douze, est relié aux douze anions d'oxygène les plus proches (Figure II.2.c). Le site B , dans un environnement octaédrique, de coordinance six, est relié aux six anions d'oxygène les plus proches. L'oxygène, dans un environnement octaédrique, a comme voisins : quatre cations A et deux cations B , il est de coordinance 6.

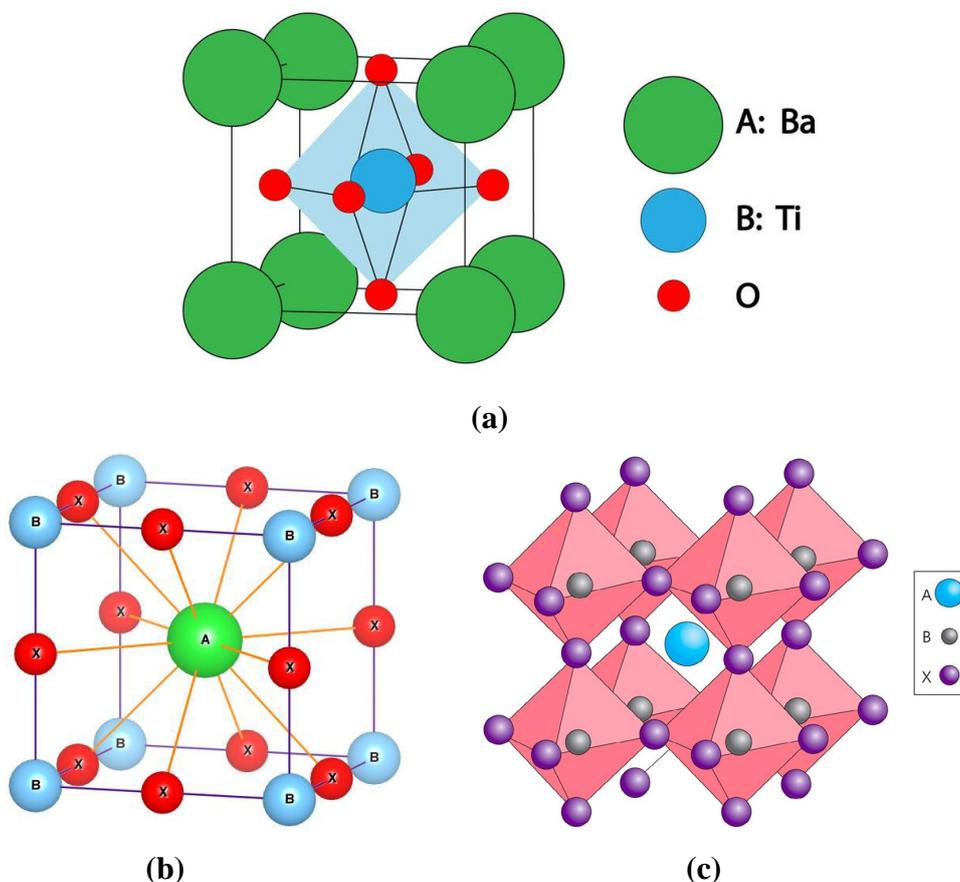


Figure II.2 : Structure d'une pérovskite idéale cubique ABO_3 vue de deux façons différentes :

Chapitre II . Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

(a) Site *A* en origine (0, 0,0) ; (b) Site *B* en origine (0, 0,0) ; (c) Coordinance 12 du site *A*.

On peut distinguer deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites *A* et *B* :

* Les pérovskites simples dont les sites *A* ou *B* sont occupés par un seul type d'atome :

BaTiO₃, KNbO₃, NaTaO₃, PbTiO₃....

* Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites *A* ou *B* est occupé par deux types d'atomes : PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃, Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃,...^[3]

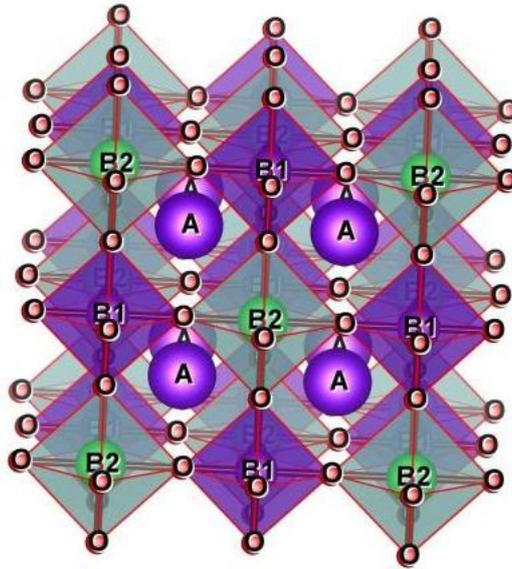


Figure II.3 : Structure d'une pérovskite complexe (double).

Dans la symétrie $Pm\bar{3}m$ (les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique où rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique. Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion *B* qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes : (Figure II.4)

- Les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique.

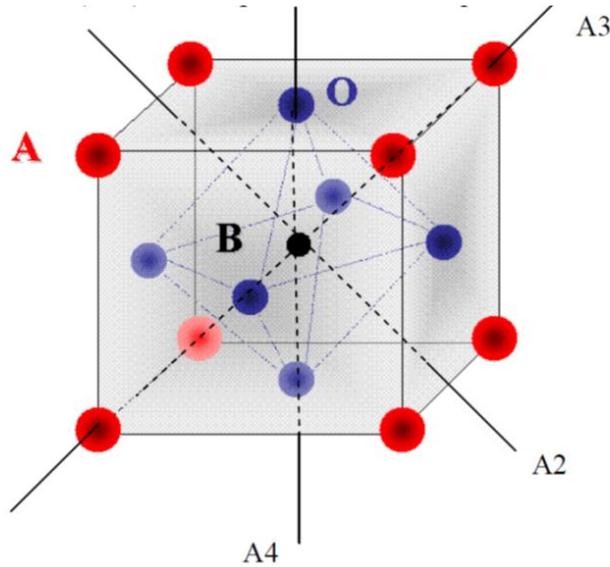


Figure II.4 : Directions de déformations dues au déplacement de l'ion **B** dans l'octaèdre.

Ces déplacements des ions **B** sont dus essentiellement à un problème de liaisons **B-O** dans l'octaèdre d'oxygène [4-8].

II- 1.1- Critère de stabilité de la pérovskite simple (Facteur de tolérance) :

La structure idéale dans la maille d'une pérovskite simple ABO_3 , où les atomes se touchent les uns les autres, est cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$), présentant des longueurs de liaisons **A-O** et **B-O** dans un rapport de $\sqrt{2}$ (Figure II.5) [9]. La longueur de la liaison **B-O** est égale à $a/2$ (où a désigne le paramètre de maille), tandis que la distance de la liaison **A-O** est $a/\sqrt{2}$, donnant lieu à l'égalité suivante, exprimée en termes de rayons ioniques :

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \tag{II-1}$$

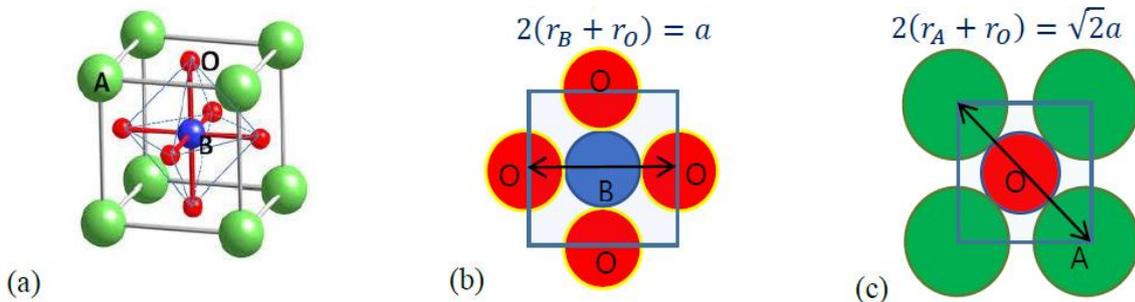


Figure II.5 : Obtention de l'expression du facteur de tolérance d'une structure pérovskite simple. (a) Maille d'une pérovskite simple. (b) Milieu de la maille cubique. (c) Face de la maille cubique.

Chapitre II . Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

Cette égalité n'est cependant pas exactement respectée pour tous les composés ABO_3 . Le facteur de tolérance « t » introduit par V.M. Goldschmidt ^[10] mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes et permet d'avoir une idée sur la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons des ions A , B et O ^[11] ou bien en fonction des longueurs des liaisons d_{A-O} (entre A et O) et d_{B-O} (entre B et O) :

$$t_{ps} = \frac{r_A+r_O}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} \quad , \quad t_{ps} = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}(d_{B-O})} \quad \text{(II-2)}$$

Plus la valeur de t_{ps} s'éloigne de 1, plus la maille est déformée. Pour des valeurs faibles, dans une certaine limite, la structure de la pérovskite n'est plus cubique. Elle passe par des transitions de phases en essayant de compenser le déséquilibre de la taille des cations. Cette compensation se fait, en général, par une inclinaison des octaèdres BO_6 . Pour des valeurs fortes de, l'inclinaison des octaèdres ne suffit pas pour compenser la déformation provoquée par l'inadéquation des tailles des ions. Diverses structures hexagonales sont formées au lieu d'une structure pérovskite ^[12]. Ainsi chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à la valeur idéale. On peut donc distinguer plusieurs situations en fonction de la valeur du facteur de tolérance ^[13,14].

Le matériau sera stable dans la structure pérovskite quand la valeur du facteur de tolérance t est compris entre $0.75 < t < 1.06$ ^[15] comme le montre le **Tableau III-1**.

| | | | | |
|---------------------------------------|--|---|--|--|
| t < 0.57 ilménite | 0.75 < t < 1.06 | | | t > 1.06 Hexagonal |
| | 0.75 < t < 0.96 Distorsion orthorhombique | 0.96 < t < 0.99 Distorsion rhomboédrique | 0.99 < t < 1.06 Cubique | |

Tableau II-1 : Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

II.1.2- Ionicité des liaisons :

La structure est d'autant plus stable thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion est prononcé. Le caractère ionique moyen de la structure peut être décrit à partir des différences d'électronégativités données par l'échelle de Pauling ^[16], par la formule suivante :

$$\bar{X} = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2} \quad (\text{II.3})$$

Où X_{A-O} et X_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés. La structure pérovskite est d'autant plus stable quand les liaisons mise en jeu présentent un fort caractère ionique .Ainsi les pérovskites a base de plomb du type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques comme BaTiO_3 et SrTiO_3 ^[17].

II.1.3- Rapport V_A/V_B :

Le rapport V_A/V_B est une grandeur utile qui permet de caractériser le degré de distorsion de la structure pérovskite qui est défini par le rapport du volume du polyèdre du cation $A(V_A)$ a celui du cation $B(V_B)$ est exactement de 5 ^[18], plus le rapport est petit ,plus la distorsion de structure est grande. A titre d'exemple, en prend le cas de SrTiO_3 dont la structure est proche de la structure idéale décrite avec $a_p = 3.905 \text{ \AA}$, $V_A = 49.623 (\text{\AA}^3)$, $V_B = 9.925 (\text{\AA}^3)$, $t = 1.002$ et $\frac{V_A}{V_B} = 4.9998$ ^[19].

Les études de *Glazer* ^[20] ont abouti à 23 systèmes d'inclinaison possibles pour la pérovskite simple ainsi que des groupes d'espaces assignés pour ces inclinaisons. Plus tard, une analyse plus fine a réduit ce nombre de groupes spatiaux possibles à 15 ^[21] (**Figure II.6**). Parmi ces groupes, seulement six sont couramment observés pour des pérovskites à un seul cation au site A ^[22]. Ce sont les systèmes d'inclinaison correspondant aux groupes d'espace : # (**10, 14, 20, 21, 22 et 23**).

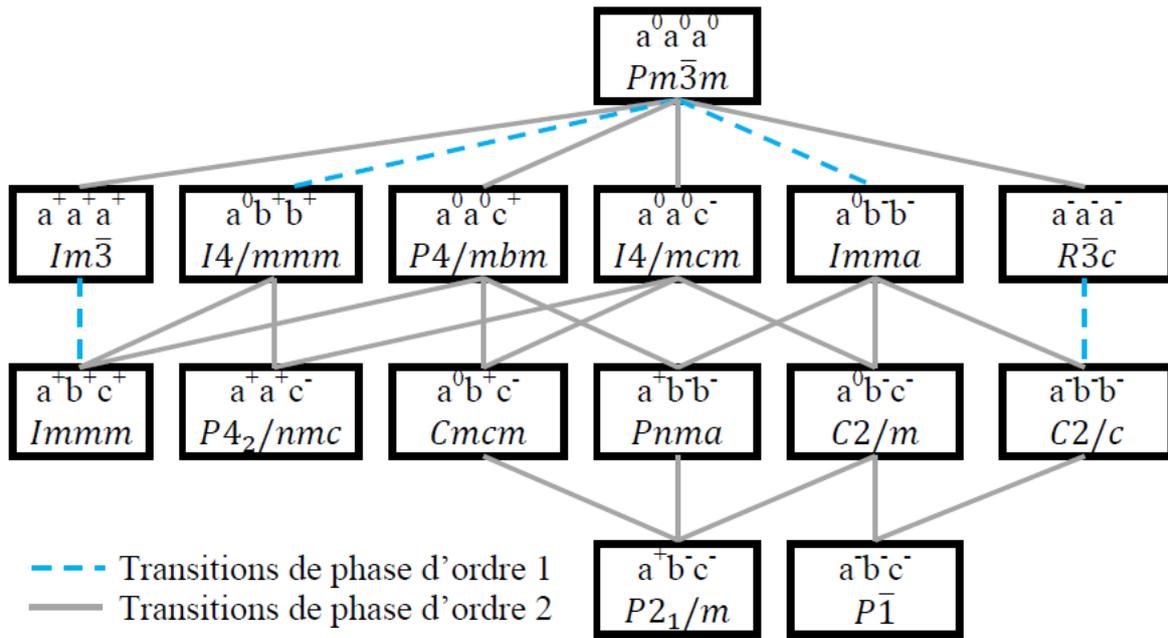


Figure II.6 : Les 15 groupes d'espace possibles pour une structure pérovskite simple [21].

La figure II.7 représente les trois systèmes les plus utilisés [23] Où :

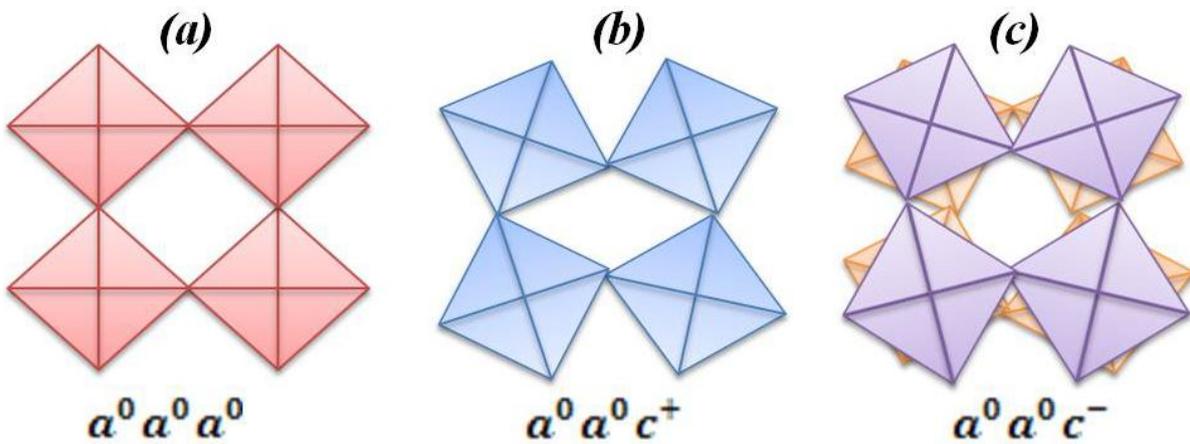


Figure II.7 : Rotation des octaèdres dans une pérovskite.

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

$a^- b^+ a^-$: représente l'amplitude de rotation autour de a et c est la même, mais différente selon b . Ce système de « tilt » est typique du groupe $Pnma$.

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

II.2- De la pérovskite simple à la double pérovskite :

Les oxydes pérovskites doubles ordonnées ont été proposés pour la première fois par Ward et Longo ^[24] en 1960. Le doublement de la structure pérovskite est également généré par une structure trouvée dans quelques matériaux et alliages de compositions sous forme $A_2BB'O_6$, appelés doubles pérovskites. Cette structure consiste à la combinaison de deux matériaux ayant des structures pérovskites ABX_3 et $AB'X_3$, alternées sur les trois directions cristallographiques. Ils sont désignés par une formule générale $(AA'BB'O_6)$ où A et A' peuvent être des métaux alcalino-terreux ou des lanthanides, B et B' sont des métaux de transitions. Souvent A et A' représentent le même élément, dans la structure double pérovskite Chaque atome B et B' est entouré d'un octaèdre d'anions X . Simultanément, chaque atome B est entouré de six atomes B' et vice-versa. formant ainsi des octaèdres BO_6 et $B'O_6$ joints par les sommets, alors que le cation A , de coordinance 12, occupe le centre du cuboctaèdre formé par ces derniers (Figure II.8a) Elle peut être vue aussi comme une structure cubique de cations A à faces centrées par des anions O^{2-} dont le centre (site octaédrique) est occupé en alternance par les cations B et B' (Figure II.8b). Cette façon de représenter la structure correspond à la représentation de *Miller et Love* ^[25].

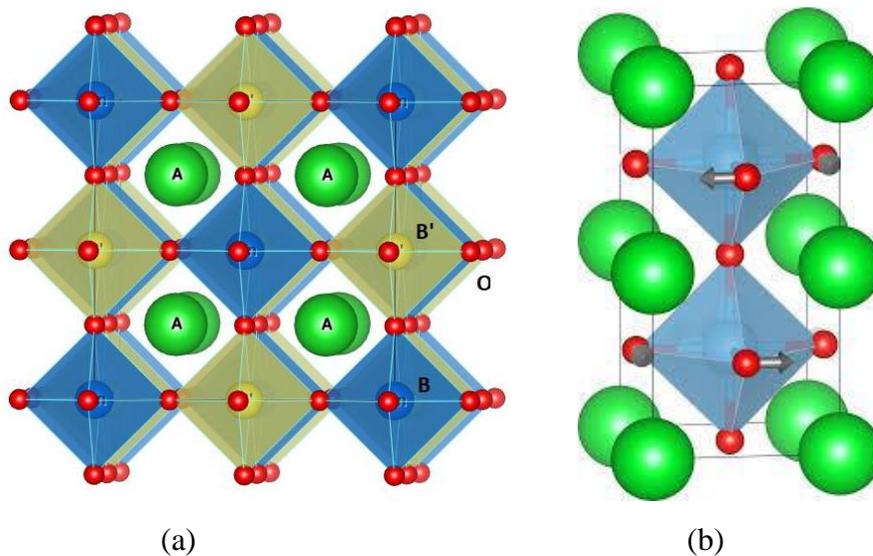


Figure II.8 : Représentation structurale d'une pérovskite double $A_2BB'O_6$. (a) Vue sous forme d'un réseau d'octaèdres BO_6 et $B'O_6$ alternés dont les cavités cuboctaédriques sont

Chapitre II . Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

occupées par des cations A^{2+} . (b) Vue sous forme d'un réseau cubique de A , dont les faces sont occupées par l'oxygène et les centres (sites octaédriques) par B et B' en alternance (représentation de Miller & Love).

Dans ce cas, le facteur de tolérance pour la structure double pérovskite est défini comme ^[26] :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r(B, B') + r_X)} \quad (\text{II.5})$$

Où $\bar{r}(B, B')$ est le rayon ionique moyen des cations B et B' .

La double pérovskite idéale montre également une symétrie cubique pour ($t \approx 1$) avec un groupe d'espace ($Fm\bar{3}m$), et le paramètre du réseau est le double de celui du l'aristo-type cubique simple ABX_3 , qui est étudié par *Lavat* et *Baran*^[10, 27].

Les doubles pérovskites se divisent aussi en deux sous-familles : la première comprenant les composés ordonnés sur le site B de formule $A_2BB'O_6$. Cette famille est très connue et étudiée intensivement par les théoriciens et les expérimentateurs, comme Sr_2LiOsO_6 , Pr_2NiRuO_6 et Er_2NiRuO_6 ...etc. La deuxième avec des composés ordonnés sur le site A de formule $AA'B_2O_6$. Des matériaux avec des A et des B différents peuvent également être combinés pour former une structure de type $AA'BB'O_6$ où les atomes A et A' s'ordonnent dans une structure cubique ainsi que les atomes B et B' . Par exemple, prenons le cas du $SrLaNiOsO_6$ et $BaLaNiOsO_6$, ses deux matériaux sont synthétisés et caractérisés par *Hai L. Feng et al* en 2016^[28].

La plupart des composés pérovskites doubles type $A_2BB'O_6$ rapportés dans la littérature sont synthétisés sous une pression ambiante. Un certain nombre de nouveaux composés ont également été réalisés par synthèse haute pression (HP)^[29].

La structure pérovskite double accepte dans les sites A et B des cations de différentes tailles, ce qui conduit à des composés de différentes symétries. La détermination correcte d'un système cristallin d'une pérovskite double se fait généralement à partir des paramètres de maille. Cependant, les distorsions structurelles sont parfois faibles et les pérovskites $A_2BB'O_6$, en particulier avec $A = Sr$, peuvent avoir une pseudo-symétrie notable qui dépasse les limites de détection aux rayons X (XRD : Diffraction par rayons X). Dans ce cas une analyse par diffraction des neutrons (ND : Diffraction des neutrons) peut être nécessaire pour une affectation structurelle correcte. Pour des cas plus difficiles, la diffraction électronique (ED :

Diffraction électronique) peut déterminer la structure au niveau local. *Barnes et al* ^[30] ont décrit un bon processus permettant une analyse précise de ces structures en combinant XRD et ND.

II.2.1- L'ordre dans les composés pérovskites doubles $A_2BB'O_6$:

Ce qu'apporte de plus, les composés pérovskites doubles $A_2BB'O_6$ par rapport aux simples ABO_3 est la possibilité d'ordonner les deux cations du site B . La différence de la valence et des rayons ioniques des cations (B) et (B') joue un rôle important dans la formation des structures ordonnées/désordonnées ^[31]. Cet ordre/désordre est d'un intérêt fondamental car il affecte toutes les propriétés physiques de ses composés. Citons l'exemple de la magnétorésistance et des propriétés demi-métallicité du composé Sr_2FeMoO_6 qui sont fortement affectées par le degré d'ordre des cations du site B ^[32].

Le degré d'ordre/désordre des cations B peut être quantifié par un paramètre S approximé :

$$S = 2g_B - 1 \quad \text{(II-6)}$$

Où g_B est l'occupation du site B correctement par un cation de type site- B . Les valeurs de S s'étalent sur une gamme de 0 à 1. $S = 1$ correspond à une pérovskite double complètement ordonnée, et $S = 0$ correspond à une, complètement désordonnée. Pour le même composé, S peut varier considérablement en raison de différentes conditions de synthèse, ce qui permet de contrôler l'ordre des cations de certains composés $A_2BB'O_6$. Woodward ^[33] a suggéré de classer les pérovskites $A_2BB'O_6$ en cinq catégories en fonction de la nature de l'arrangement de leurs cations :

1. Désordonnées (éventuellement avec ou sans ordre court),
2. Faiblement ordonnées,
3. Partiellement ordonnées,
4. Hautement ordonnées avec des limites antiphases (APB : AntiPhase Boundary),
5. Hautement ordonnées sans APB.

II.2.2- Influence mutuelle entre structure et états d'oxydation des cations :

Le cation du site A dans les pérovskites doubles est le plus souvent un ion à valence unique, tel qu'un élément alcalino-terreux. Les éléments du site B , par contre, peuvent souvent présenter plusieurs états d'oxydation. La différence entre les états d'oxydation de ces cations

Chapitre II . Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

$\Delta Z_B = (Z_B - Z_{B'})$ est le principal facteur apportant de l'ordre pour les cations du site **B** dans ces composés contre l'entropie qui favorise le désordre [34]. Le Tableau II.2 résume l'influence de cette différence des états d'oxydation sur l'arrangement des cations du site **B**.

| ΔZ_B | Composé | Arrangement au niveau du site B |
|--------------|----------------------------|---|
| 0 | $A_2^{2+}B^{4+}B'^{4+}O_6$ | Désordonnés si $\Delta r_B < 0.17\text{Å}$, ordonnés si supérieur |
| 0 | $A_2^{3+}B^{3+}B'^{3+}O_6$ | Désordonnés |
| 2 | $A_2^{1+}B^{4+}B'^{6+}O_6$ | Ordonnés |
| 2 | $A_2^{2+}B^{3+}B'^{5+}O_6$ | Désordonnés, partiellement ordonnés ou ordonnés avec augmentation de Δr_B |
| 2 | $A_2^{3+}B^{2+}B'^{4+}O_6$ | La plus part des composés au moins partiellement ordonnés |
| 4 | $A_2^{2+}B^{2+}B'^{6+}O_6$ | La plus part hautement ordonnés |
| 4 | $A_2^{3+}B_1B'^{5+}O_6$ | Ordonnés |
| 6 | $A_2^{2+}B^{1+}B'^{7+}O_6$ | Ordonnés |

Tableau II.2 : Résumé des arrangements de cations trouvés dans différents composés $A_2BB'O_6$, (avec ΔZ_B égale la différence entre les états d'oxydation des cations **B** et **B'**) [29].

De manière générale, lorsque $\Delta Z_B < 2$, les composés sont désordonnés et lorsque $\Delta Z_B > 2$ les composés sont ordonnés [35, 36]. Ceci peut être expliqué simplement en considérant la répulsion électrostatique entre les cations du site **B** : lorsque ΔZ_B est grand, placer deux cations **B'** fortement chargés proches l'un de l'autre sera énergétiquement défavorable par rapport à la disposition ordonnée où le cation **B'** est entouré seulement par les cations **B** moins chargés. Lorsque la différence entre les états d'oxydation des cations du site **B** est suffisamment importante, l'augmentation de la répulsion électrostatique surmonte l'effet de l'entropique et amène ces cations à s'ordonner [37]. En termes plus quantifiés, l'énergie de *Madelung* de l'ordre dans les pérovskites $A_2BB'O_6$ augmente avec l'augmentation de la différence de charge [38].

Chapitre II . Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

D'un autre côté, la structure cristalline d'une pérovskite double peut influencer la combinaison des degrés d'oxydation de ses cations B et B' . Sachant que les différentes combinaisons d'états d'oxydation correspondent à différents facteurs de tolérance, ce qui peut affecter ces combinaisons même les plus stables ^[39]. Ceci offre une possibilité intéressante de pouvoir modifier la combinaison des états d'oxydation cationique du site B afin d'agir sur l'arrangement de ces cations et ainsi modifier les différentes propriétés.

Un exemple parmi les composés les plus étudiés est la série A_2FeMoO_6 (avec $A=Ca, Sr$ ou Ba). En général, avec un gros cation A (Ba) la balance des charges se rapproche davantage de (Fe^{2+}/Mo^{6+}) , alors qu'un cation A plus petit (Ca) entraîne des états d'oxydation plus proches de (Fe^{3+}/Mo^{5+}) ^[40]. Le rayon moyen du cation du site B est plus petit avec la combinaison de valence (Fe^{3+}/Mo^{5+}) qu'avec (Fe^{2+}/Mo^{6+}) . Ainsi, un petit cation de site A favorise la plus petite combinaison (Fe^{3+}/Mo^{5+}) et un grand cation de site (A) déplace l'équilibre vers (Fe^{2+}/Mo^{6+}) , afin d'améliorer le facteur de tolérance, c'est-à-dire pour réduire les déformations structurales.

II.2. 3- Composés ordonnés type NaCl :

La structure idéale est cubique appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, avec un arrangement de type NaCl pour les cations des sites B . Des inclinaisons des octaèdres, de la même façon que pour les pérovskites simples, sont possibles. Woodward ^[41] en a déterminé 23 systèmes d'inclinaison. Howard *et al* ^[42] et Gateshki *et al* ^[43] ont pu réduire ce nombre à 12 (Figure II.9). Pour les pérovskites $A_2BB'O_6$, avec un seul cation dans le site A , il ne reste que 7 systèmes ^[44].

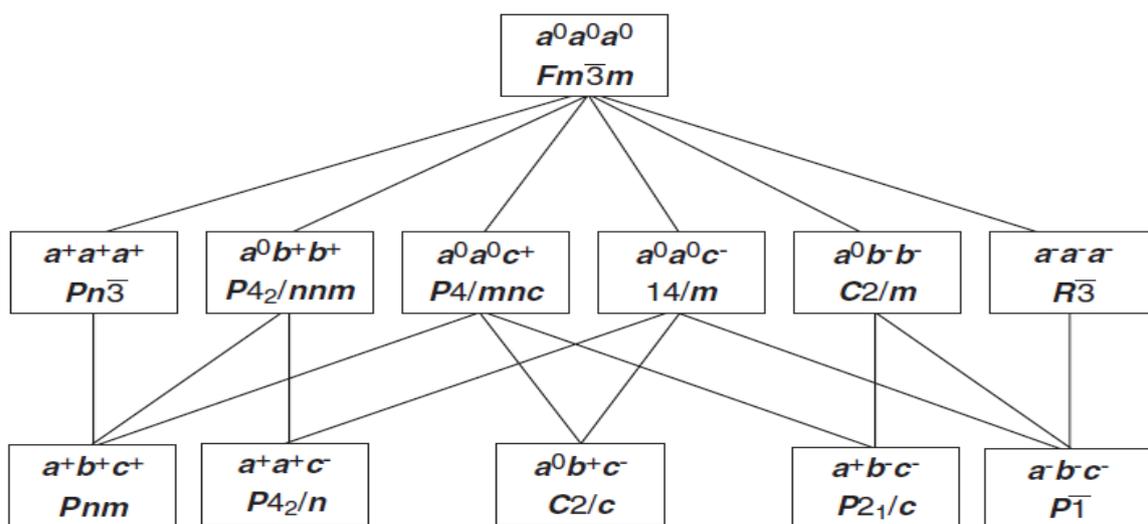


Figure II.9 : Les 12 groupes d'espace de symétrie possibles pour une structure pérovskite double ordonnée en site B ^[43].

II.2.4- Stabilité de la structure de la double Pérovskite :

La stabilité de cette structure dépend essentiellement, en plus des facteurs externes comme la température et la pression, de deux facteurs intrinsèques : les rayons ioniques ainsi que la différence d'électronégativité entre les cations et l'anion (l'oxygène en général).

Pour former un oxyde de structure pérovskite double ordonnée, un triplé de cations (A^{k+} , B^{m+} , B'^{n+}) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications. D'une part, la somme des nombres d'oxydation ($k+m+n$) de ces cations doit être égale à +12 pour que la charge du composé soit globalement nulle, d'autre part, l'encombrement des ions dans la structure implique que les rayons ioniques des cations soient en accord avec la géométrie de la maille pérovskite. En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques.

II.2. 5.Ionicité des liaisons cations-anions

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite double permet d'avoir un aperçu sur la stabilité de la structure [45] Le caractère ionique d'un composé est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir des différences d'électronégativités :

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O} + \chi_{B'-O}}{3} \quad (\text{II -7})$$

où χ_{A-O} , χ_{B-O} , et $\chi_{B'-O}$ sont les différences d'électronégativité entre, d'une part, les cations (A , B et B') et d'autre part les anions d'oxygènes associés.

Les structures pérovskites seront d'autant plus stables que le caractère ionique des liaisons cation anion sera prononcé. Il est important de noter que les pérovskites ne sont pas parfaitement ioniques, mais leurs liaisons ont un certain caractère covalent non négligeable qui peut entrer en compétition avec le caractère ionique. La liaison $B-O$ peut ainsi être affectée par un changement du cation du site A [46, 47] Par exemple, Ca_2MnWO_6 a des liaisons Mn-O plus longues que Sr_2MnWO_6 car l'électronégativité plus élevée de Ca par rapport à Sr affaiblit la liaison Mn-O [48].

La covalence de la liaison $B'-O$ peut également affecter la longueur de la liaison $B-O$. Par exemple, dans Sr_2MnWO_6 , les liaisons Mn-O sont plus longues que dans $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ en raison de la nature plus covalente de W par rapport à Mo [48].

Chapitre II . Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

Ainsi, il apparaît que le facteur de tolérance calculé à l'aide des valeurs tabulées des rayons ioniques peut ne pas toujours être très précis. Sachant que les longueurs correctes des liaisons ne sont pas connues à l'avance, l'utilisation de valeurs tabulées ne permet que de prédire la stabilité et les éventuelles distorsions structurelles d'un composé.

Outre l'inclinaison octaédrique, la distorsion des octaèdres BO_6 due aux instabilités électroniques telles que l'effet Jahn-Teller (observé beaucoup plus clairement dans les composés Cu^{2+} au site B) et le déplacement cationique dû aux distorsions ferroïques peuvent affecter la structure cristalline des pérovskites $A_2BB'O_6$ [27].

II.2.6- Effets de la température et de la pression sur la phase pérovskite $A_2BB'O_6$:

Les variables externes comme la température et la pression induisent des inclinaisons octaédriques de la même façon que celles créées, par la dis-proportionnalité des cations dans les sites A et B de la structure pérovskite double. La littérature montre que la température est la variable la plus étudiée. Dans tous les cas étudiés, la température fait diminuer l'inclinaison octaédrique et par conséquent fait augmenter la symétrie cristalline. Les pérovskites de type $A_2BB'O_6$ subissent une, deux, voire plus, de transitions de phase structurelles lors de l'augmentation de leur température [49]. La transition vers une structure cubique ($a^0a^0a^0$) est la plus fréquente. Pour les composés où $A = (Ca, Sr \text{ et } Ba)$, la température de cette transition a tendance de diminuer avec un facteur de tolérance croissant car les composés ayant un t_{pd} plus élevé sont déjà plus proches de la structure idéale cubique. Les composés avec $A=Sr$ ont des températures de transition plus élevées que ceux avec $A = Ba$. Cela pourrait suggérer que ces derniers composés sont en fait plus symétriques que les premiers à la même valeur du facteur de tolérance. *Gateshki et al* [50] ont observé, qu'au sein de la même famille, la variation des températures de transition en fonction de t_{pd} est linéaire.

Les effets de la pression sur la structure cristalline des pérovskites $A_2BB'O_6$ ont été beaucoup moins étudiés comparativement aux effets de la température. En général, et en absence de l'effet *Jahn-Teller*, la plupart des composés se déforment avec une pression croissante, indiquant que les polyèdres AO_{12} sont plus comprimés que les octaèdres BO_6 [51, 52].

II.3- Propriétés électronique des doubles pérovskites :

Les propriétés électroniques des oxydes pérovskites sont largement gouvernées par les cations des sites B . Grace à la diversité des cations occupant les deux sites B dans la structure des

Chapitre II . Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

pérovskites doubles $A_2BB'O_6$, ces composés peuvent avoir une large gamme de propriétés telles que semi-conducteurs, métalliques, demi-métalliques, diélectriques, thermoélectriques et même supraconducteurs. Les propriétés électriques les plus intrigantes se trouvent souvent dans des matériaux contenant différents métaux de transition, et ce qui présente un intérêt particulier pour les pérovskites $A_2BB'O_6$ est la possibilité de combiner entre les éléments $3d$ et $4d/5d$ au niveau des deux sites B .

Les propriétés électriques d'un solide sont en gros régies par sa structure de bande, ainsi que par l'équilibre entre les interactions interatomiques (décrites par la largeur de bande électronique W) et les interactions électron-électron intra-atomiques (U). Dans le cas d'une bande de conduction vide (par exemple dans les oxydes de métaux de transition à d^0), les composés sont des isolants. Avec une bande de conduction partiellement occupée, les électrons sont localisés lorsque $W < U$, et ils peuvent être itinérants quand $W > U$.

La largeur de bande électronique d'une pérovskite $A_2BB'O_6$ dépend en grande partie du chevauchement entre les orbitales de ses différents éléments, qui, lui-même, dépend fortement de la structure cristalline. La bande W peut être estimée à l'aide de deux paramètres : l'angle entre les liaisons et leurs longueurs [53, 54]. En général, cette bande est étroite dans les pérovskites ayant un métal de transition $3d$ sur le site B , en raison de la nature relativement contractée des orbitales $3d$ et du faible chevauchement correspondant avec les orbitales O ($2p$), en particulier dans les liaisons π . Pour la même raison, la répulsion inter-électronique dans les métaux $3d$ est souvent notable, donc on trouve souvent $W < U$. En revanche, les orbitales $4d/5d$ sont généralement plus étendues et, par conséquent, la largeur de bande est souvent plus importante dans les composés où le cation du site B est un métal de transition $4d/5d$ [55]. Dans ces composés, la délocalisation de spin est plus communément observée. Dans les pérovskites doubles ordonnées (ODPC : Ordered Double Perovskite Compounds), ce phénomène de délocalisation peut être inhibé partiellement par l'autre cation du site B' . Dans ces composés, en plus du chevauchement spatial, le chevauchement énergétique et la symétrie des orbitales des deux cations du site B et B' doivent également être pris en compte.

De façon générale, l'itinérance des électrons dans les ODPC ne devient possible que dans des cas relativement rares avec un bon chevauchement de l'énergie orbitale et des symétries correctes, et ces facteurs expliquent pourquoi peu de composés $A_2BB'O_6$ ont un caractère métallique.

II.4. Propriétés magnétique des doubles pérovskites :

Les matériaux magnétiques sont présents partout en électronique, en électromécanique et électricité, le magnétisme a connu un essor et une importance technologique considérable d'autre part, le magnétisme résulte des charges qui sont en mouvement et occupe une place remarquable dans la description des propriétés fondamentales de la matière [56].

II.4.1.Moment magnétique

Le moment magnétique atomique résulte des états quantiques de spin des électrons ainsi que leur mouvement orbital autour du noyau. De ce fait, chaque électron possède deux moments différents : le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin auxquels sont associés respectivement des moments magnétiques :

* Le moment magnétique orbital : $\vec{\mu}_l = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l}$ ou $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$ est le magnéton de Bohr et \hbar la constante de Planck réduite.

* Le moment magnétique de spin : $\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$ ou g est le facteur de Landé qui vaut environ 2 dans le cas de l'électron.

Un matériau est dit paramagnétique s'il possède des électrons dont les spins ne sont pas appariés (métaux de transition, etc.) (Figure II.10), c'est à dire des électrons célibataires. Il est attiré par un champ magnétique. Dans le cas contraire un matériau est dit diamagnétique si tous ses électrons sont appariés et le moment magnétique est nul. Il est repoussé par un champ magnétique. Le paramagnétisme est déterminé par les propriétés des atomes individuels. L'effet diamagnétique existe, mais il est submergé par l'effet dominant du paramagnétisme. Exemple : le manganèse et le tungstène.

Un matériau est dit non-magnétique, encore dit amagnétique s'il est affecté de façon négligeable par un champ magnétique

II.4.1.1.Différentes formes de magnétisme :

La détermination du type d'état magnétique, venu de couplage entre les spins et la structure du cristal, on distingue a la (Figure II.10) trois d'état magnétique selon l'alignement des spins.

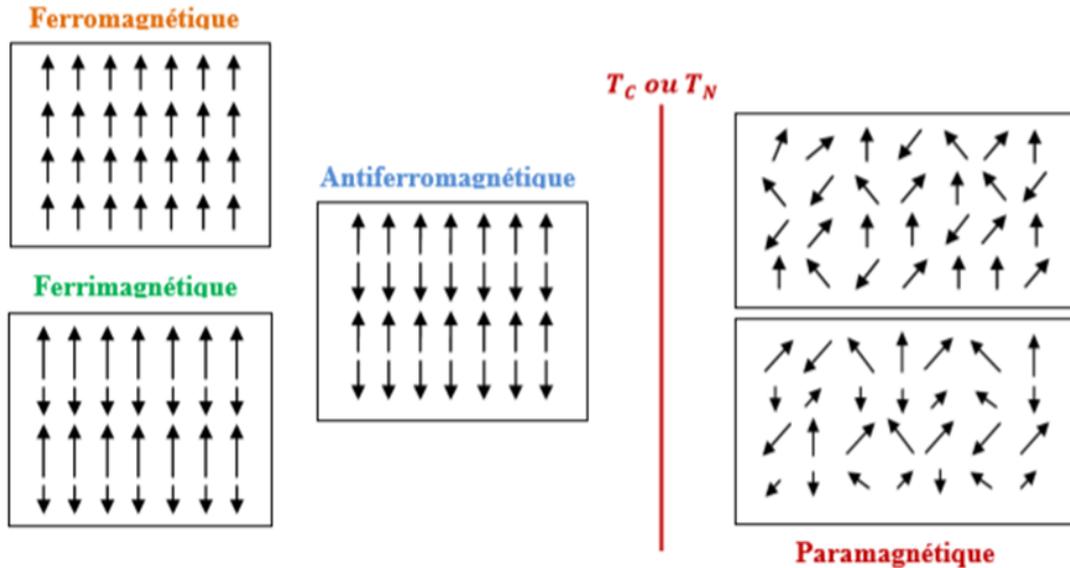


Figure.II.10 : Différents états magnétiques : Ferromagnétisme, Antiferromagnétisme, Ferrimagnétisme et Paramagnétisme.

a- Le ferromagnétisme :

Dans un matériau ferromagnétique tous les spins sont ordonnés parallèlement dans le réseau cristallin (la même direction). Leur aimantation est forte au-dessous d'une température d'ordre appelé température de Curie ferromagnétique ^[57], l'aimantation macroscopique résultante étant non nulle. Un corps ferromagnétique possède une aimantation spontanée même en absence du champ magnétique extérieur. Exemple : nickel et ses alliages comme NiFe ^[58].

b- L'antiferromagnétisme :

Dans les matériaux antiferromagnétiques sont définis par le fait que les moments magnétiques sont ordonnés antiparallèlement dans deux sous-réseaux cristallins, l'aimantation macroscopique résultante étant nulle. On distinguera ainsi :

*L'ordre antiferromagnétique de type A (AFM-A) est dû à l'association d'un couplage parallèle des spins au sein d'un même plan, avec un couplage antiparallèle entre deux plans.

*Inversement, l'ordre antiferromagnétique de type C (AFM-C) présente un couplage FM entre deux plans tandis que les atomes d'un même plan sont couplés de manière antiparallèle (AFM)

*Enfin, l'ordre antiferromagnétique de type G (AFM-G) est caractérisé par un couplage antiparallèle à la fois intra- et inter-planaire.

Chapitre II . Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

Les configurations antiferromagnétiques (AFM) communes dans les pérovskites $A_2BB'O_6$ sont représenté à la (Figure II.11). *Battle et al* ^[59] ont remarqué que la force des interactions NN (Nearest – Neighbor) devrait diminuer plus rapidement que celle des interactions NNN (Next - Nearest – Neighbor) avec l'augmentation du volume unitaire de la cellule. Par exemple l'ordre magnétique du composé A_2LaRuO_6 passe du type I au type III lorsque (A) occupé par (Ca) est remplacé par (Ba) indiquant que les interactions NN sont affaiblies relativement par rapport aux interactions NNN, mais que ces dernières restent significantes pour ne pas atteindre le type II. De même, l'ordre magnétique dans A_2MnTeO_6 passe directement du type I au type II lorsque (A) passe de (Sr) à (Ba). *Makowski et al* ^[60] ont noté que l'ordre AFM de type (I) est courant dans les composés avec une combinaison d'un radical R et d'un élément $4d/5d$, alors que le type (II) est commun si les deux cations du site B sont des métaux de transition (plus précisément l'un des cations sur le site B ; soit Mn, Fe, Co, Ni ou Cu).

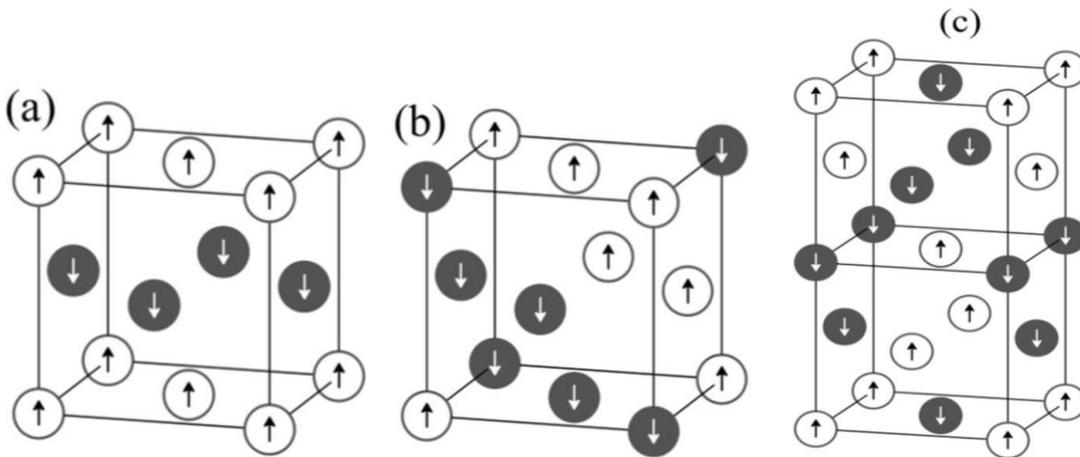


Figure II.11 : Les configurations antiferromagnétiques (AFM) communes dans les pérovskites $A_2BB'O_6$: type I, (b) type II et (c) type III ^[60].

c- Ferrimagnétisme :

Les spins sont répartis dans deux-réseaux alignés dans des directions antiparallèles mais n'ont pas la même valeur. Elles sont organisées comme les antiferromagnétiques, mais les aimantations des deux sous-réseaux ne se compensent pas exactement : il existe une aimantation résiduelle forte au-dessous de la température de Néel ^[57]. L'aimantation macroscopique résultante étant non nulle.

Chapitre II . Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

Les composés $A_2BB'O_6$ rapportés FiM peuvent être séparés en deux groupes afin de montrer l'effet du chevauchement énergétique de bandes et l'itinérance électronique sur les propriétés magnétiques :

*Les composés du premier groupe présentent un fort chevauchement orbitélaire. Ils ont des valeurs relativement élevées de température de Curie ($T_C > 300K$). Ce groupe est constitué de divers composés semi-métalliques ou semi-métallique de type $A_2BB'O_6$ (avec $B = Cr$ ou Fe et $B' = Mo, Re$ ou O_s) et $SrCrWO_6$. Dans ces composés, T_C atteint son maximum lorsque le facteur de tolérance $t_{dp} \approx 1$ ^[61].

*les composés du second groupe ont de valeurs faibles de $T_C (< 200K)$ et sont des isolants. Ce groupe est en grande partie composé de divers oxydes (avec $B = Mn$ ou Ni et $B' = Re$ ou U), A_2FeUO_6 et $Ca_2CrB'O_6$ (avec $B' = Mo$ ou W).

Le désordre cationique du site B affecte également les propriétés magnétiques des composés FiM, et le cas le plus étudié est à nouveau Sr_2FeMoO_6 . Ce désordre des cations fait diminuer de manière relativement linéaire l'aimantation à saturation M_s du composé^[62, 63].

II.5- Domaines d'application des pérovskites :

Les pérovskites trouvent une large gamme d'applications dans l'industrie moderne en raison de leurs diverses propriétés physico-chimiques telles que : la forte permittivité diélectrique, de leurs coefficients piézoélectriques élevés^[64, 65], et de leurs ferroélectricité^[66,67], de leurs semi conductivité^[68], de leurs activité catalytique^[69] et de leurs thermoélectricité^[70]. Parmi ces nombreuses applications technologiques : les guides d'ondes optiques, les mémoires a accès sélectives dynamiques, les matériaux piézoélectriques déclencheur, une utilisation en tant que diélectrique pour la fabrication de condensateurs multicouches, des thermistances, des transducteurs, en tant que capacité intégrée sur circuit CMOS (Complementary Metal Oxyde Semiconductor) pour gagner en compacité dans les téléphones mobiles, les microsystèmes résonants pour les scanners optique, les résonateurs acoustique pour les communications, les capteurs infrarouges pour caméras nocturnes ou encore mémoires de stockage non volatiles, également dans les appareils a micro-ondes, et les manomètres.

Ils sont aussi utilisés dans des piles à combustible solide, les électrolytes solides, actionneurs, appareils électromécaniques, transducteurs, électro-optique, guides d'ondes, fréquences laser et cellules de mémoire de haute capacité^[71, 72], capteurs d'oxygène à haute température et condensateurs de haute tension (high-voltage capacitor)^[73, 74].

Références:

- [1] Eduardo Caetano Camilo de Souza, Reginaldo Muccillo, *Materials Research*, 13 (3) (2010) 385.
- [2] R. H. Mitchell, Ontario, Canada: Almaz Press Inc., 2002.
- [3] A. Aydi ; Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M= Ba, Ca), thèse de doctorat, Université Bordeaux 1. (2005).
- [4] B. C. Frazer, H. R. Danner, R. Pepinsky, *Phys. Rev*, Vol 100, p745, (1955).
- [5] G. Shirane, G. Danner, R. Pepinsky, *Phys. Rev*, Vol 105, p865, (1957).
- [6] H. F. Kay. *Acta Cryst*, Vol 1, p229, (1948).
- [7] H. T. Evans, R. D. Burbank, *Journal Chem.*, Vol 16, p643, (1948).
- [8] M. Shimazu, M. Tsukioka, A. Nuki, *Mineralogical Journal*, Vol 10, 3,p143, (1980).
- [9] Benbella Djelti ; Modélisation des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des doubles pérovskites type A_2MnXO_6 ”, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem (2019).
- [10] V. M. Goldschmidt, *Geochemistry*, Oxford: Oxford University Press, 730 pp, (1954).
- [11] R. M. Martin, *Electronic structure: Basic theory and practical methods*, Cambridge University Press (1993).
- [12] R. H. Mitchell, *Perovskites : Modern and Ancient*, Thunder Bay: Almaz Press Inc, (2000).
- [13] M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, *Acta Crystallogr, Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 26, 2008 (1970).
- [14] P. Coppens and V. Eibschutz, *Acta Crystallogr.* 19, 524 (1965).
- [15] Landolt-Bornstein, *Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds Part A*. Springer Verlag (1970).
- [16] L. Pauling, New-York: Cornell University Press. p. 267, (1967).
- [17] T. R. ShROUT and A. Halliyal. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 704-711 (1987).
- [18] N. W. Thomas, *Acta Cryst. B* 54, 337-344 (1989).
- [19] J. Hutton and R.J. Nelmes, *Acta Cryst. A* 37, 916-920 (1981)
- [20] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, Vol. 28, pp. 3384-3392, (1972).
- [21] C. J. Howard et H. T. Stokes, *Acta Cristallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, Vol. 54, pp. 782-789, (1998).

Chapitre II . Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

- [22] M. Lufaso et P. Woodward, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, Vol. 57 (6), pp. 725-738, (2001).
- [23] Cécile AUTRET, Etude de pérovskite de manganèse (et structures dérivées) à propriétés de magnétorésistance colossale, Doctorat ; Université de Caen/basse Normandie (2002).
- [24] R. Ward et J. Longo, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 82 (22), p. 5958–5958, (1960).
- [25] S. C. Miller et W. F. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups and co-representations of Magnetic Space Groups*, Pruett: Boulder Col., (1967).
- [26] V.M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, 14, 477-485 (1926).
- [27] Lavat, A. E.; Baran, E. J. *Vibrat*; 32(2),167-174 (2003).
- [28] Hai L. Feng, Walter Schnelle, Liu Hao Tjeng, Martin Jansen, *Solid State Communications* 243, 49–54 (2016).
- [29] S. Vasala et M. Karppinen, *Progress in Solid State Chemistry* 43(1-2) (2014).
- [30] F. Becca et S. Sorella, “Quantum Monte Carlo Approaches for Correlated Systems,» Cambridge: Cambridge University Press, (2017).
- [31] N. Benedek et C. Fennie, *J. Phys. Chem. C* 117, p. 13339 (2013).
- [32] D. Serrate, J. D. Teresa et M. Ibarra, *J. Phys. Condens. Matter* 19, p. 023201, (2007).
- [33] P. M. Woodward, “Structural Distortions, Phase Transitions, and Cation Ordering in the Perovskite and Tungsten Trioxide Structures”, Oregon: Oregon State University, (1996).
- [34] J.-H. Choy, J.-H. Park, S.-T. Hong et D.-K. Kim, *J. Solid State Chem.*, Vol. 111, p. 370, (1994).
- [35] S. A. et Filippone, «Modified Goldschmidt tolerance factor calculator for ABX₃ compounds,» Janvier 2016. [En ligne]. Available: <https://jaramillo.mit.edu/modified-goldschmidt-tolerance-factor-calculator-abx3-compounds> .
- [36] G. King et P. Woodward, *J. Mater. Chem.* Vol. 20, pp. 5785, (2010).
- [37] E. Cussen et P. Battle, *J. Mater. Chem.* 13, p. 1210, (2003).
- [38] J. Choy, J. Park, S. Hong et D. Kim, *J. Solid State Chem.* 111, p. 370, (1994).
- [39] M. Wakeshima, D. Harada et Y. Hinatsu, *J. Mater. Chem.*, Vol. 10, p. 419, (2000).
- [40] N. Nguyen, F. Sriti, C. Martin, F. Bourée, J. Grenèche, A. Ducouret, F. Studer et B. Raveau, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 14, p. 12629, (2002).
- [41] P. M. Woodward, *Acta Crystallogr. Section B: Struct. Sci.*, Vol. 53, p. 32, (1997).
- [42] C. Howard, B. Kennedy et P. Woodward, *acta Crystallogr. Section B: Struct. Sci.*, Vol. 59, p. 463, (2003).
- [43] M. Gateshki, J. Igartua et E. Hernández-Bocanegra, *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 15, p. 6199, (2003).

Chapitre II . Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

- [44] M. Lufaso, P. Barnes et P. Woodward, *acta crystallogr. section B: Struct. Sci.*, Vol. 62, p. 397, (2006).
- [45] L. Pauling, *The chemical bond*, vol. 152, Ithaca: Cornell University Press, (1967).
- [46] J.-H. Choy, S.-T. Hong et K.-S. Choi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92*, p. 1051, (1996).
- [47] J.-H. Choy, J.-H. Park, S.-T. Hong et D.-K. Kim, *J. Solid State Chem.* 111, p. 370, (1994).
- [48] A. Muñoz, J. Alonso, M. Casais, M. Martínez-Lope et M. Fernández-Díaz, *J. Phys. Condens. Matter* 14, p. 8817, (2002).
- [49] C. Wiebe, J. Greedan, P. Kyriakou, G. Luke, J. Gardner, A. Fukaya, I. GatMalureanu, P. Russo, A. Savici et Y. Uemura, *Phys. Rev.*, Vol. B 68 , p. 134410, (2003).
- [50] M. Gateshki, J. Igartua et A. Faik, *J. Solid State Chem.* 180 , p. 2248, (2007).
- [51] M. Lufaso, R. Macquart, Y. Lee, T. Vogt et H. Loye, *J. Phys. Condens. Matter* Vol. 1, p. 8761, (2006).
- [52] M. Lufaso, W. Gemmill, S. Mugavero, Y. Lee, T. Vogt et H. Loye, *J. Solid State Chem.* 179 , p. 3556, (2006).
- [53] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber et J. G. Angyan ; *J. Chem. Phys.*, Vol. 125, p. 249901, (2006).
- [54] W. G. Aulbur, M. Städele et A. Görling ; *Phys. Rev.*, Vol. B 62, p. 7121, (2000).
- [55] S. V. Faleev, M. V. Schilfgaarde et T. Kotani ; *phys. Rev. Lett.*, Vol. 93, p. 126406, 2004.
- [56] M. Gerl and J.-P. Issi, *Traité des Matériaux volume 8, Physique des Matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1997).
- [57] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 5e édition, (1983).
- [58] Chenine Djohar ; Thèse de doctorat : Etude ab initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, Université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem (2019).
- [59] P. Battle et C. Jones, *J. Solid State Chem.*, Vol. 78, p. 108, (1989).
- [60] S. Makowski, J. Rodgers, P. Henry, J. Attfield et J.-W. Bos, *Chem. Mater.*, Vol. 21, p. 264, (2008).
- [61] J. Philip, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal et D. Sarma, *Phys. Rev.*, Vol. B 68, p. 144431, (2003).
- [62] M. Karppinen, H. Yamauchi et A. V. N. (Ed.), *Frontiers in Magnetic Materials*, Berlin: Springer, p. 153–184(2005).

Chapitre II . Présentation générale des matériaux pérovskites et double pérovskite

- [63] L. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martinez et J. Fontcuberta, Appl. Phys. Lett., Vol 78 , p. 781,(2001).
- [64] S.J.Zhang,R.Xia,C.A. Randall, T.R. Shrout, R.R. Duan, and R. F. Speyer, J.Mater.Res.20, 2067 (2005).
- [65] R.E. Eitel, C.A. Randall,T.R. Shrout, P.W. Rehrig, W. Hachenberger, and S.-E. Park, Jpn. J. Appl. Phys., Part 140, 5999 (2001).
- [66] J.G. Bednorz, K.A. Muller, Phys.Rev.Lett.52, 2289 (1984).
- [67] C.B. Samantaray, H. Sim, H. Hwang, Physica B 351, 158 (2004).
- [68] H.P.R. Frederikse, W.R. Thurber, W.R. Hosler, Phys. Rev. 134, A442(1964) .
- [69] C.S .Koonce, M.L. Cohen, J.F. Schooley, W.R. Hosler, E.R. Pfeiffer, Phys. Rev.163, 380 (1967).
- [70] V.E.Henrich, Rep.Prog.Phys. 48, 1481(1985).
- [71] V.E. Henrick, P.A. Cox, the Surface Science of Metal Oxides, Cambridge University Press, New York, (1994).
- [72] O. Auciello, J.F. Scott, R. Ramesh, Phys. Today 51 (7), 22 (1998) .
- [73] S. Lin, Z. Xiu, J. Liu, F. Xu, W. Yu, J. Yu, G. Feng, J. Alloy. Compd. 457, L12 (2008) .
- [74] E. Mete, R. Shaltaf, S. Ellialtoglul, Phys. Rev. B 68, 03 (2003).

Remarque : *Nous nous sommes inspiré dans ce chapitre de Wikipédia comme sources de quelques définitions, schémas et illustrations.*

Chapitre III

Partie 1

Propriétés magnétiques, optoélectroniques et thermodynamiques de la double pérovskite Ba_2NiWO_6 dans sa phase antiferromagnétique stable

(Cette partie du chapitre III est le travail publié dans la revue : *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. Volume 227, February 2021, 166032)

"ولأن تصحب جاهلا لا يرضى عن نفسه خير لك من أن تصحب عالما يرضى عن نفسه،
فأي علم لعالم يرضى عن نفسه، وأي جهل لجاهل لا يرضى عن نفسه."

"Mieux vaut pour compagnon un ignorant mécontent de soi plutôt qu'un savant satisfait de lui-même. Que peut être la science d'un savant satisfait de lui-même, et quelle ignorance est celle de l'ignorant qui est mécontent de lui-même ?"

"الحكم العطائية"

ابن عطاء الله السكندري

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

III.1. Introduction :

Récemment, les matériaux multifonctionnels à base de doubles perovskites ($A_2BB'O_6$) ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs diverses propriétés physiques et chimiques, dans lesquelles A est un ion alcalino-terreux, comme le baryum (Ba), le strontium (Sr) ou le calcium (Ca), et B et B' sont des ions métalliques de transition. Parmi eux les doubles perovskites à base de tungstène qui ont un ordre électrique et magnétique simultanément leur donnant des propriétés physiques riches et des applications technologiques dans les dispositifs spintroniques [1-4].

Plusieurs chercheurs ont étudié les doubles perovskites par des méthodes expérimentales et de calculs, mais ces études théoriques sont encore dans un état de débat afin de trouver un modèle théorique adéquat [5-13]. Nous pouvons citer une grande famille de perovskites qui a révélé une variété de structures magnétiques, telles que l'antiferromagnétisme (AFM) dans Ba₂MWO₆ (M=Co, Ni) [14, 15]; Sr₂CoMoO₆ [16]; Sr₂NiWO₆ [17]; X₂MgOsO₆ (X=Co, Ni) [18]; Sr₂MWO₆ (M=Co, Ni) [19]; Ca₂NiWO₆ [20, 21]; ferromagnétique dans Ba₂MnReO₆ [22, 23], et un arrangement magnétique en spirale dans Ba₂CoReO₆ [24].

Notre étude dans cette partie de la thèse, s'est concentrée sur le Ba₂NiWO₆ cubique (BWN) dans sa phase stable antiferromagnétique la plus simple [15,17,25]. La structure antiferromagnétique de Ba₂NiWO₆ consiste à un ordre magnétique de deuxième type dans lequel les moments des atomes voisins les plus proches de Ni, sont couplés antiparallèlement [15]. Pour cela, nous avons effectué une étude détaillée de leurs propriétés électroniques, magnétiques et optiques.

En outre, afin d'obtenir un haut degré de contrôle sur les processus de synthèse de ces matériaux, les chercheurs effectuent des traitements thermiques et un temps de recuit long qui est nécessaire, ce qui n'est pas compatible avec la production manufacturière. Pour cela, nous avons appliqué le modèle quasi-harmonique de Debye, en utilisant un ensemble de calculs d'énergie totale par rapport au volume pour étudier les effets thermiques et vibratoires.

Les effets de la température et de la pression sur les paramètres structuraux, tels que les capacités thermiques (C_V) et (C_P), l'entropie (S) et la température de Debye (θ_D) dans la plage de pression définie de 0 à 26 GPa et la plage de température de 0 à 1800 K sont également étudiés à partir de la fonction de Gibbs hors équilibre.

Certains paramètres obtenus dans ce travail aideront et stimuleront les études expérimentales afin d'obtenir les conditions optimales pour la synthèse de ces matériaux innovants.

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

III.2 -Méthodologie de calculs :

Les calculs ont été effectués à l'aide du code Wien2k [26], qui est une mise en œuvre dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) de la méthode linéaire à ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) [27]. Au début, nous avons adopté l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE) [28], et pour optimiser les structures cristallines et étudier les structures électroniques et les propriétés magnétiques, nous avons utilisé l'approximation GGA [29]. L'approximation modifiée du potentiel d'échange Beckee-Johnson (mBJ) de Tran-Blaha a été utilisée pour améliorer l'énergie du gap [30-32]. L'énergie de coupure a été réglée à (- 6 Ry) pour séparer les états centraux des états de valence. La taille du maillage k dans la première zone de Brillouin est un ensemble de 500 points-k pour 40 atomes de Ba₂NiWO₆. Nous avons construit une expansion harmonique jusqu'à lmax = 10, réglé R_{MT}. Kmax = 7 et a utilisé la norme du plus grand vecteur d'ondes Gmax = 12 pour le développement de la densité de charge dans les ondes planes. Le rayon de Muffin-tin (MT) des sphères atomiques Ba, Ni, W et O est égale à 2.5, 2, 1.8 et 1.6 Bohr respectivement. Les positions atomiques sont les suivantes : l'atome Ba occupe le site 8(c) dans (0.25, 0.25, 0.25), l'atome Ni occupe le site 4(a) dans (0, 0, 0), l'atome W occupe le site 4(b) dans (0.5, 0.5, 0.5) et l'atome O occupe le site (x, 0, 0) dans les coordonnées de Wyckoff.

Nous avons étudié quatre configurations de notre composé Ba₂NiWO₆ avec une cellule cristallilographique à 20 atomes, dérivée des positions atomiques : antiferromagnétique : type-I (AF-I), type-II (AF-II), l'état ferromagnétique (FM) et l'état non magnétique (NM).

III.3. Resultats et discussions

III.3.1. Propriétés structurales :

Le système cubique Ba₂NiWO₆ étudié ici est du groupe spatial $Fm\bar{3}m$. La valeur expérimentale du paramètre réseau est $a = 8.06 \text{ \AA}$ [15, 33]. La structure cristalline du Ba₂NiWO₆ est illustrée à la **figure III. 1**. Tout d'abord, nous avons optimisé les paramètres du réseau cristallin en utilisant l'équation d'état de *Murnaghan* [34] :

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{(B'-1)} + 1 \right] - \frac{BV_0}{(B'-1)} \quad (1)$$

Où :

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

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

Nous avons ajusté la courbe $E = f(V)$ par l'équation d'état Birch-Murnaghan (EOS) pour obtenir la constante de réseau d'équilibre a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivé de pression B' [35].

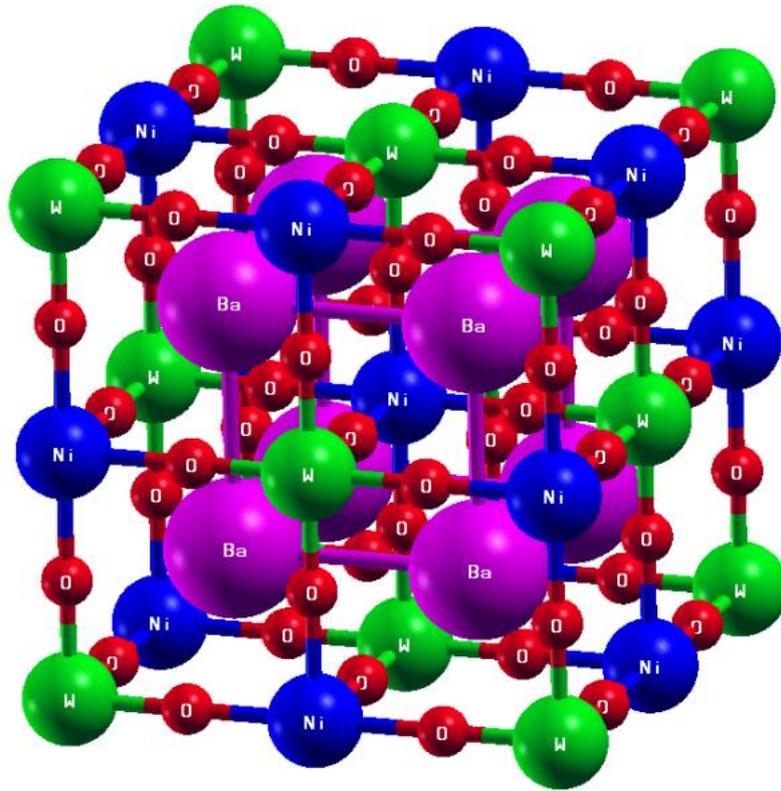


Figure III. 1: Structure cubique ($Fm\bar{3}m$) de la double pérovskite Ba₂NiWO₆.

Le tableau 3, résume nos résultats et d'autres résultats expérimentaux et théoriques [12, 15, 29, 36-40]. Le volume V optimisé obtenu par GGA est d'environ 2 % supérieur aux valeurs expérimentales [15, 39] et légèrement supérieur à ceux trouvés par *Yadava & al* [36] et par *Alsabah & al* [37]. Ceci est dû à l'approximation GGA, qui surestime les constantes du réseau et au choix de la phase antiferromagnétique stable de notre matériau.

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

| Approximation | Configuration | a (Å) | B (GPa) | B' | Vol (Å ³) | x |
|---|--------------------------------|--------|----------|-------|-----------------------|-------|
| Nos résultats | | | | | | |
| GGA | AFM-I (up) | 8.092 | 164.0443 | 4.388 | 529.868 | 0.259 |
| GGA | AFM-II (down) | 8.075 | 163.5411 | 4.562 | 526.535 | |
| GGA | FM | 8.097 | 166.5183 | 4.062 | 530.850 | |
| GGA | NM | 8.090 | 160.1384 | 5.118 | 529.475 | |
| Autres travaux théoriques | | | | | | |
| GGA^a | NM | 8.032 | 187.22 | 4.70 | 518.1686 | 0.259 |
| LDA^a | NM | 7.943 | 201.86 | 4.69 | 501.1338 | 0.258 |
| Cal^b | | 8.0748 | | | 526.4962 | |
| Méthode de dépôt de Ba₂NiWO₆ | Résultats expérimentaux | | | | | |
| <i>réaction à l'état solide^c</i> | AFM | 8.066 | | | 524.777 | |
| <i>réaction à l'état solide^d</i> | ----- | 8.066 | | | 524.777 | |
| <i>réaction à l'état solide^e</i> | | 8.0697 | | | 525.499 | |
| <i>réaction à l'état solide^f</i> | ----- | 8.0807 | | | 527.647 | |
| <i>réaction à l'état solide^g</i> | | 8.0748 | | | 526.496 | |

^aRef [12]

^bRef [38]

^cRef [15]

^dRef [39]

^eRef [40]

^fRef [37]

^gRef [36]

Tableau III.3 : Paramètres optimisés utilisant l'approche GGA pour Ba₂NiWO₆ en comparaison avec d'autres travaux.

Nous avons calculé les énergies totales des quatre configurations d'ordre magnétique par l'approximation GGA : les deux antiferromagnétiques (AFM), ferromagnétiques (FM) et non

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

ferromagnétiques (NM). Ils sont respectivement désignés par AFM-I, AFM-II, FM et NM. La structure de l'AFM-I a été prise comme référence pour son énergie totale la plus faible et montre la stabilité des composés présentée à la [figure III. 2](#). Cette phase antiferromagnétique stable (AFM-I) de Ba₂NiWO₆ est en bon accord avec l'étude de diffraction neutronique menée par *Cox & al* ^[15], selon la prédiction de *Biasse* ^[14].

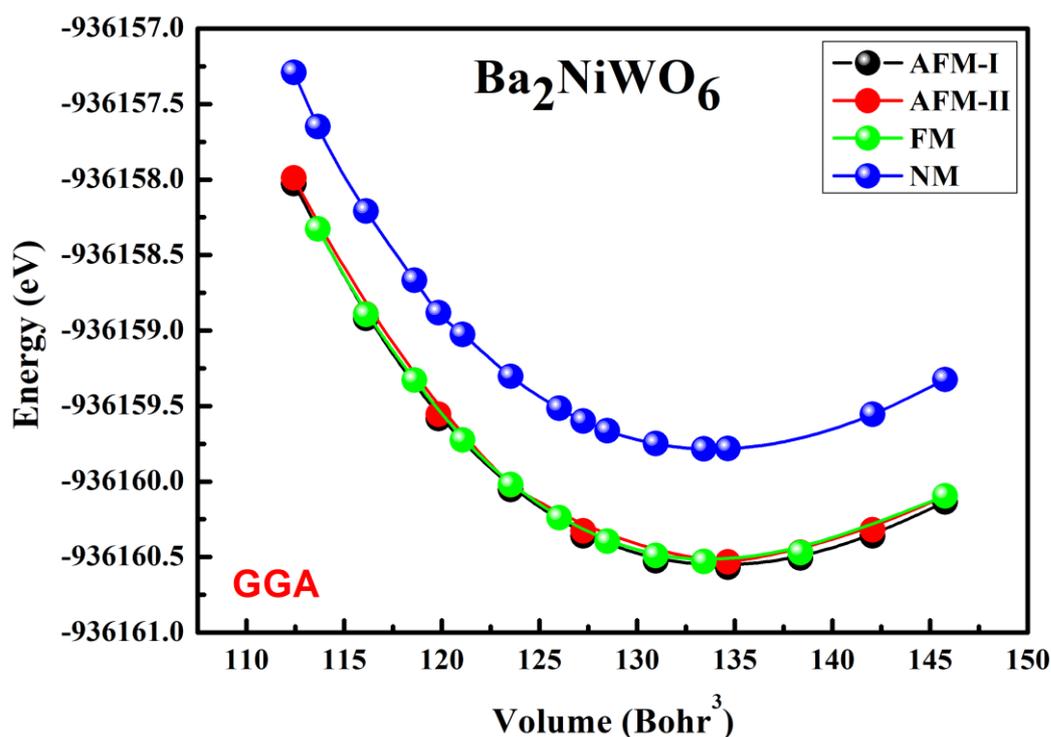


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de Ba₂NiWO₆.

III.3.2. Propriétés magnétiques :

Les valeurs des moments de spins magnétiques calculées pour les atomes Ba (μ -Ba), Ni (μ -Ni), W (μ -W) et O (μ -O), pour la région interstitielle (μ -interstitielle) et pour la cellule (μ -cellule) en relation avec le potentiel d'échange et de corrélation sont respectivement 0.00002 μ_B , 1.70281 μ_B , 0.00014 μ_B , -0.01802 μ_B , 0.00081 μ_B , 0.00 μ_B .

Nous avons examiné en détail les propriétés magnétiques du composé Ba₂NiWO₆ à l'aide de l'approximation mBJ. Le moment magnétique total avec l'inclusion de la contribution de la région interstitielle a une valeur nulle. Cette valeur est logique tant que vous êtes dans une configuration antiferromagnétique (AFM-I).

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

Le moment magnétique obtenu provient uniquement des ions Ni²⁺ et est égal à 1.7028 μ_B , ce qui est plus proche de la valeur calculée de $1.9 \pm 0.3 \mu_B$, obtenue par *Cox & al* [15], en utilisant la diffraction neutronique à partir de la réflexion (111). Toutefois, *Tian & al* [19], a trouvé un moment paramagnétique μ_{eff} efficace de 2.87 pour le Sr₂NiWO₆ préparé par la méthode sol-gel à 1200 °C (1473 K). *Tian & al*, n'a pas établi d'effet remarquable de l'ion alcalin sur les effets magnétiques [41, 19]. Un comportement similaire a été observé par *Lopez & al* [21] pour le Ca₂NiWO₆ préparé par réaction à l'état solide, où les auteurs ont signalé un moment magnétique μ_{eff} effectif de 2.85 μ_B . *Martinez-Lope et al* [20] trouvent $\mu_{eff} = 1.94(2) \mu_B$ à 2 K pour Ca₂NiWO₆ synthétisé par traitement thermique. Dans leur étude, μ_{eff} n'est lié qu'à la valeur de spin pour Ni²⁺ ($3d^8$); ce qui suggère que toute la contribution magnétique provient du métal de transition Ni et que la sous-estimation de notre valeur calculée μ_{eff} est due à l'approximation utilisée, qui ne tient pas compte de toutes les configurations et géométries de Ni²⁺ dans le réseau. Par ailleurs, W, Ba, Sr et Ca ne sont pas des atomes magnétiques et ne contribuent pas aux effets magnétiques dans ces structures cristallines. De plus, l'atome d'oxygène est légèrement magnétique.

III.3.3. Propriétés électroniques :

III.3.3.1. Structure de bande :

La **figure III. 3** montre les structures des bandes de Ba₂NiWO₆, calculées par GGA et par l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ+GGA). La double pérovskite Ba₂NiWO₆ montre une nature métallique avec des bandes qui se chevauchent à travers le niveau de Fermi en utilisant l'approche GGA, et semi-conductrice en utilisant la méthode (mBJ+GGA), avec la bande de valence maximum (VBM) situé au point L. Cependant, la bande de conduction minimale (CBM) est de 2.48 eV dans la direction Γ Brillouin de haute symétrie.

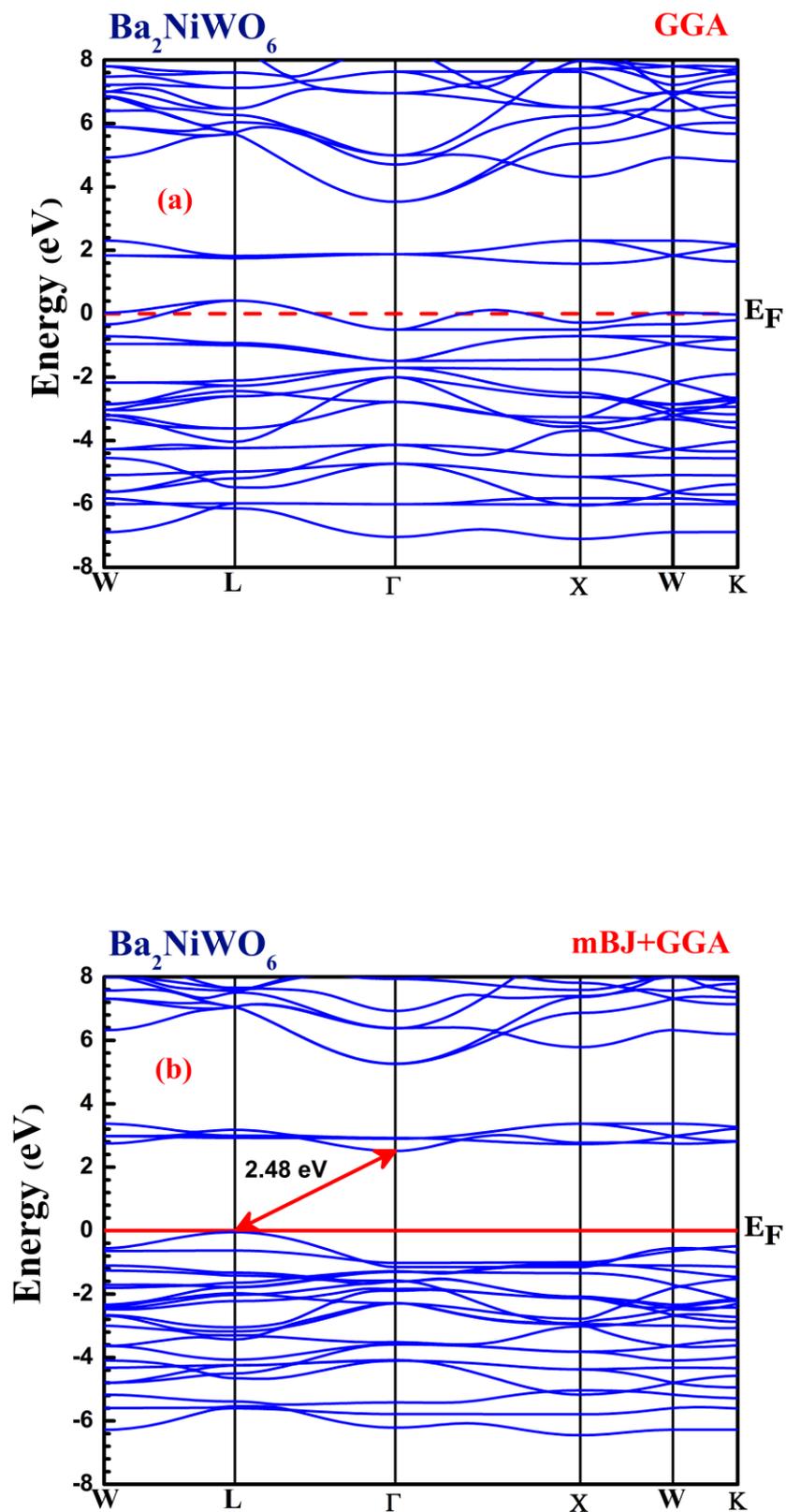


Figure III.3 : Structure de bande de Ba₂NiWO₆ utilisant des approximations GGA et mBJ-GGA.

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

Par conséquent, Ba₂NiWO₆ a une énergie de gap indirect (L-Γ) avec une valeur égale à 2.48 eV. Notre valeur d'énergie de gap calculée est inférieure à la valeur expérimentale de 3.29 eV pour le bord d'absorption autour de 377 nm, obtenue par *Alsabah & al* [37], où ils ont estimé par ajustements que l'écart de bande a un caractère de transition optique directe, réalisée à l'aide des spectres de réflexion diffuse. *Sahnoun & al* [12] ont obtenu plusieurs valeurs de gaps calculées à l'aide de diverses approches (EV-GGA), (LDA) et (GGA). Ainsi, pour la comparaison, nous n'avons pris en compte que les valeurs $E_{\text{gEV-GGA}} = 2.204$ eV et $E_{\text{gGGA}} = 1.562$ eV, pour l'énergie de gap indirect (L-X). On peut voir que les résultats obtenus par l'approximation mBJ+GGA [30, 32], sont meilleurs que les autres valeurs théoriques. Le **tableau III.4**, résume les valeurs et la nature de l'écart de bande d'énergie. Les structures de bande relatives à la rotation vers le haut sont identiques à celles obtenues pour la rotation vers le bas dans l'approche mBJ+GGA, en raison du caractère antiferromagnétique de notre matériau. Ainsi, seules les structures de bande pour un type de spin sont représentées.

| Resultats | Approximation | Eg (eV) | Directions de Brillouin de hautes symmetrie |
|--------------------------------|---------------|--------------------|---|
| Present travail | mBJ+GGA | 2.48 | L-Γ |
| Autres travaux théoriques | GGA | 1.562 ^a | L-X |
| | EV-GGA | 2.204 ^a | |
| Mesures de réflectance diffuse | ----- | 3.29 ^b | |

^aRef [12], ^bRef [37]

Tableau III. 4 : Energie de gap calculé en utilisant l'approximation mBJ-GGA. Les résultats sont comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

III.3.2. Densité d'état :

Nous avons également calculé les densités totales et partielles des états (TDOS et PDOS), illustrées à la **figure III. 4**. Nous avons observé le même comportement pour les contributions dominantes pour le spin up et le spin down. Dans les figures (**Fig.III.4.a**, **Fig.III.4.b** et **Fig.III.4.c**), l'axe de l'énergie est divisé en quatre parties. Le pic principal dû à la

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

contribution de l'ion Ba, exactement l'orbital p , caractérise la première partie s'étalant de 11.6 à 10.7 eV. La deuxième partie est proche du niveau Fermi E_F jusqu'à -6.4 eV composé d'ion d'O ($O-p$) mais nous présentons une petite contribution pour l'orbital d de Ni et W.

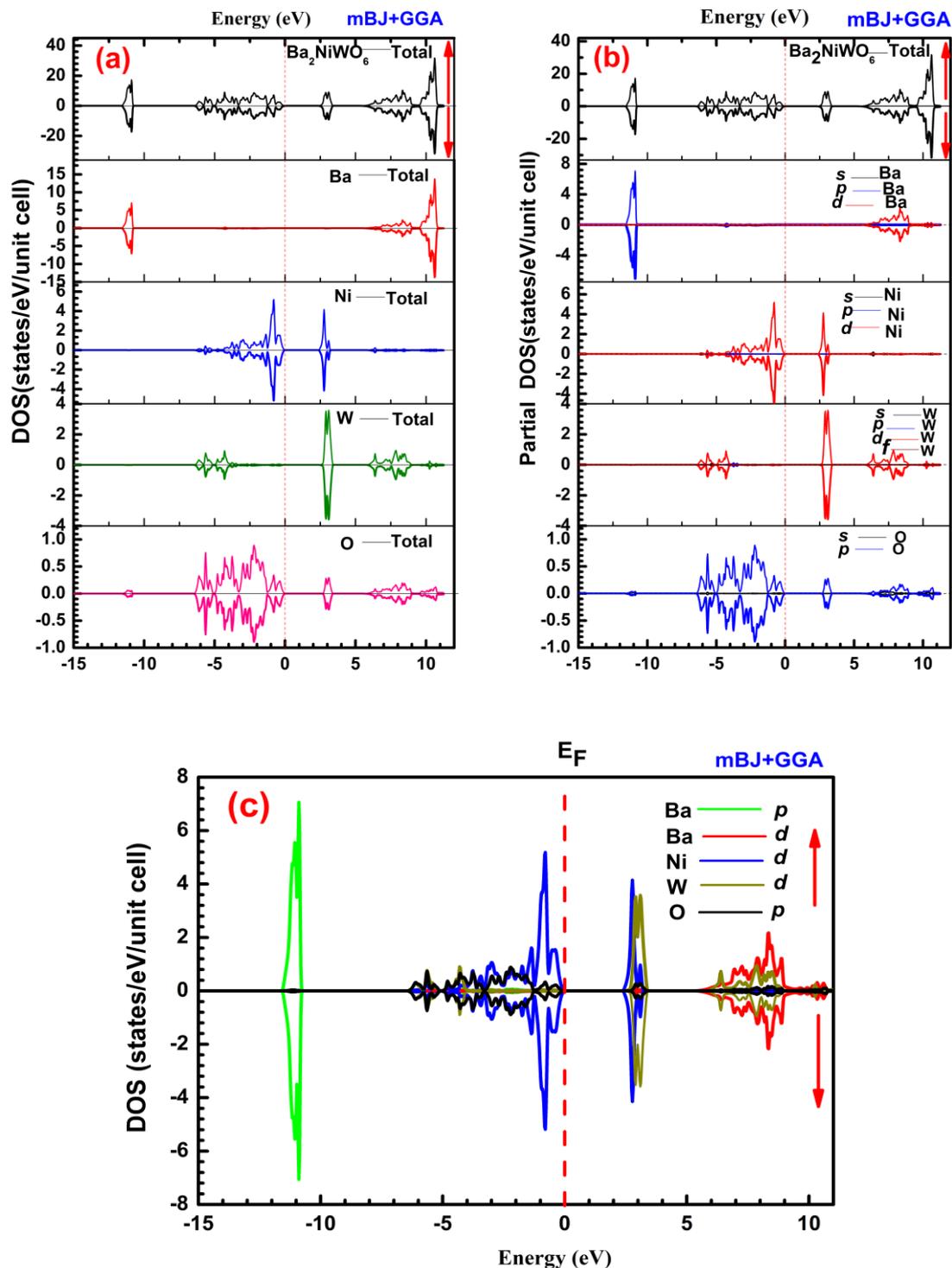


Figure III.4 : Calcul de la densité partielle et totale des états de Ba₂NiWO₆ à l'aide de l'approximation mBJ+GGA.

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

Dans la bande de conduction, la partie suivante s'étend de 2.30 à 3.47 eV, contient l'ion W (W-*d*) et une faible contribution des ions Ni et O (les orbitales *d* et *p* de Ni et O respectivement). La partie suivante s'étendant entre 5.16 et 11.25 eV est due aux ions Ba, W et O (Ba-*d*, W-*d*, O-*p* respectivement) et avec une faible contribution de l'orbital de l'ion Ni. Cela signifie que l'éclatement du champ de cristal (the crystal field splitting) est très petit.

III.3.3.3. Densité de charge, et distribution de spin :

Nous avons calculé la distribution de la densité de charge (voir la **figure 5.a**) en utilisant l'approximation mBJ pour visualiser la nature des liaisons chimiques reliant les atomes et expliquer le transfert des charges entre eux. Il y a un transfert de charge à l'atome Ni et nous notons qu'il y a une expansion de la distribution de charge électronique dans les sites d'oxygène et une réduction des sites de Ba. La **figure 5.a** montre également que les liaisons Ba–O et Ni–O sont ioniques parce qu'il n'y a pas d'électrons partagés entre ces atomes, et en raison du chevauchement des distributions d'électrons. La liaison W–O a un caractère covalent. La **figure 5.b** montre la distribution de la densité de spin sur le plan (110). On notera que la majorité des moments magnétiques sont liés aux états 3*d* du cation Ni, puisque le cation Ni est considérée comme le principal contributeur magnétique dans cette structure.

III.3.4. Propriétés Optiques :

Les résultats sont obtenus par approche mBJ+GGA dans la plage (0–40 eV). La **figure III.6** montre les courbes de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, qui est exprimée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3)$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$, est représentée dans la **figure III.6-a**, à 2.60 eV qui est le premier point critique optique de la fonction diélectrique complexe de Ba₂NiWO₆. Les spectres de la partie imaginaire montrent un premier pic de faible intensité situé à 4.36 eV, suivi de sept pics distincts respectivement à 5.12 eV, 6.23 eV, 10.05 eV, 11.74 eV, 18.70 eV, 19.49 eV et 21.48 eV. Ces différents pics correspondent à différentes transitions optiques.

La polarisabilité électronique d'un matériau peut être comprise à partir de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$. La **figure III.6-b** montre la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ selon la direction cristallographique $E//x$. $\varepsilon_1(\omega)$ change lentement avec l'augmentation de l'énergie et atteint une valeur maximale dans la région ultraviolette de 5.19 à environ 4.23 eV.

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

Dans la plage d'énergie 19.45 eV à 20,97 eV, $\epsilon_1(\omega)$ devient négatif avec un minimum de 19.7 eV, ce qui explique que les ondes électromagnétiques incidentes sont interdites au milieu et que la valeur moyenne de la fréquence zéro diélectrique constante $\epsilon_1(0)$ était de 2.80.

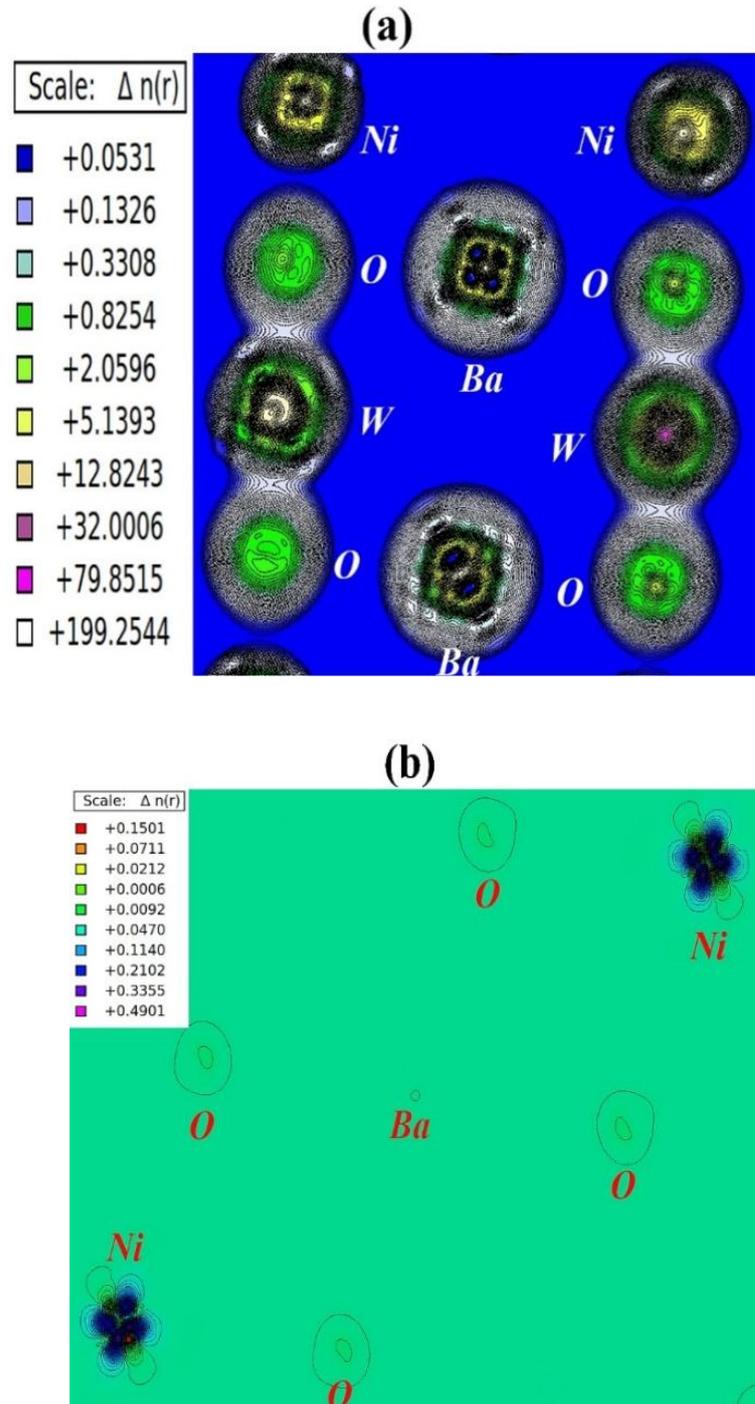


Figure III. 5 : Distribution de densité de charge (a), distribution de densité de spin (b), calculée à l'aide de la correction mBJ sur le plan (110).

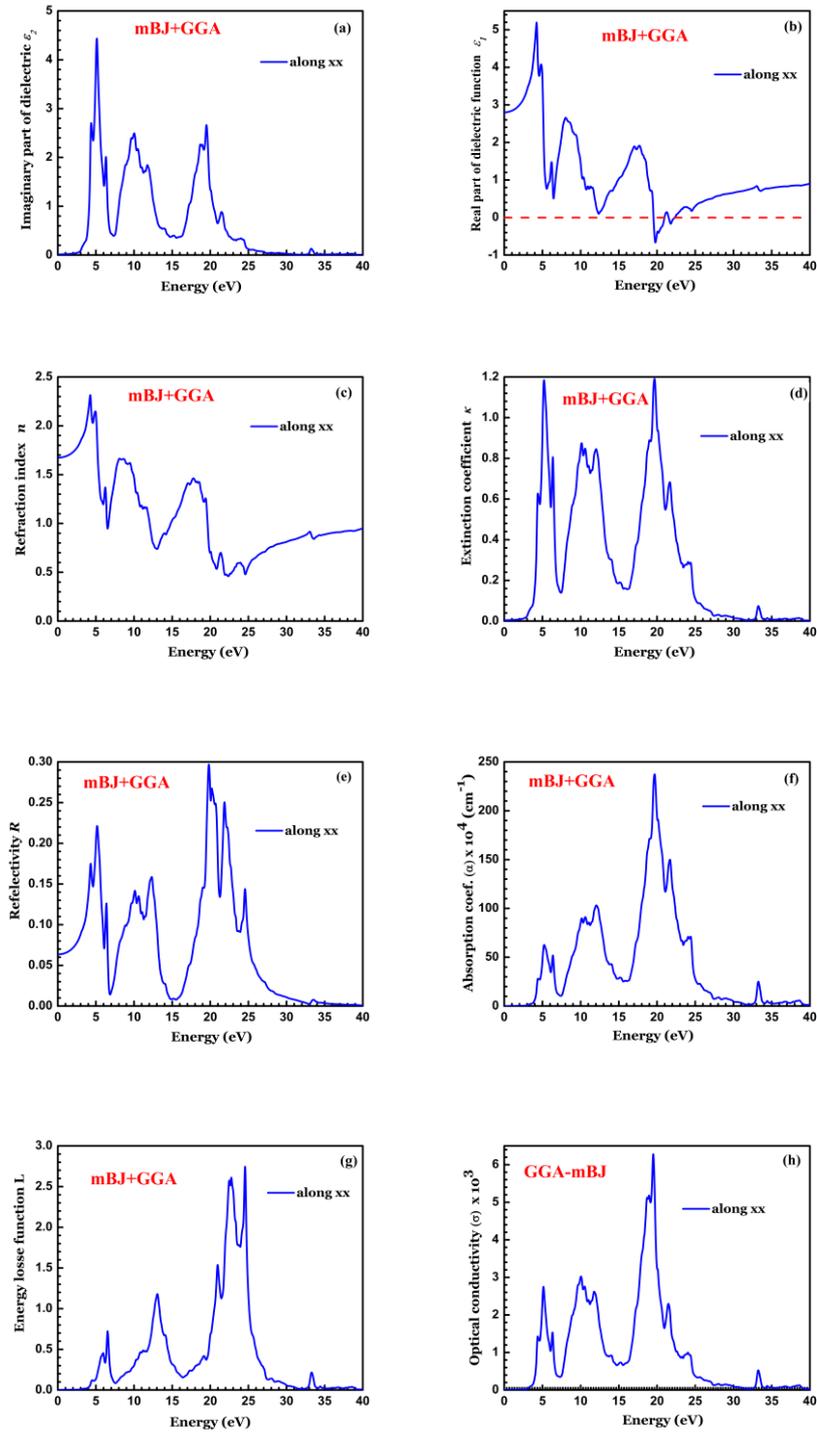


Figure III.6 : (a-b) Partie imaginaire et réelle de la fonction diélectrique, (c) indice de réfraction, (d) coefficient d'extinction, (e) réflectivité, (f) coefficient d'absorption, (g) fonction de perte d'énergie et (h) conductivité optique de Ba₂NiWO₆.

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

Khalyavin & al ^[40] dans leurs travaux sur le BNW préparés par réaction classique conventionnelle à l'état solide, ont indiqué que les mesures diélectriques avec les fréquences radio et micro-ondes donnaient des valeurs similaires pour la permittivité à la température ambiante $\epsilon(1 \text{ MHz})$ (18.5) et $\epsilon(\text{microwave})$ (17.1). D'autre part, *Zhao & al* ^[51], rapporte que la constante diélectrique a augmenté avec l'augmentation de la polarisabilité ionique B^{2+} dans la céramique double pérovskite A_2BWO_6 ($A = \text{Sr, Ba}$; $B = \text{Co, Ni, Zn}$) synthétisée par réaction classique à l'état solide. Ils constatent que les composés contenant du Ni présentent une bonne constante diélectrique à des fréquences micro-onde égales à $\epsilon(\text{microwave}) = 18.1$. Cela signifie qu'à des fréquences intermédiaires il n'y a pas de mécanisme de dispersion. Ce comportement a également été trouvé dans d'autres pérovskites complexes ^[42, 43].

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont donnés en utilisant les relations suivantes ^[44] :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (4)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (5)$$

$n(\omega)$ et $k(\omega)$ dans la plage 0–40 eV, sont respectivement illustrés à la **figure III.6-c** et à la **figure III. 6-d**. L'indice de réfraction statique $n(0)$ est de 1.67, et on peut voir sur la figure que l'indice de réfraction augmente à faible énergie, en fait, il change très peu dans la région visible-infrarouge, et il se développe rapidement dans la gamme ultraviolette jusqu'à atteindre une valeur maximale égale à 2.31 à environ 4.22 eV. Après cette valeur maximale, $n(\omega)$ diminue par rapport aux énergies plus élevées. À partir du spectre des coefficients d'extinction, aucune absorption dans la région de basse énergie n'est constatée. L'absorption commence à environ 2.72 eV (point correspondant à l'écart de l'énergie fondamental); par conséquent, le coefficient commence à augmenter avec l'énergie des photons jusqu'à atteindre un pic d'environ 1.19 eV dans la région ultraviolette. Le coefficient de réflectivité $R(\omega)$ est indiqué à la **figure III. 6-e**. $R(\omega)$ est d'environ 6.4 % à la valeur d'énergie 0 et une valeur maximale est d'environ 29 %, avec une valeur d'énergie égale à 19.78 eV. Fait intéressant, la réflectivité maximale élevée entre 15.78 et 21.27 eV provient des transitions interbandes.

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

La **figure III. 6-f** et la **figure III. 6-g** représentent respectivement le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$. Le seuil d'absorption commence à 3.55 eV, ce qui représente la transition des électrons du (VBM) qui est plein au (CBM) qui est vide. La longueur d'onde correspondant à ce seuil est $\lambda = 348$ nm, ce qui est plus proche de la valeur expérimentale mesurée $\lambda = 351$ nm ^[37].

Il ressort de la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ que pour un photon ayant une énergie inférieure à l'énergie du gap d'un matériau, aucune perte d'énergie ne se produit, observée dans la plage d'énergie 5–7.5 eV, 11.2–15 eV et 20–25 eV, où la perte d'énergie est maximale. La conductivité optique $\sigma(\omega)$ est indiquée à la **figure III.6-h**; elle commence à 2.59 eV et présente des caractéristiques similaires au coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ de la **figure III. 6-f**.

III.3.5. Propriétés thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques des matériaux sont très nécessaires pour déterminer les conditions pour initier et maintenir la qualité de la croissance des cristaux, et leur comportement spécifique dans des conditions extrêmes telles que les hautes pressions et la température. Les propriétés thermodynamiques du Ba₂NiWO₆ ont été déterminées en utilisant un modèle de Debye quasi-harmonique tel que, mis en œuvre dans le programme *Gibbs* ^[45, 46]. Les propriétés thermodynamiques ont été déterminées à partir des données $E(V)$ calculées dans la plage de température de 0 à 1800 K et l'effet de pression est étudié dans la gamme 0-26 GPa, dans lequel la fonction hors équilibrée de Gibbs $G^*(P, V, T)$ est écrite sous la forme :

$$G^*(P, V, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_{D,T}] \quad (6)$$

où $E(V)$ est l'énergie totale par unité de cellule, PV la condition de pression hydrostatique constante, θ_D la température de Debye, et A_{vib} est le terme vibratoire, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye :

$$A_{vib}(\theta_{D,T}) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (7)$$

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

où n est le nombre d'atomes par unité de formule, $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ est l'intégrale de Debye.

θ_D correspond à la limite supérieure de la fréquence des phonons dans un cristal et est calculé en utilisant la relation suivante [47, 48] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{2}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (8)$$

où M est la masse moléculaire par unité de cellule et B_S est le module de compressibilité adiabatique, qui est approximativement donné par la compressibilité statique [46] :

$$B_S \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (9)$$

$f(\sigma)$ est donné par [49, 50] :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right) \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (10)$$

où σ est le rapport de Poisson. Par conséquent, la fonction non équilibrée de Gibbs $G^*(P, V, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V comme suit :

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (11)$$

En résolvant l'Eq (10), on peut déterminer l'équation thermique d'état (EOS) $V(P, T)$. La capacité calorifique à volume constant C_V et à pression constante C_P et l'entropie, sont données respectivement par [51] :

$$C_V = 3nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (12)$$

$$C_P = C_V (1 + \alpha\gamma T) \quad (13)$$

$$S = nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - 3 \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) \right] \quad (14)$$

où α et γ sont respectivement le coefficient de dilatation thermique et le paramètre Grüneisen, donnés par [52] :

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (15)$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln(V)}$$

(16)

La figure III.7-a présente la variation du volume unitaire de la cellule ajusté aux valeurs expérimentales obtenues par [15, 39, 40], en fonction de la température et à différentes pressions.

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

Nous avons observé que le volume de la cellule unitaire augmente presque linéairement avec l'augmentation de la température et il diminue avec l'augmentation de la pression qui essentiellement lié à la dilatation des paramètres de réseau. A température ambiante et pour une pression nulle (300 K et 0 GPa), la valeur du volume obtenu est de 527.73 Å³. Les dépendances de la température et de la pression du module de masse sont présentées à la **figure 7-b**. Nous pouvons voir que l'effet de la pression sur le module de compressibilité est plus important que celui de la température.

La **figure III.8** montre la variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température et à différentes pressions. Il peut clairement noter que la température de Debye est presque constante de 0-200 K pour différentes valeurs de pression et diminue linéairement avec l'augmentation de la température pour $T > 200$ K, à zéro pression et à température ambiante (300 K) la valeur de température obtenue est de 482.23 K ce qui est légèrement inférieur à celui obtenu par *Sahnoun & al* ^[12] égal à 510.2 K. Cela est dû à notre choix de la phase antiferromagnétique (AFM), qui est la plus stable pour le Ba₂NiWO₆.

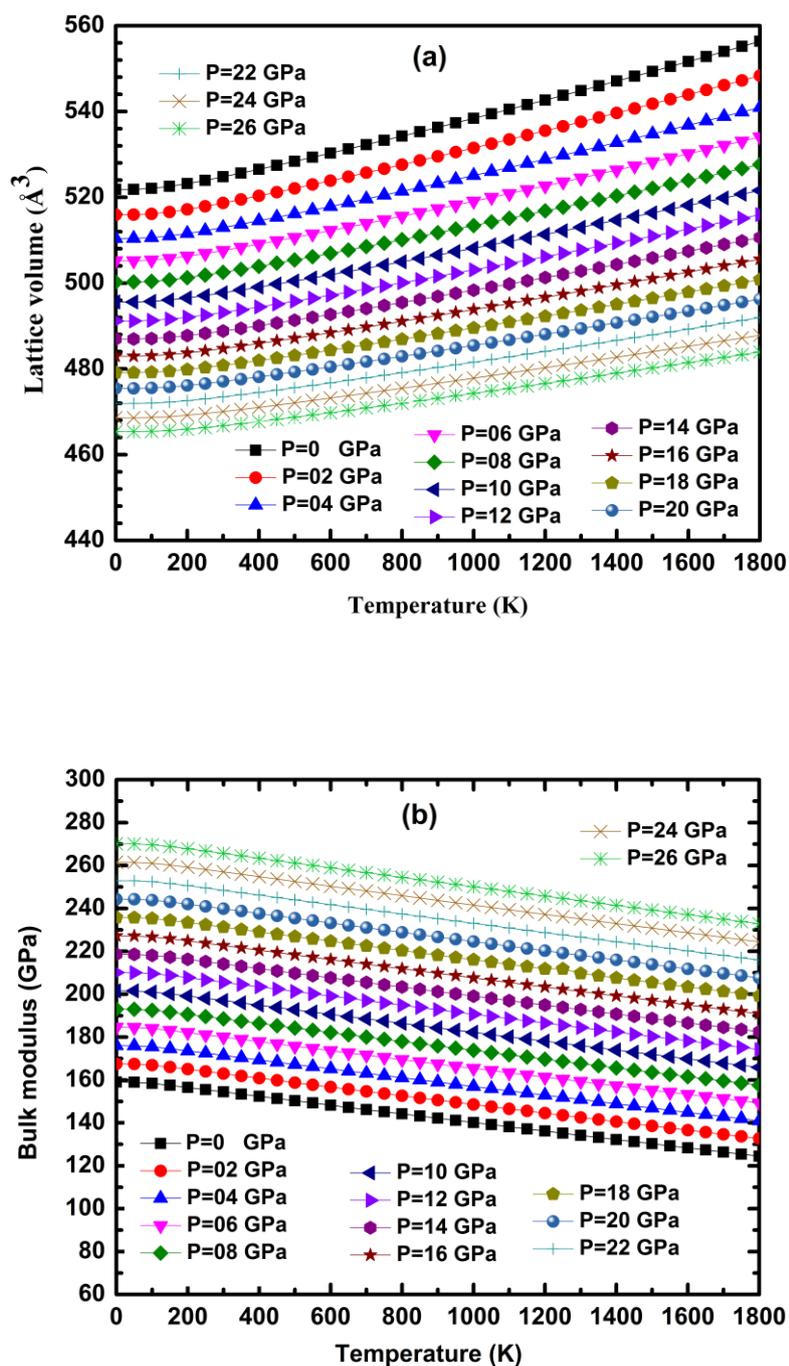


Figure III.7 : Variation du volume unitaire de la cellule (a) et du module de compressibilité (b) par rapport à la température à différentes pressions.

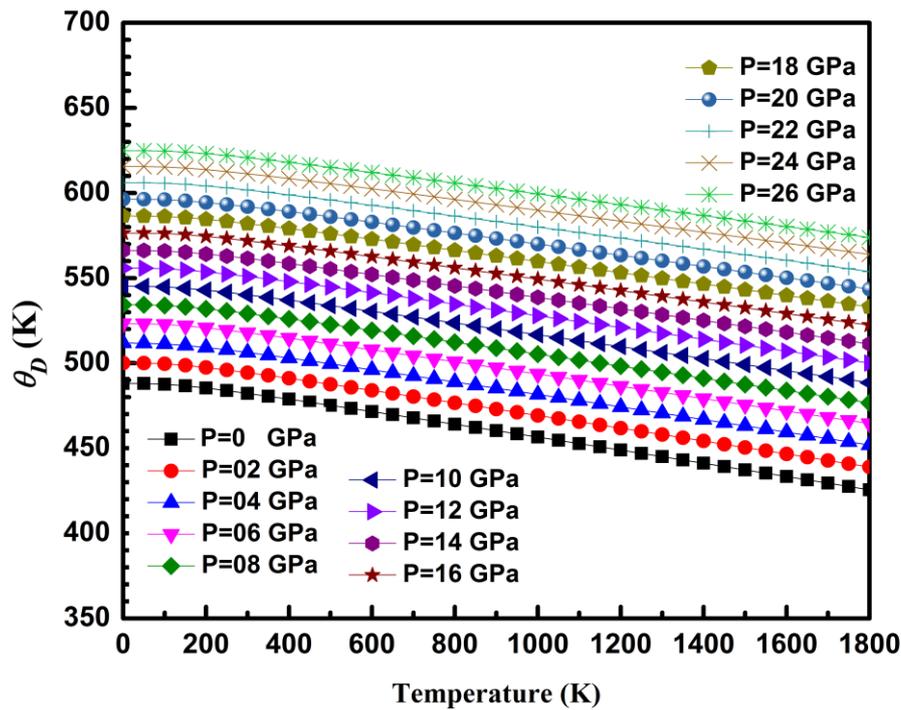


Figure III. 8 : Variation de la température de Debye par rapport à la température à diverses pressions.

La **figure III.9** présente $\alpha(T)$ le coefficient de dilatation du volume en fonction de la température pour différentes pressions. Nous montrons que $\alpha(T)$ suit une loi T^3 et qu'en dessous de 300 K, et augmente progressivement avec la température. Les effets de la pression sur les coefficients de dilatation thermique sont très faibles. De plus, à des températures plus élevées, $\alpha(T)$ a un comportement pratiquement linéaire et à mesure que la pression augmente, $\alpha(T)$ diminue rapidement.

La **figure III.10** schématise la variation de la capacité calorifique C_V et C_P en fonction de la température à différentes pressions. On peut voir qu'à des températures inférieures (< 400 K), C_V et C_P ont presque la même évolution, ce qui est pour C_V qui est proportionnel à T^3 [53]. C'est parce que l'excitation thermique des modes acoustiques du réseau, avec de longues longueurs d'onde sont peuplés et ces modes pourraient être approchés en traitant le réseau comme un continuum [12]. À des températures élevées (> 400 K) C_P augmente de façon monotone avec des incréments de la température et la capacité thermique de volume constant C_V tend à la limite Dulong-Petit [53], qui est commun à tous les solides, dans notre cas, cette

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

limite se trouve égale à 248 J/mol. K, qui est en bon accord avec la valeur trouvée par *Sahnoun & al* [12].

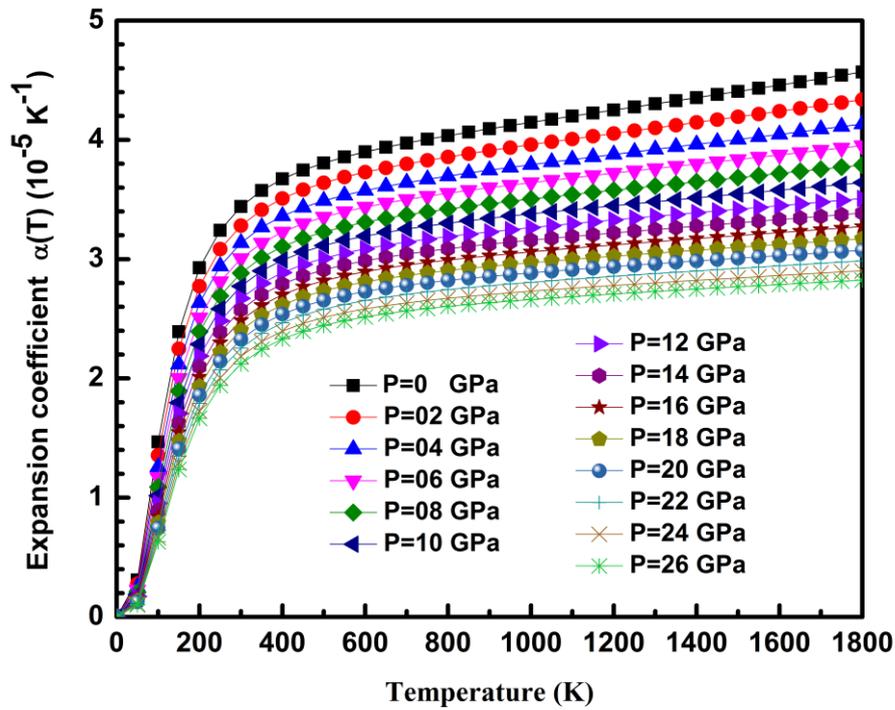


Figure III.9 : Variation du coefficient de dilatation par rapport à la température à diverses pressions.

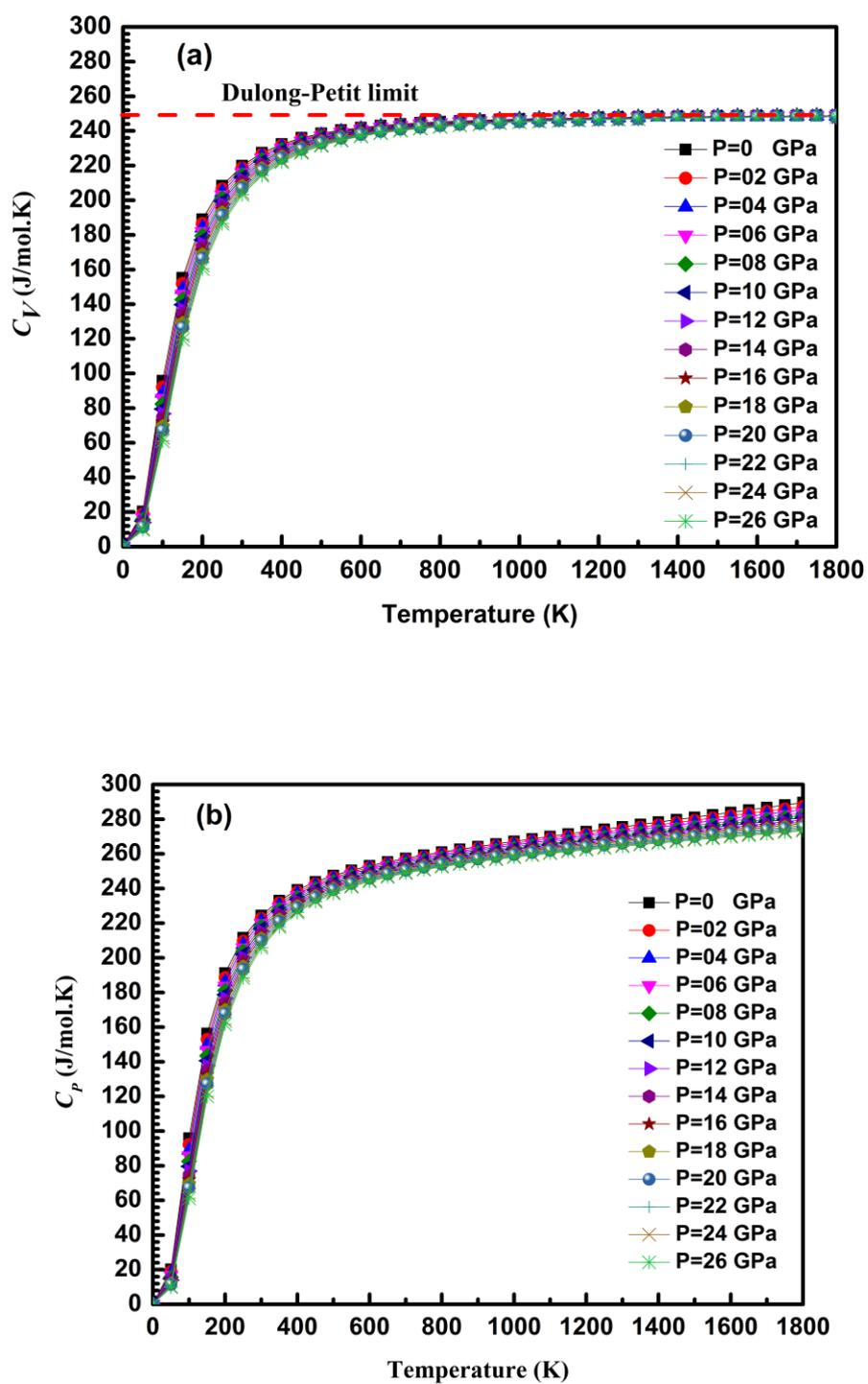


Figure III.10 : Variation C_V et C_P par rapport à la température à différentes pressions.

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

La **figure 11** illustre la variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression. On remarque clairement que l'entropie augmente à partir de (200 K) avec la hausse de la température. D'autre part, elle diminue avec la pression croissante. À la température ambiante (300 K) et à zéro pression (0 GPa), S est d'environ 229.59 J/mol.K.

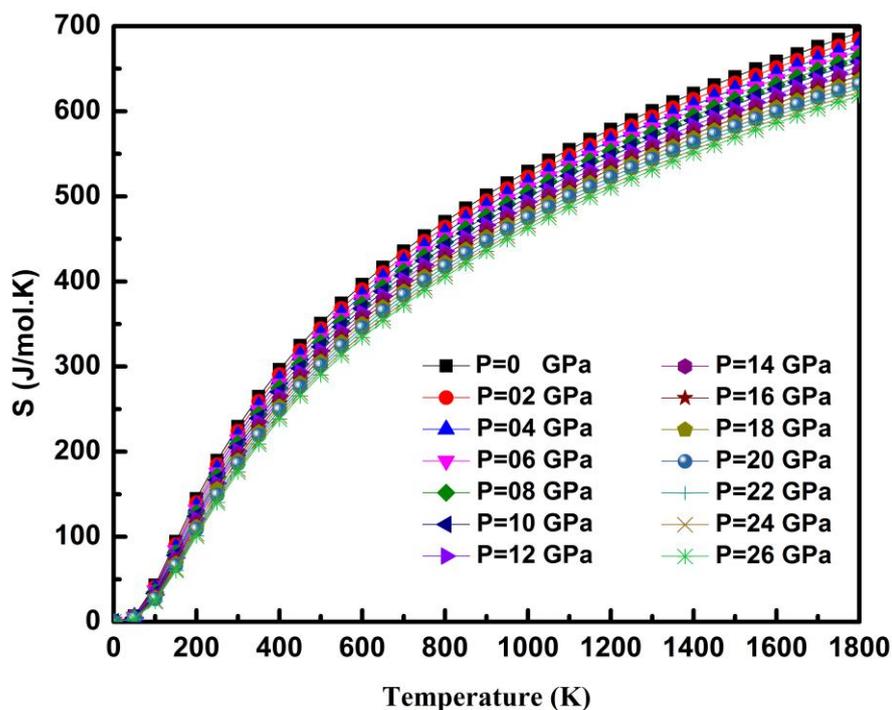


Figure III.11 : Variation de l'entropie par rapport à la température à diverses pressions.

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

Conclusion:

En résumé, nous avons effectué le calcul des propriétés structurales, magnétiques, optoélectroniques et thermodynamiques de la double pérovskite Ba₂NiWO₆, en utilisant l'approximation du potentiel modifiée de Becke-Jonson (mBJ) en plus de la GGA. L'optimisation de l'énergie totale montre que ce composé est stable dans la phase antiferromagnétique (AFM-I). Les valeurs des paramètres de la structure cristalline calculés, sont légèrement supérieures à celles des valeurs expérimentales et théoriques de la littérature. Les résultats indiquent que le Ba₂NiWO₆ a une énergie de gap indirect de 2.48 eV et est transparent dans le domaine visible et que le coefficient d'extinction présente une absorption très élevée dans la région ultraviolette. Les moments magnétiques calculés proviennent spécifiquement des états d'électrons Ni-3*d* avec le moment magnétique de l'atome de Ni 1.70281 μ_B qui est inférieur aux valeurs expérimentales. Enfin, les propriétés thermodynamiques ont été calculées à l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye.

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

Références:

- [1] D.E. Bugaris, J.P. Hodges, A. Huq, *J. Solid State Chem.* 184, 2293–2298 (2011).
- [2] M. Brik, *J. Phys. Chem. Solids.* 73, 252–256 (2012).
- [3] J.Y. Wu, J.J. Bian, *Ceram. Int.* 38, 3217–3225 (2012).
- [4] K-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature* 395, 677 (1998).
- [5] Fei Zhao, Zhenxing Yue, Zhilun Gui and Longtu Li, *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 44, No. 11, pp. 8066–8070 (2005).
- [6] S.K. Kar, S. Swain, P. Kumar, *Mater. Chem. Phys.* 155, 171–177 (2015).
- [7] M. Iranmanesh, M. Lingg, M. Stir, J. Hulliger, *RSC Adv.* 6, 42069–42075 (2016).
- [8] R. Radha, A. Srinivasan, P. Manimuthu, S. Balakumar, *J. Mater. Chem. C*, 3, 10285–10292 (2015).
- [9] B. Manoun, A. Ezzahi, S. Benmokhtar, A. Ider, P. Lazor, L. Bih., *J. Alloys Compd.* 533 (2012) 43–53.
- [10] Thi Hong Quan Vu, Bartosz Bondzior, Dagmara Stefanska, Natalia Miniajluk, Przemysław J. Deren, *Materials*, 13, 1614 (2020).
- [11] M. Brik, *J. Phys. Chem. Solids.* 73, 252–256 (2012).
- [12] O. Sahnoun, H. Bouhani-Benziane, M. Sahnoun, M. Driz, C. Daul, *Computational Materials Science*, 77, 316–321 (2013).
- [13] A.K. Eriksson, S.G. Eriksson, S. Ivanov, C.S. Knee, H. Rundlöf, *Ferroelectrics.* 339, 235–243 (2006).
- [14] G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 993 (1965).
- [15] D.E. Cox, G. Shirane, B.C. Frazer, *J. Appl. Phys.* 38, 1459 (1967).
- [16] M. C. Viola, M. J. Martinez-Lope, J. A. Alonso, P. Velasco, J. L. Martinez, J. C. Pedregosa, R. E. Carbonio, M. T. Fernandez-Diaz, *Chem. Mater.* 14, 812–818 (2002).
- [17] Y. Todate, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60, 1173–1175 (1999).
- [18] Y. Yuan, H.L. Feng, M.P. Ghimire, Y. Matsushita, Y. Tsujimoto, J. He, M. Tanaka, Y. Katsuya, K. Yamaura, *Inorg. Chem.* 54, 7, 3422–3431 (2015).
- [19] S.Z. Tian, J.C. Zhao, C.D. Qiao, X.L. Ji, B.Z. Jiang, *Materials Letters* 60, 2747–2750 (2006).
- [20] M. J. Martinez-Lope, J.A. Alonso, M. T. Casais, M. T. Fernandez-Diaz, *Z. Naturforsch.* 58b, 127–132 (2003).
- [21] C.A. Lopez, J. Curiale, M. del C. Viola, J.C. Pedregosa, R.D. Sanchez, *Physica B* 398, 256–258 (2007).

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

- [22] A. W. Sleight and J. F. Wfiher, *J. Phys. Chem. Solids* 33, 679–687 (1972).
- [23] C. P. Khattak, D. E. Cox, AYD F. F. Y. Wang. *J. Solid State Chem.* 13, 77–83 (1975).
- [24] C. P. Khattak, D. E. Cox, and F. F. Y. Wang, *A.I.P. Conference Proceedings*, No. 10, 674 (1972).
- [25] L.H. Brixner, *J. Phys. Chem.* 64, 165–166 (1960).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. *WIEN2K. Comput. Phys. Commun.* 147, 71–76 (2002).
- [27] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. Singh, *Solid State Commun*, 114, 15–20 (2000).
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868(1996).
- [29] M. T.Yin and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 26, 5668 (1982).
- [30] F. Tran, P. Blaha. *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401(2009).
- [31] D. J. Singh, *Phys. Rev. B.* 82, 205102 (2010).
- [32] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B.* 85, 155109 (2012).
- [33] H. Iwakura, H. Einaga, Y. Teraoka, *J. Nov. Carbohydr. Res. Sci.* 3, 1(2011).
- [34] F.D. Murnaghan, *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 244–247 (1944).
- [35] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 244–247 (1944).
- [36] P. Yadava, R. A. Sanguinetti Ferreira, Camila M. Lapa, D. M. Pinatti Ferreira de Souza, C.N.R. Rao, *Perovskites – Encyclopedia of Physical Science and Technology*, third ed., 2003, 707–714.
- [37] Yousef A. Alsabab, Mohamad S. Al Salhi, Abdelrahman A. Elbadawi, Eltayeb M. Mustafa, *journal of alloys and compounds*, 701, 797–805 (2017).
- [38] S. Dimitrovska, S. Aleksovska, I. Kuzmanovski, *Cent. Eur. J. Chem.* 198, 198–215 (2005).
- [39] H. Iwakura, H. Einaga, Y. Teraoka, *J. Novel Carbon Resour. Sci.* 3, 1–5 (2011).
- [40] D. D. Khalyavin, Jiaping Han, A.M.R. Senos, P.Q. Mantas, *J. Mater. Res.* 18, 2600 (2003).
- [41] D. Iwanaga, Y. Inaguma, M. Itoh, *Mater. Res. Bull.* 35, 449 (2000).
- [42] R. Zurmühlen, E. Colla, D.C. Dude, J. Petzelt, I. Reaney, A. Bell, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* 76, 5864 (1994).
- [43] R. Zurmühlen, J. Petzelt, S. Kamba, G. Kozlov, A. Volkov, B. Gorshunov, D. Dube, A. Tagantsev, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* 77, 5351 (1995).
- [44] M. Fox, *Optical properties of solids* (New York: Oxford University Press) (2001).

Chapitre III : Partie 1 Etude ab initio des propriétés Ba₂NiWO₆

- [45] H. J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188–5192 (1976).
- [46] F. Peng, H. Z. Fu and X. D. Yang, Phys. B 403, 2851–2855 (2008).
- [47] P. Debye, Ann Phys. 39, 789–839 (1912).
- [48] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco and A. M. Pendás, Phys. Rev. B 66, 144112 (2002).
- [49] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, J. Phys. Chem. 102, 1595–1601(1998).
- [50] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63, 094107(2001).
- [51] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 182, 2232 (2011).
- [52] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158, 57–72 (2004).
- [53] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10, 395–413 (1819).

Chapitre III

Partie 2

Étude des propriétés optoélectroniques, magnétiques et thermodynamiques des trois composés Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆

(Cette 2^{ème} partie du chapitre III, présente le travail global de la
thèse de doctorat)

"من أشرقت بدايته أشرقت نهايته"

" Si tes débuts sont lumineux, la fin le sera également "

"الحكم العطائية"

ابن عطاء الله السكندري

III.1- Introduction :

Pour contribuer à une meilleure compréhension des propriétés des doubles pérovskites, nous avons choisi d'étudier les propriétés structurales, électro-optique, magnétique et thermiques des composés : Ba₂XWO₆ (X= Ni, Co, Mn). Dans cette étude, nous allons confronter ces prédictions aux résultats déjà acquis expérimentalement ainsi qu'aux travaux théoriques consacrés à cet égard.

III.2- Détails de calcul :

Dans ce second travail, on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) ^[1] dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) telle que mise en œuvre dans le code Wien2K ^[2], pour exécuter le calcul des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques. Les propriétés thermodynamique ont été effectuées également, mais à l'aide du modèle de Debye quasi-harmonique mis en œuvre dans le code *Gibbs* ^[3,4].

Pour mieux décrire les propriétés électroniques, par l'approximation de *Tran et Blaha* modifiée TB-mBJ ^[5]. Cette dernière a amélioré efficacement les calculs de la plupart des propriétés physiques et plus particulièrement, les propriétés électroniques (surtout les estimations des gaps énergétiques) ^[6,7]. Le principe de la méthode FP-LAPW est de diviser l'espace en sphères Muffin-tin (MT) et une région interstitielle située entre les sphères. Afin d'éviter le chevauchement de ces sphères, leur rayon (R_{MT}) pour chaque composé est illustré dans le **tableau III.5**, le moment angulaire maximum pour l'expansion de la fonction d'onde dans la sphère de muffin-tin était limité à $l_{max} = 10$ et en série de *Fourier* dans la région interstitielle. Dans cette région interstitielle, les fonctions d'onde plane sont limitées à $R_{mt} \cdot K_{max} = 7$ où R_{mt} indique le plus petit rayon de la sphère atomique et K_{max} est la valeur maximale du plus grand vecteur K dans l'expansion de l'onde plane pour obtenir la convergence des valeurs propres. La densité de charge étendue de *Fourier* a été tronquée à $G_{max} = 12$. Le nombre de *k-points* dans la première zone de *Brillouin* (BZ) est réalisé pour 84 *k-points* de $12 \times 12 \times 12$ mailles ce qui équivaut à 2000 *k-points* dans BZ.

| Composé | RMT | Les positions des atomes |
|-----------------------------------|---------|--------------------------|
| Ba ₂ NiWO ₆ | Ba=2.5 | (0.25, 0.25, 0.25) |
| | Ni=2 | (0, 0, 0) |
| | W=1.8 | (0.5, 0.5, 0.5) |
| | O=1.6 | (0.2594,0,0) |
| Ba ₂ CoWO ₆ | Ba=2.5 | (0.25, 0.25, 0.25) |
| | Co=2.00 | (0, 0, 0) |
| | W=1.8 | (0.5, 0.5, 0.5) |
| | O=1.6 | (0.2599,0,0) |
| Ba ₂ MnWO ₆ | Ba=2.5 | (0.25, 0.25, 0.25) |
| | Mn=2.00 | (0, 0, 0) |
| | W=1.8 | (0.5, 0.5, 0.5) |
| | O=1.6 | (0.2636, 0, 0) |

Tableau III.5 : Les valeurs des R_{MT} et les positions des atomes utilisé pendant nos calculs.

III.3- Résultats et discussions :

III .3.1- Propriétés Structurales :

Afin de pouvoir décrire exactement les propriétés physiques de nos composés par l'utilisation de la méthode FP-LAPW, il est indispensable de déterminer l'état fondamental de l'énergie, c'est à dire l'énergie minimale du système. Nous avons effectué des calculs auto cohérents pour résoudre les équations de *Kohn et Sham*, dans le but de calculer l'énergie totale par rapport au volume de la cellule unitaire du cristal. Les résultats obtenus concernant l'énergie de l'état fondamental pour différente phases magnétiques sont regroupés dans le **tableau III.6**. Les paramètres structurelles obtenus tels que : le paramètre de réseaux α , la compressibilité B et sa dérivée B_p correspondant à chaque phase magnétique, sont répertoriés dans le **tableau III.7**, comparés avec d'autres résultats théoriques et aussi expérimentaux. Les données obtenues par l'optimisation sont schématisées dans la **Figure III.1** et après leurs amendements par l'utilisation de l'équation de *Murnaghan* ^[8], cette dernière est donnée par la relation suivante :

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

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

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

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

| Composé | Phase | Energie (Ry) par GGA E_0 |
|-----------------------------------|---------|-------------------------------|
| Ba ₂ NiWO ₆ | FM | -936160.528 |
| | AFM-I | -936160.566 |
| | AFM- II | -936160.531 |
| | NM | -936159.787 |
| Ba ₂ CoWO ₆ | FM | -68580.5726 |
| | AFM-I | -68580.6037 |
| | AFM- II | -68580.6018 |
| | NM | -68580.5493 |
| Ba ₂ MnWO ₆ | FM | -68111.0668 |
| | AFM-I | -68111.0802 |
| | AFM- II | -68111.0668 |
| | NM | -68110.9467 |

Tableau III.6 : Les énergies de l'état fondamental (E_0) pour différentes phases magnétique

La phase de stabilité magnétique : Rappelons que nos calculs sont effectués en utilisant la GGA comme potentiel d'échange et de corrélation. La phase magnétique la plus stable de nos composés correspond à la phase qui a l'énergie la plus minimale, les résultats obtenus sont rapportés dans le **tableau III.6** Nous avons optimisé l'énergie en fonction du volume des structures étudié pour différent configuration magnétique qui sont : la phase paramagnétique

Chapitre III : Partie 2 Etude ab initio des propriétés Ba₂XWO₆ (X=Ni,Co,Mn)

(PM) (ou pas de spin polarisé NSP), ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) pour chaque matériau. Chaque phase magnétique a été organisée par les alignements de spin des états $3d$ Ni⁺² correspondant à Ba₂NiWO₆, $3d$ Co⁺² correspondant à Ba₂CoWO₆ et $3d$ Mn⁺² correspondant à Ba₂MnWO₆ avec négligence du spin de tungstène et l'oxygène à cause de leurs trop faibles moments magnétiques devant le moment magnétique de nickel, cobalt et manganèse.

| Composition | Approximation | Configuration | $a(\text{Å})$ | $B(\text{Gpa})$ | B' | $V(\text{Å}^3)$ | Position (x) de l'oxygène |
|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------------|-----------------|--------|-----------------|---------------------------|
| Notre travail | | | | | | | |
| Ba ₂ NiWO ₆ | GGA | (AFM-I) | 8.1292 | 164.044 | 4.388 | 537.209 | 0.2594 |
| Ba ₂ CoWO ₆ | GGA | (AFM-I) | 8.1433 | 164.565 | 4.188 | 540.009 | 0.2599 |
| Ba ₂ MnWO ₆ | GGA | (AFM-I) | 8.2117 | 153.045 | 3.737 | 553.731 | 0.2636 |
| Autre travaux théoriques | | | | | | | |
| Ba ₂ NiWO ₆ | GGA ^a | NM | 8.032 | 187.22 | 4.70 | 518.168 | 0.259 |
| | LDA ^a | NM | 7.943 | 201.86 | 4.69 | 501.133 | 0.258 |
| | Cal ^b | | 8.0748 | | | 526.496 | |
| Ba ₂ CoWO ₆ | Cal ^c | AFM | 8.0310 | | | 517.97 | |
| | Cal ^d | | 8.098 | | | | |
| Ba ₂ MnWO ₆ | Cal ^e | AFM | 8.2270 | | | | |
| | GGA ^f | AFM | 8.1429 | 137.682 | 4.2513 | 939.928 | |
| | Méthode de Synthèse | Résultats expérimentaux | | | | | |
| Ba ₂ NiWO ₆ | Réaction à l'état solide ^g | AFM | 8.066 | | | 524.777 | |
| | Réaction à l'état solide ^h | | 8.066 | | | 524.777 | |
| | Réaction à l'état solide ⁱ | | 8.0697 | | | 525.45 | |
| | Réaction à l'état solide ^j | | 8.087 | | | 527.647 | |
| Ba ₂ CoWO ₆ | Réaction à l'état solide ^k | AFM | 8.10 | | | 531.78 | |
| | Réaction à l'état solide ^l | | 8.210 | | | | |
| Ba ₂ MnWO ₆ | Réaction à l'état solide ^m | AFM | 8.19 | | | | |

Tableau III.7 : Paramètres structurelles obtenus après l'optimisation correspondant à chaque configuration magnétiques.

^aRef [9], ^bRef [10], ^cRef [11], ^dRef [12], ^{e, f}Ref [13], ^gRef [14], ^hRef [15], ⁱRef [16], ^jRef [17], ^kRef [18-20], ^lRef [21], ^mRef [22]

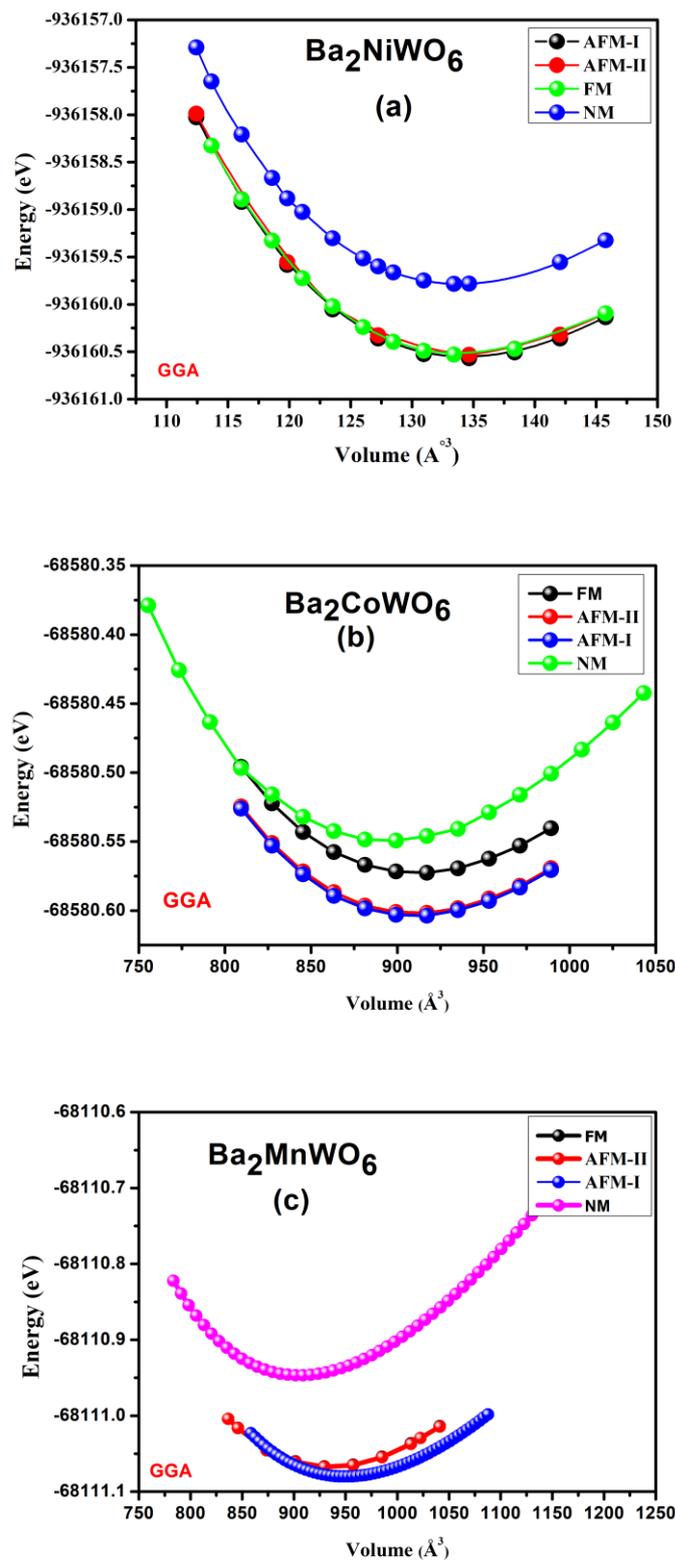


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de (a) Ba₂NiWO₆, (b) Ba₂CoWO₆ et (c) Ba₂MnWO₆

Selon les courbes schématisées dans les **Figure III.1** (a, b, c) les résultats regroupés dans le **tableau III.6**. Nous remarquons que l'énergie de l'état fondamental est minimale à la phase antiferromagnétique (**AFM-I**) pour les trois matériaux Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆ nous notons aussi qu'il a une faible différence d'énergie entre ces phases magnétique permet d'avoir la transition d'une phase à l'autre sous certaines conditions externes telles que la température et la pression. Généralement, les résultats obtenues sont proche des valeurs expérimentales ^[14-22] et théoriques précédemment publiées ^[8-12].

Le paramètre de maille concernant la phase antiferromagnétique (**AFM-I**) correspondant aux Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆ va être utilisé pour créer le fichier SCF (*Self Consistent Field*) pour déterminer les autres propriétés dans la suite de ce travail.

III .3.2- Propriétés électroniques :

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau prennent une place très importante du fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui entrent dans la composition de ce matériau. Par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physiques comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges électroniques. Dans cette partie du travail, nous nous sommes essentiellement consacrés à l'étude de deux propriétés électroniques importantes : les structures de bandes d'énergie et les densités d'états pour les trois matériaux.

III .3.2.1 Structures de bandes d'énergie

La structure de bandes électroniques des solides 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. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs.

L'occupation énergétique des électrons dans un cristal ne peuvent occuper que certains niveaux. Chaque, deux électrons appariés forment une bande d'énergie. Les niveaux de plus basse énergie (les énergies sont négatives) correspondent à des électrons fortement liés aux atomes dans le cristal, ces niveaux s'appellent aussi niveau de cœur, pour déplacer ces

électrons, les arracher à l'atome, il faudra leur fournir une énergie suffisamment forte, par exemple en envoyant des photons X.

Les valeurs propres sont calculées à un plus grand nombre de *points-k*, le long des directions spécifiques dans la zone de *Brillouin*, que celle utilisée dans le calcul de l'énergie. Les directions de plus hautes symétries dans la première zone de *Brillouin* sont représentées.

Cette zone est définie comme étant le volume minimal du réseau réciproque.

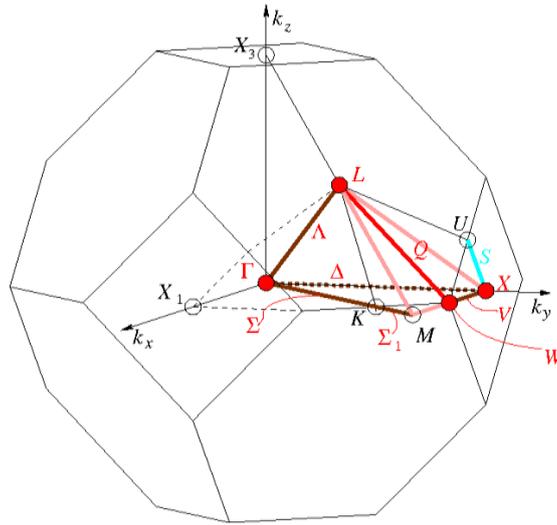


Figure III.2 : La première zone de Brillouin et les types de k-vecteurs du groupe spatial $Fm\bar{3}m$.

L'occupation des différents états d'énergie par les électrons suit la distribution de *Fermi-Dirac*. Il existe une énergie caractéristique, le **niveau de Fermi**, qui fixe, lorsque le matériau est à une température de zéro *Kelvin*, le niveau d'énergie jusqu'où on trouve les électrons, c'est-à-dire le niveau d'énergie du plus haut niveau occupé. Le niveau de *Fermi* représente le potentiel chimique du système. Son positionnement dans le diagramme des bandes d'énergie est relié à la façon dont les bandes sont occupées.

Les structures de bande d'énergie électronique de nos oxydes double pérovskites Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆ ont été calculés le long des lignes de symétrie élevées dans la zone de *Brillouin*. Les résultats obtenus sont calculés à travers différents potentiels en utilisant l'approximation de GGA et mBJ-GGA dans la phase (AFM-I) concernant les trois matériaux. Dans la phase antiferromagnétique les structures de bandes relatives aux spins up sont identiques à celles qui ont été obtenues pour les spins down. Seules les structures de bandes pour un des spins sont représentées. Notez que la méthode de GGA est inadéquate pour décrire correctement les propriétés électroniques de ces matériaux. D'après nos résultats et littératures, la GGA sous-estime fortement la valeur de l'énergie de l'intervalle de bande. Pour

Chapitre III : Partie 2 Etude ab initio des propriétés Ba₂XWO₆ (X=Ni,Co,Mn)

améliorer les résultats obtenus par cette approximation, nous avons utilisé mBJ qui est une version modifiée du potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson. On a également utilisé cette version mBJ-GGA dans le but de trouver la bande interdite en meilleur accord avec la bande interdite expérimentale [23].

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (III.3), nous regroupons les valeurs et la nature du gap pour chaque composé dans le tableau III.8. On remarque que les valeurs du gap d'énergies calculées sont différentes pour chaque matériau avec un écart important qui augmente considérablement lors du passage de GGA à mBJ-GGA. Cette dernière est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [24] son application a trouvé rapidement une grande efficacité pour donner des résultats pour les gaps énergétiques très proches de l'expérience [25].

| Composé | Approximation | Nature du gap | Direction | E_g (eV) | Autres travaux | Valeurs Exp |
|-----------------------------------|---------------------|---------------|-------------|------------|-------------------|-------------------|
| Ba ₂ NiWO ₆ | GGA | | | | | |
| | mBJ -GGA | indirect | L- Γ | 2.48 | 2.20 ^a | 2.39 ^b |
| Ba ₂ CoWO ₆ | GGA | Indirect | L-X | 2.84 | | |
| | mBJ -GGA | indirect | L-X | 2.95 | | |
| | LSDA ^c | | | 1.37 | | 2.45 ^e |
| | LSDA-U ^d | | | 2.37 | | |
| Ba ₂ MnWO ₆ | GGA | Indirect | L-X | 1.07 | | |
| | mBJ -GGA | indirect | L-X | 1.92 | | |

Tableau III.8 : Energies des bandes interdites indirects en eV, suivant les points de haute symétrie. ^aRef [9], ^bRef [10], ^cRef[11], ^dRef [12], ^eRef [21]

Dans la phase antiferromagnétique les structures de bandes relatives aux spins up sont identiques à celles qui ont été obtenues pour les spins down. Seules les structures de bandes pour un des spins sont représentées.

Les structures étudiées sont des semi-conducteurs puisque le niveau de *Fermi* est situé dans la bande interdite séparant les bandes de valence et de conduction possédant un gap indirect suivant la direction [L -X] où le maximum de bande de valence est situé au point L et le

Chapitre III : Partie 2 Etude ab initio des propriétés Ba₂XWO₆ (X=Ni,Co,Mn)

minimum de bande de conduction est au point X pour les double pérovskites Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆.

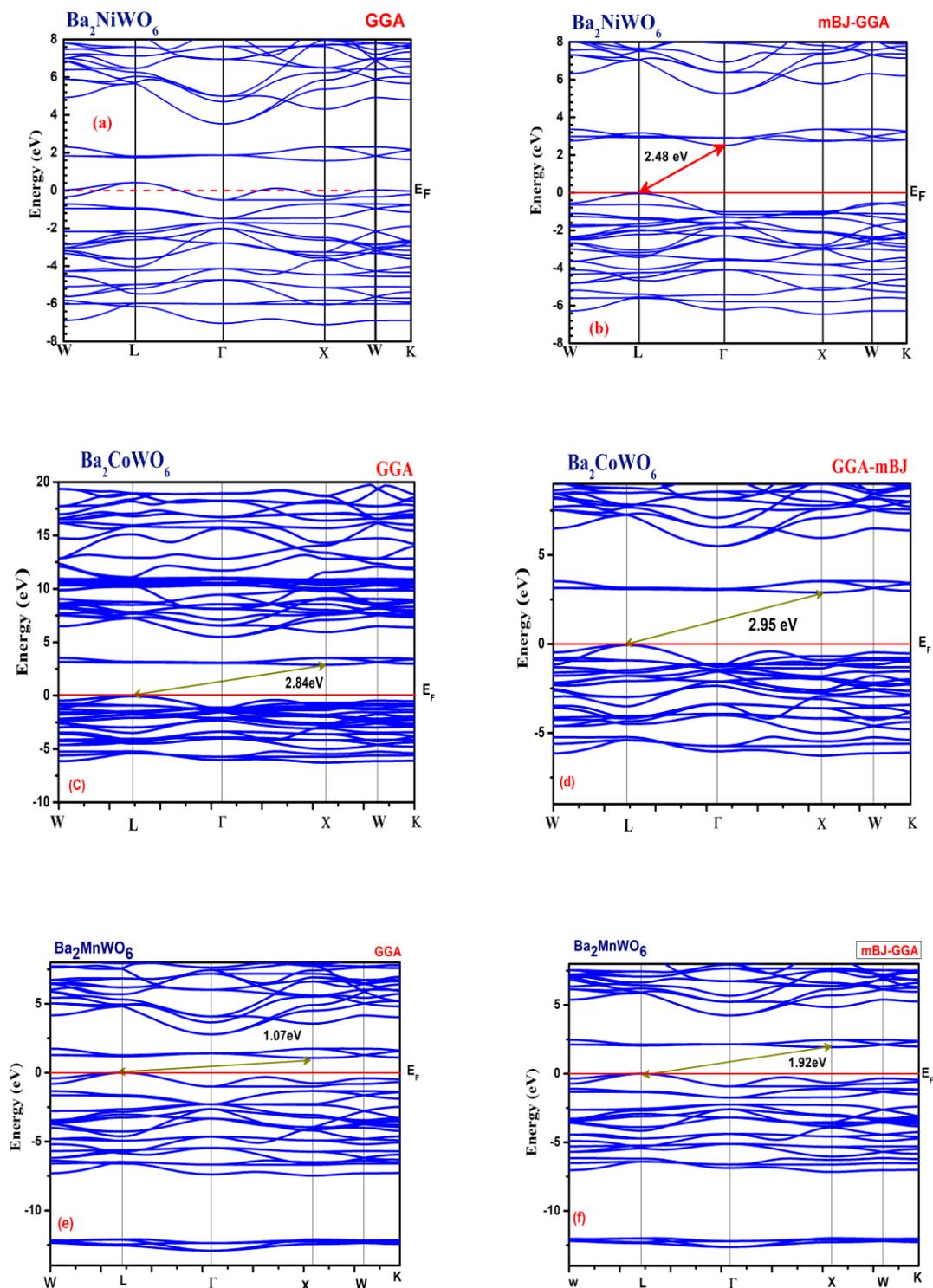


Figure III.3 : Structure de bandes du Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆ obtenue par la méthode GGA et la mBJ-GGA.

Par ailleurs, Ba₂NiWO₆ possède un gap indirect suivant la direction [L- Γ] où le maximum de bande de valence est situé au point L et le minimum de bande de conduction est au point Γ .

III.3.2.2- Densité d'états électroniques :

La densité d'état électronique (DOS), nous informe sur le comportement et le caractère électronique du système et décrit aussi la nature et les états responsables des liaisons et le type d'hybridation. En effet, le déchiffrement de la structure de bande et sa fonction $N(E)$, telle que $N(E) dE$ soit le nombre d'états d'énergie compris entre les énergies E et $E + dE$ permet d'obtenir le nombre d'états compris dans un intervalle d'énergie donné et comprendre ainsi la nature de la structure de bandes électroniques.

Nous avons calculé la densité d'état total (TDOS) et partiel (PDOS) des doubles pérovskites Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆ en utilisant l'approximation mBJ- GGA, dans la phase magnétique la plus stable qui est illustré sur les [figure III.4](#). Nous observons clairement que ces trois composées présentent un caractère semi-conducteur avec différentes valeurs de la bande interdite (énergie du gap) et on observe aussi le même comportement pour les contributions dominantes pour le *spin up* et le *spin down*. Pour le matériau Ba₂NiWO₆ qui est montré sur la [figure III.4 \(a\)](#) qui est projetés entrent -15 et 12 eV, l'axe énergétique est divisé en quatre parties, la première partie s'étendant de -11.6 à -10.7 eV est caractérisée par le principe pic dû à la contribution de l'atome Ba, exactement l'orbitale (*ou état*) (*p*). La deuxième partie débute de -6.4 eV jusqu'à l'énergie de *Fermi* E_F , composé de la contribution de l'atome O (*O-p*) et nous notons une petite contribution pour *d* de Ni et l'orbitale *d* de W. Dans la bande de conduction, la partie suivante s'étend de 2.30 à 3.47 eV et principalement dominé par l'orbitale (*d*) de l'atome de tungstène et une faible contribution des atomes Ni et O (orbitales *d* et *p* de Ni et O respectivement). La partie suivante s'étendant entre 5.16 et 11.25 eV due à la contribution des atomes Ba, W et O (Ba -*d*, W-*d*, O-*p*) et avec une petite contribution de l'orbitale de l'atome Ni. pour les deux composés Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆, la bande de valence situé au-dessous du niveau de *Fermi* principalement dominé par les états de l'orbitales 2*p* de l'oxygène (O), *p* de manganèse (Mn) et l'atome de cobalt (Co), et de l'orbital *d* de l'atome de baryum (Ba) avec une petite contribution de l'orbital *d* de l'atome de tungstène (W).

La bande de conduction est principalement formée par les états de l'orbital *d* de l'atome de tungstène (W) et *p* de l'atome de O, et une petit distribution de l'orbital *d* de l'atome de baryum (Ba) pour le composé Ba₂CoWO₆; alors que pour Ba₂MnWO₆ cette région est dominée par l'orbital *d* des atomes Ba, Mn et W et une : faible contribution de l'orbital *p* de l'atome O.

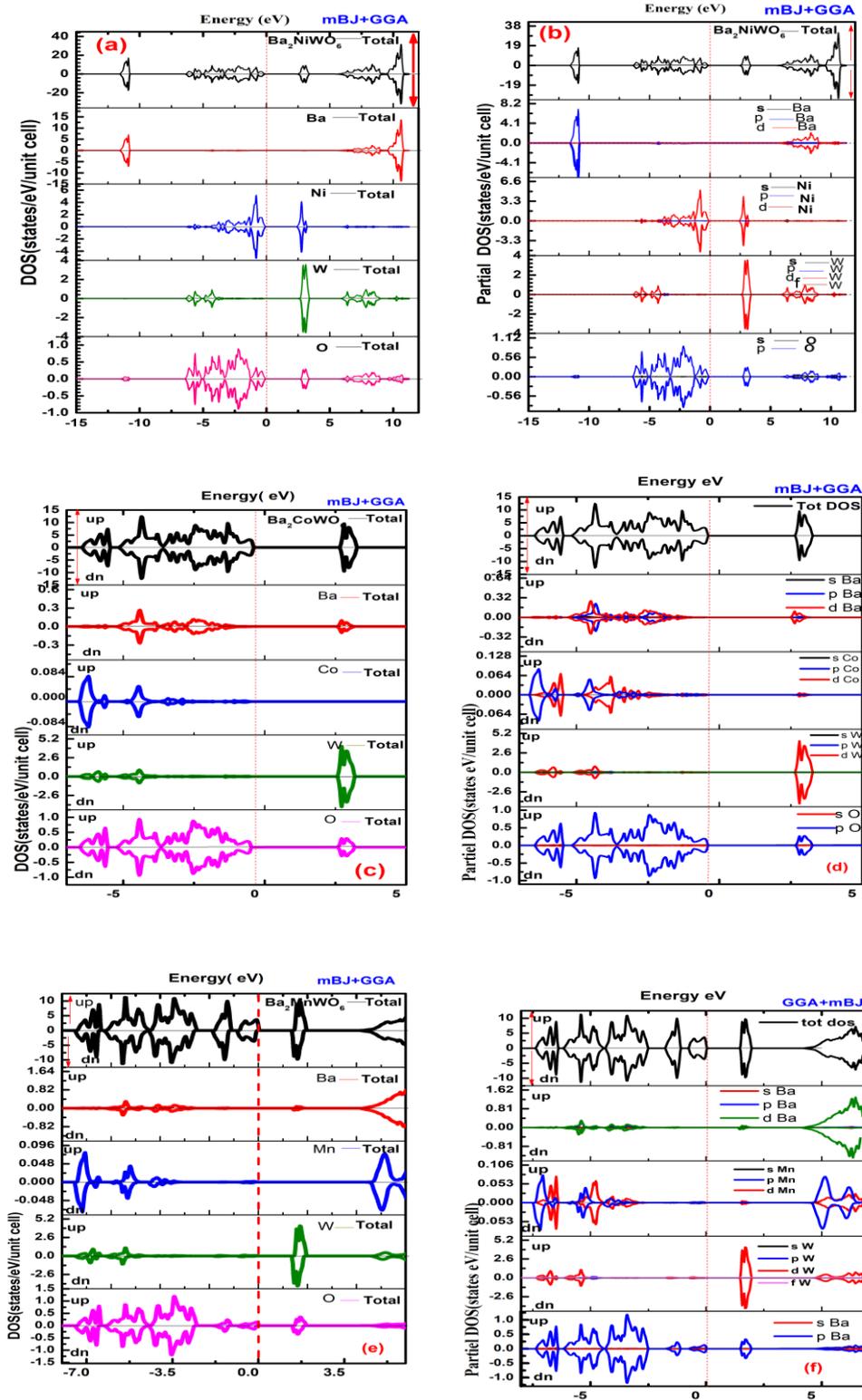


Figure III.4 : Densité d'état total et partielle des composés Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆ calculée par l'approximation mBJ-GGA.

III.3.3- La densité de charge :

Nous avons calculé la densité de charge de ces matériaux pour donner une bonne description pour les liaisons chimiques dans Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆. La **figure III.5** présente la distribution de la densité des charges en utilisant l'approximation mBJ-GGA dans le plan (100) pour les composés Ba₂XWO₆ (X=Co, Mn), nous remarquons que les matériaux étudiés ont une liaison mixte essentiellement covalente et ionique ; cependant la liaison entre (X-O) et (W-O) est covalente et les liaisons (Ba -O) et (W-O) sont ioniques ; à cause de similitudes entre les résultats obtenus pour les spin up et les spins down. Nous avons présenté uniquement les résultats pour les spins up.

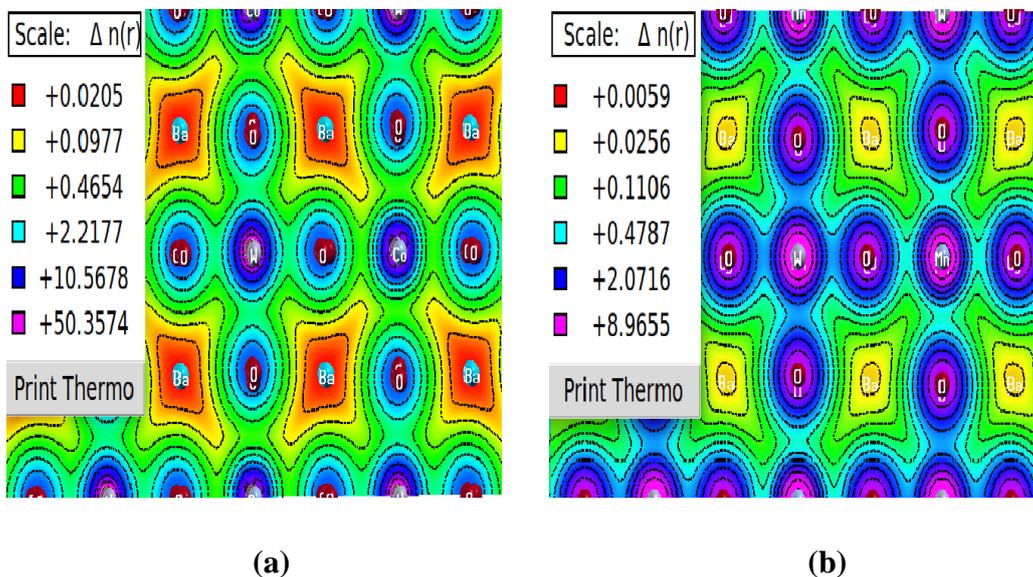


Figure III.5 : Densité de charge dans le plan (100) de (a) Ba₂CoWO₆ et (b) Ba₂MnWO₆ en utilisant mBJ-GGA.

III.3.4- Les Propriétés Magnétiques :

Nous avons calculé les moments magnétiques des composés doubles pérovskites Ba₂XWO₆ (X=Ni, Co, Mn) en utilisant l'approximation mBJ. Dans notre calcul, les trois doubles pérovskites se stabilisent dans la phase antiferromagnétique (AFM-I) (voir les **figures III.1 (a, b et c)**). La valeur entière des moments magnétiques totaux par unité de cellule est nulle pour les trois composés. Nous avons détaillé dans le **tableau III.9**, les différents résultats concernant les moments magnétiques locaux, interstitiels et les moments magnétiques totaux, calculés (en Bohr magnéton μ_B).

| Composés | Méthode | Phase | μ (Interstitial) | Moment magnétique (μ_B) | | | | |
|-----------------------------------|------------------|-------|-------------------------|-------------------------------|---------|---------|----------|-------|
| | | | | Ba | X | W | O | Total |
| Ba ₂ NiWO ₆ | Mbj | AFM | 0.00081 | 0.0002 | 1.70281 | 0.00014 | -0.01802 | 0 |
| | Exp ^a | | | | 1.9±0.3 | | | |
| Ba ₂ CoWO ₆ | mBJ | AFM | 0.00169 | 0.03457 | 2.07635 | -0.096 | -0.00174 | 0 |
| | Exp ^a | | | | 2.0±0.3 | | | |
| Ba ₂ MnWO ₆ | Mbj | AFM | -0.00001 | 0 | 4.1700 | 0.05675 | 0.06762 | 0 |
| | mBJ ^b | AFM | -0.00003 | 0 | 4.56756 | 0.01086 | 0.01530 | 0 |
| | GGA ^c | AFM | -0.00001 | 0 | 4.23904 | 0.02753 | 0.03611 | 0 |
| | Exp ^d | | | | 4.2 | | | |

Tableau III.9 : Moments magnétiques totaux, partiels et interstitiels de Ba₂XWO₆ (X=Ni , Co, Mn) Les valeurs sont reportées avec la précision du code Wien2K.

^aRef [26], ^bRef[27], ^cRef [28], ^dRef [29]

Pour tous les composés, les valeurs du moment magnétique sont reportées pour un seul atome. Il faut donc multiplier par 2 celui du site A et par 6, celui de l'oxygène. À partir du **tableau III.9** ci-dessus, on remarque que le moment magnétique total est dû principalement au moment magnétique du Nickel (3d), du cobalt (3d) et manganèse (3d) avec une très légère contribution de l'oxygène et de la région interstitielle. Par ailleurs, W et Ba ne sont pas des atomes magnétiques et ne contribuent pas aux effets magnétiques dans ces structures cristallines. De plus, l'atome d'oxygène est légèrement magnétique.

Nous remarquons aussi que le moment magnétique du Ni, Co et Mn sont plus proche des valeurs expérimentaux [26, 29].

III.3.4- Les propriétés optiques :

Les interactions rayonnement-matière dépendent essentiellement des propriétés optiques du solide, ce qui fournit des informations utiles concernant leurs applications dans les dispositifs optoélectroniques tels que Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆ qui sont considérés comme d'excellents candidats pour les dispositifs magnétiques et optoélectroniques.

L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [30].

La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est l'une des caractéristiques optiques la plus importante des matériaux. Dans le cas d'un champ dynamique, la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est une fonction complexe ^[31]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (\text{III.3})$$

Sachant que, $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ désignent les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, respectivement, et qui sont liées par la relation *Kramers-Kroning* ^[32].

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.4})$$

$$\varepsilon_2 = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.5})$$

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau, tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu et permet le calcul des différentes fonctions optiques telles que la réflectivité, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption et permet donc de prévoir le comportement de l'onde à l'intérieur du matériau.

Les résultats de cette étude sont obtenus par l'approche mBJ + GGA implémentée dans le code Wien2K dans l'intervalle (0-12 eV) sont illustrés sur les figures [figure III.6](#) et [figure III.7](#). Nous remarquons que les formes générales des courbes pour les composés Ba₂XWO₆ (X= Ni, Co, Mn) sont assez similaires.

III.3.4.1- la fonction diélectrique :

La [figure III.6](#) représente la variation de la partie réelle ε_1 et la partie imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆. On constate qu'un faible gap énergétique donne une grande valeur de $\varepsilon_1(0)$. Ceci peut être expliqué par le modèle de *Penn* ^[33], donné par l'expression :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (\text{III.6})$$

A partir de ces courbes nous avons déterminé les valeurs statiques de la fonction diélectrique réelle $\varepsilon_1(0)$ qui sont regroupées dans le [tableau III.10](#). Nous remarquons également que pour nos trois matériaux, qu'il y a une augmentation des valeurs de l'indice de réfraction $n(0)$ et de

Chapitre III : Partie 2 Etude ab initio des propriétés Ba₂XWO₆ (X=Ni,Co,Mn)

la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$ avec la croissance du numéro atomique de l'atome (Ni → Co → Mn).

| Composé | $\epsilon_1(0)$ | $n(0)$ |
|-----------------------------------|-----------------|--------|
| Ba ₂ NiWO ₆ | 2.80 | 1.67 |
| Ba ₂ CoWO ₆ | 3.50 | 1.87 |
| Ba ₂ MnWO ₆ | 3.62 | 1.90 |

Tableau III.10 : La fonction diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ et l'indice de réfraction statique $n(0)$ calculés pour Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆.

La **figure III.6.a** illustre la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ qui change lentement avec l'augmentation d'énergie et atteint une valeur de son intensité maximale dans la région ultraviolette de 5.19 pour 4.23 de Ba₂NiWO₆, de 5.71 pour 4.83eV de Ba₂CoWO₆ et de 6.55 pour 4.66 eV de Ba₂MnWO₆. Nous notons que le pic ayant une intensité la plus élevée est observé pour le composé Ba₂MnWO₆. la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ s'annule en un point 10.27 eV et 10.13 pour Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆ respectivement. Dans l'intervalle (10.13 eV -13 eV) la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique possède une valeur négative cela peut être expliqué par le fait que toutes les ondes électromagnétiques incidentes sont réfléchies. Par contre le matériau Ba₂NiWO₆ dans cette intervalle s'annule pas jusqu'à l'intervalle (19.45 eV à 20.97 eV).

La **figure III.6.b**, représente la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie à partir de cette courbe, nous pouvons obtenir les différentes transitions inter-bandes c'est-à-dire, entre la bande de valence et la bande de conduction, et qui reflète l'absorption du matériau. Nous remarquons que l'absorption commence aux premiers points critiques de $\epsilon_2(\omega)$. Ce sont les énergies qui donnent le seuil des transitions optiques qui se trouvent à environ 2.60 eV pour le composé Ba₂NiWO₆, 1.56 eV pour le composé Ba₂CoWO₆ et 1.23eV pour le composé Ba₂MnWO₆. Avant ces seuils, les matériaux sont transparents et au-delà de ceux-ci, on constate une croissance rapide de la fonction diélectrique avec une succession de pics et pour chaque composé, on observe un pic maximum situé à E₂ (5.10 eV), E₃ (5.22 eV) et E₂ (5.01 eV) pour Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆ respectivement.

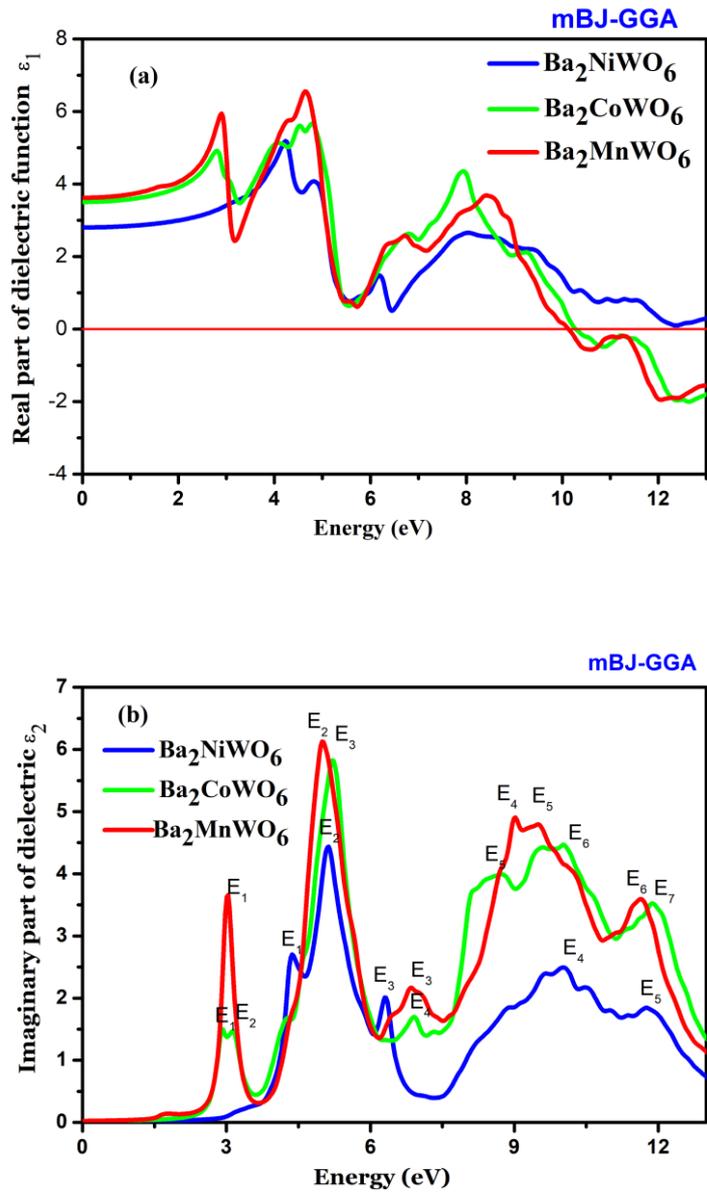


Figure III. 6 : Fonction diélectrique de Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆: (a) La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et (b) la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$.

III.3.4.2- L'indice de réfraction :

La connaissance des deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de calculer d'autres constantes optiques comme l'indice de réfraction $n(\omega)$, qui est habituellement rencontré sous sa forme réelle. Néanmoins, on peut le rencontrer sous sa forme complexe.

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.7})$$

L'indice de réfraction est une grande importance en optique qui caractérise la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans le matériau et directement relié à la valeur du diélectrique du matériau.

Le coefficient d'extinction d'un matériau, est une mesure qui caractérise la capacité du matériau à absorber une onde électromagnétique à une longueur d'onde particulière. Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont définies par les relations suivantes ^[34] :

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{III.8})$$

$$k(\omega) = \left\{ -\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

Pour des faibles fréquences ($\omega = 0$); on obtient:

$$n(0) = \varepsilon^{1/2}(0) \quad (\text{III.10})$$

La **figure III.7**, représente la variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le facteur d'extinction respectivement pour les trois composés Ba₂XWO₆ (X = Ni, Co, Mn) et les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ regroupé dans le **tableau III.5**. On peut voir sur la **figure III .7.a** que l'indice de réfraction augmente à basse énergie, en fait, il change très peu dans la région visible-infrarouge, et il se développe rapidement dans la gamme ultraviolette jusqu'à atteindre une valeur maximale égale à 2.31 à environ 4.22 eV pour Ba₂NiWO₆; 2.48 à environ 4.83eV pour Ba₂CoWO₆ et 2.64 à environ 4.70eV pour Ba₂MnWO₆. Après ces valeurs maximum, l'indice de réfraction diminue par rapport aux énergies plus élevées. À partir du spectre des coefficients d'extinction qui est montré sur la **figure III .7.b**, aucune absorption dans la région de basse énergie n'est constatée. L'absorption commence à environ 2.72 eV, 2.37eV et

1.59eV pour Ba₂XWO₆ (X = Ni, Co, Mn) respectivement (point correspondant à l'écart de l'énergie fondamental). Par conséquent, le coefficient commence à augmenter avec l'énergie des photons jusqu'à atteindre un pic d'environ 1.19 pour Ba₂NiWO₆, 1.42 pour Ba₂CoWO₆ et 1.39 pour Ba₂MnWO₆ dans la région ultraviolette.

La **figure III.7.c**, représente la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$ en fonction d'énergie en remarque que pour un photon ayant une énergie inférieure à l'énergie du gap d'un matériau, aucune perte d'énergie ne se produit, observée dans la plage d'énergie 5–7.5 eV, 11.2–13.5 eV pour Ba₂NiWO₆, et dans l'intervalle d'énergie 2.70-3.53 eV, 4.32-6.96 eV pour Ba₂CoWO₆ et 2.67-3.57 eV 4.27-7.98 eV pour Ba₂MnWO₆ où la perte d'énergie est maximale.

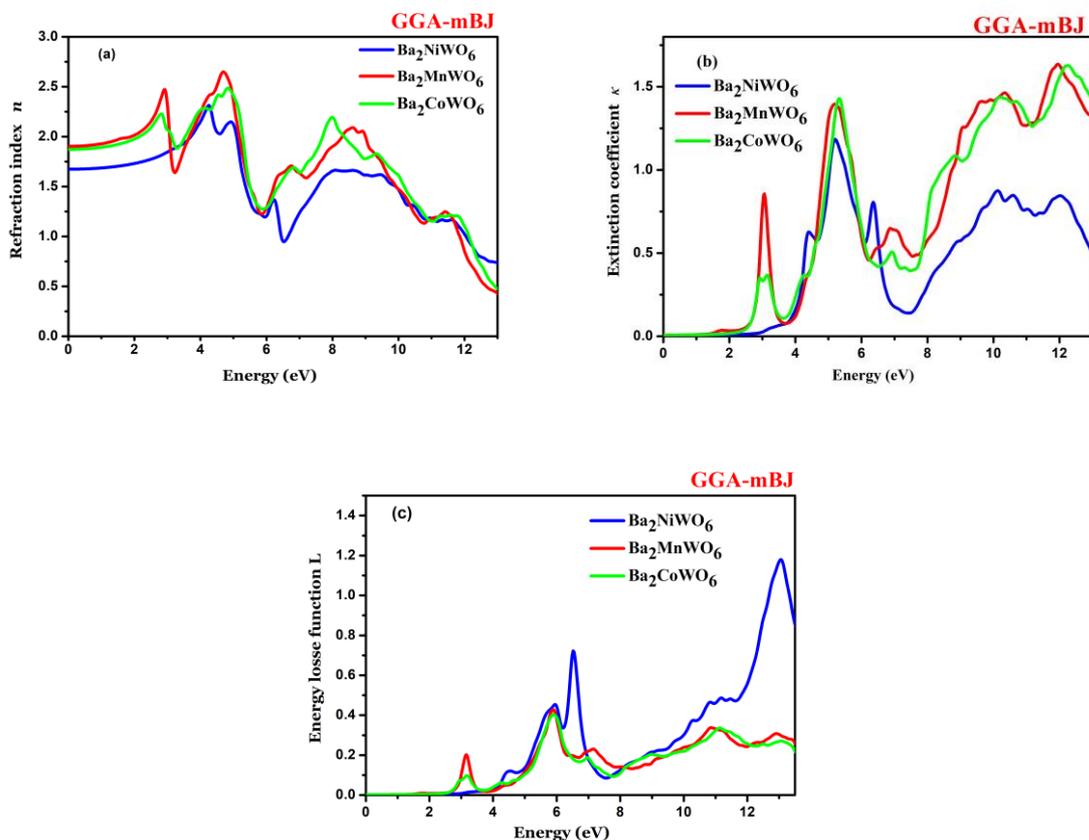


Figure III.7 : Variation de l'indice de réfraction (a), le coefficient d'extinction (b) et la fonction de perte d'énergie (c) en fonction de l'énergie du photon (eV) pour les composés doubles pérovskites Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆.

III.3.5- Propriétés thermodynamiques :

Nous avons étudié dans cette partie les propriétés thermodynamiques dans la gamme de températures allant de 0 à 1800 K et la pression variant de 0 à 26 GPa avec un pas de 2 GPa. Pour calculer les différents paramètres thermodynamiques, tels que le volume (V) de la cellule élémentaire, le module de compressibilité (B), les capacités thermiques (C_V) et (C_P) et l'entropie (S) ; nous avons utilisé le modèle quasi harmonique de *Debye* [35, 36] mis en œuvre dans le code *Gibbs*.

III .3.5.1- l'effet de pression et la température au volume :

La **Figure III.8** illustre la variation du volume de la cellule unitaire en fonction de la température pour différentes valeurs de pression correspondantes et ceci pour chaque matériau. Nous avons remarqué que le volume de la maille unitaire augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de la température, et présente aussi la même évolution en température pour les différentes pressions considérées pour les trois matériaux.

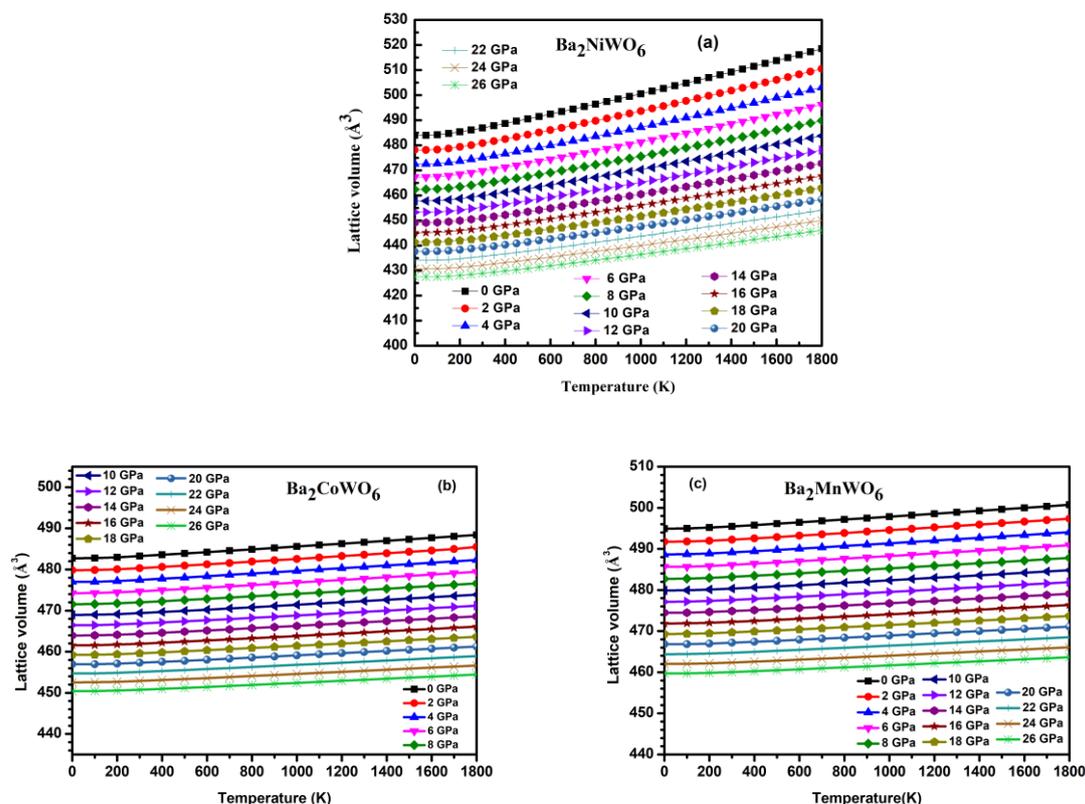


Figure III.8 : Variation du volume unitaire de la cellule Ba₂NiWO₆ (a), Ba₂CoWO₆ (b) et Ba₂MnWO₆ (c) par rapport à la température à différentes pressions.

Ces courbes commencent avec une pente nulle, puis elles augmentent assez fortement jusqu'à 600 K. Au-dessus de 600 K la variation de la température passe à un régime linéaire, d'autre part, le taux de croissance de volume décroît alors que la pression augmente à une température donnée pour tous ces composés qui est essentiellement lié à la dilatation des paramètres de réseau. A température ambiante et pour une pression nulle (300 K et 0 GPa), la valeur du volume obtenu est de 527.73 Å³ pour Ba₂NiWO₆, 483.24 Å³ pour Ba₂CoWO₆ et 495.43 Å³ pour Ba₂MnWO₆.

III .3.5.2- Module de compressibilité (*B*) :

Nous avons schématisé les datas de module de compressibilité *B* en fonction de la température à différentes pressions, sur la **figure III.9** en remarque que le module de compressibilité est presque constant de 0 à 100 K puis il décroît linéairement avec la température $T > 200$ K, et en note aussi que le module de compressibilité diminue avec la température à une pression donnée et augmente avec la pression à une température donnée. Nous pouvons dire que l'effet de la pression sur le module de compressibilité est plus important que celui de la température pour les trois composés.

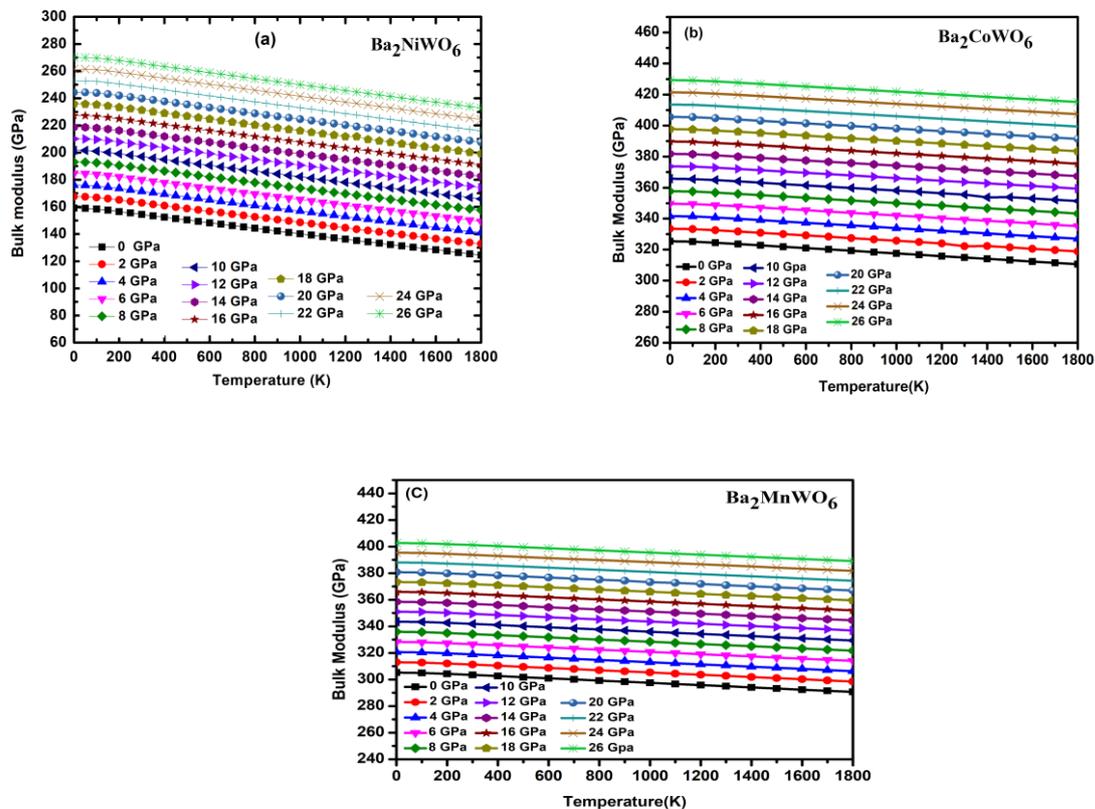


Figure III.9 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température pour (a) Ba₂NiWO₆, (b) Ba₂CoWO₆ et (c) Ba₂MnWO₆.

III .3.5 .3- La Capacité calorifique à volume constant (C_V) et à pression constante (C_P) :

L'étude de la capacité calorifique des cristaux est un sujet récurrent de la physique de la matière condensée [37, 38]. La **figure III.10**, représente la variation de la capacité calorifique C_V et C_P sous l'effet de la température pour différentes pressions pour les trois composés Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆. Nous pouvons observer qu'à basses températures C_V et C_P sont proportionnelles à T^3 pour les trois composés. Par ailleurs, à des températures élevées ($T > 400\text{K}$), C_P a toujours cette allure croissante et C_V tend vers un régime linéaire, c'est la limite de *Dulong et Petit* ($248 \text{ J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$) pour Ba₂NiWO₆ et ($100 \text{ J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$) pour Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆ (NB : comportement commun à tous les solides à températures élevées [39]).

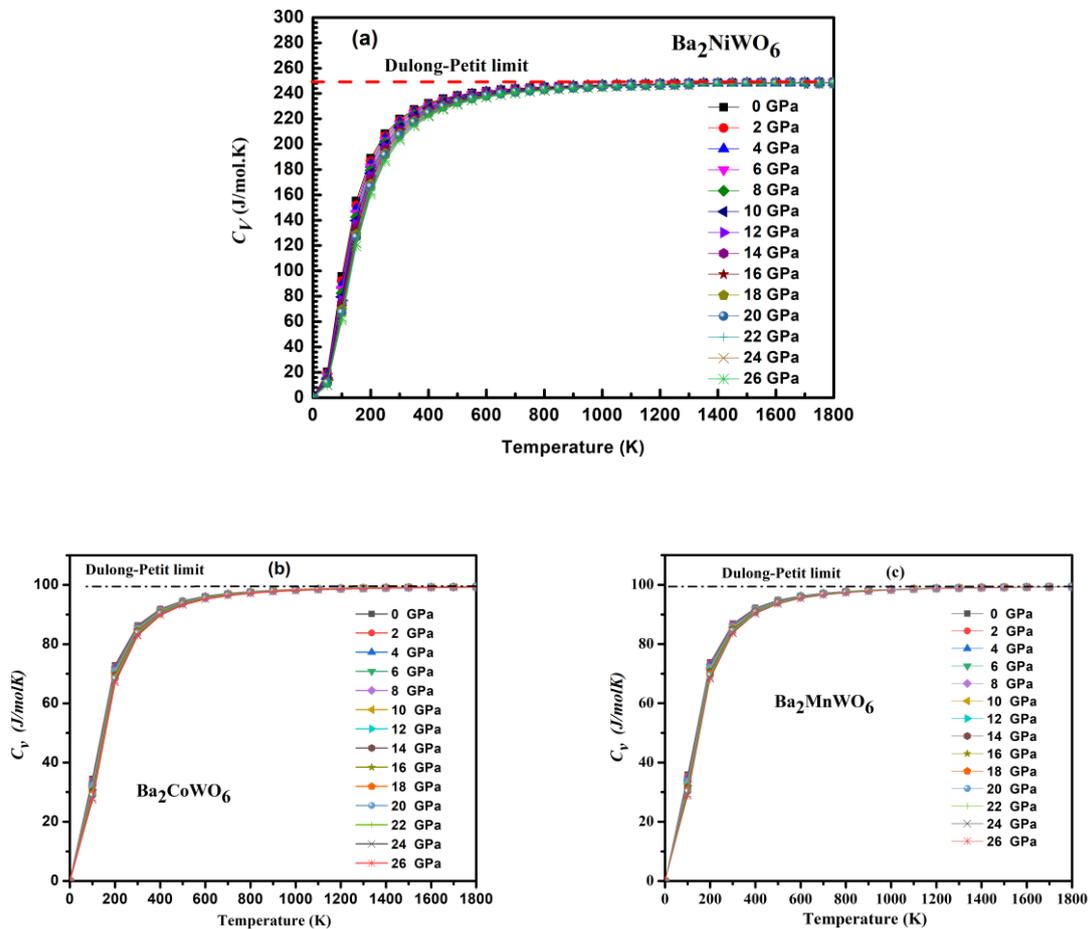


Figure III.10 : Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température pour Ba₂NiWO₆ (a), Ba₂CoWO₆ (b) et Ba₂MnWO₆ (c).

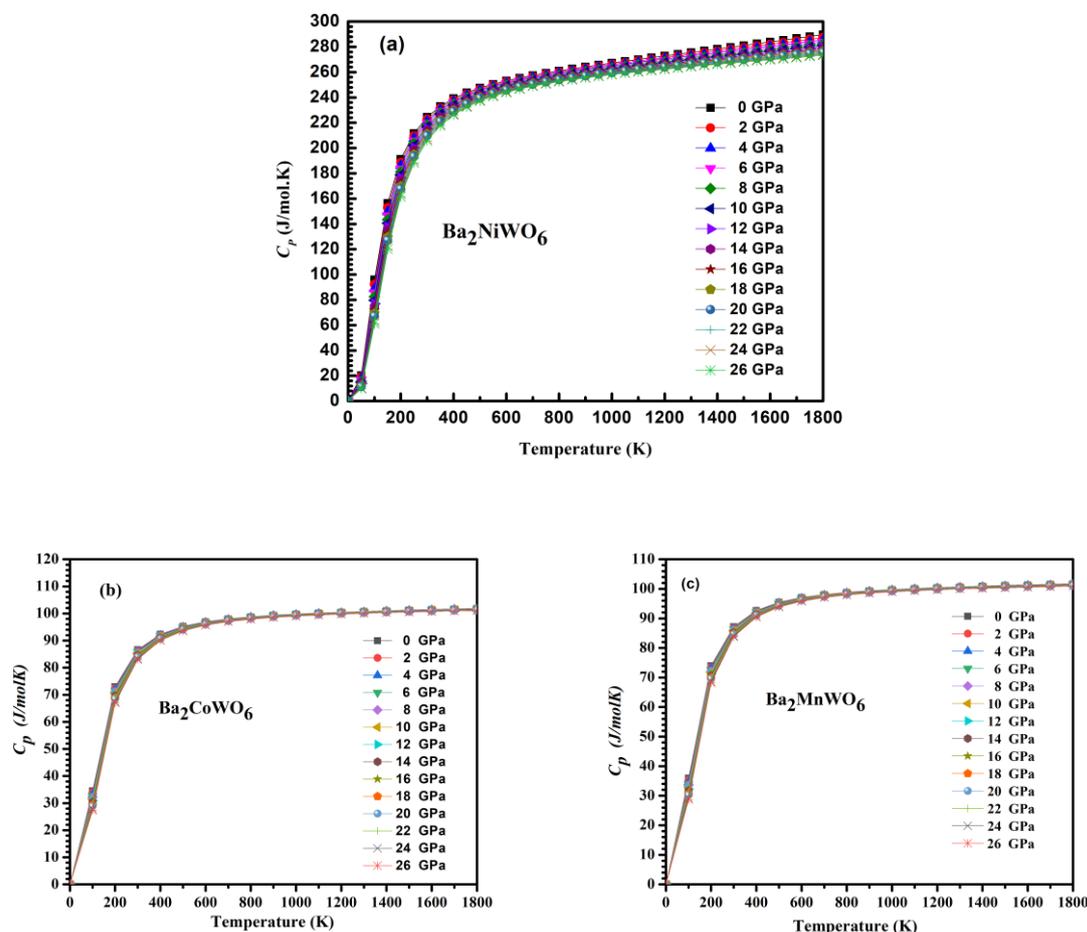


Figure III.11 : Variation de la dilatation thermique en fonction de la température et de la pression pour Ba₂NiWO₆ (a), Ba₂CoWO₆ (b) et Ba₂MnWO₆ (c).

III .3.5 .4- L'entropie (S) :

La [figure.III.12](#), décrit la variation de l'entropie S en fonction de la température et de la pression pour les composés Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆. Nous observons qu'à 0 K, l'entropie est nulle pour toute valeur de la pression exercée. En effet, avec l'augmentation de la température, l'entropie augmente exponentiellement et en même temps elle diminue avec l'augmentation de la pression à température fixe. A température ambiante (300 K) et à pression nulle (0 GPa), la valeur de S pour nos composés, est comme suite : 229.59 J/mol.K, 85.51J/mol K et 87.57 J/mol. K respectivement pour Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆

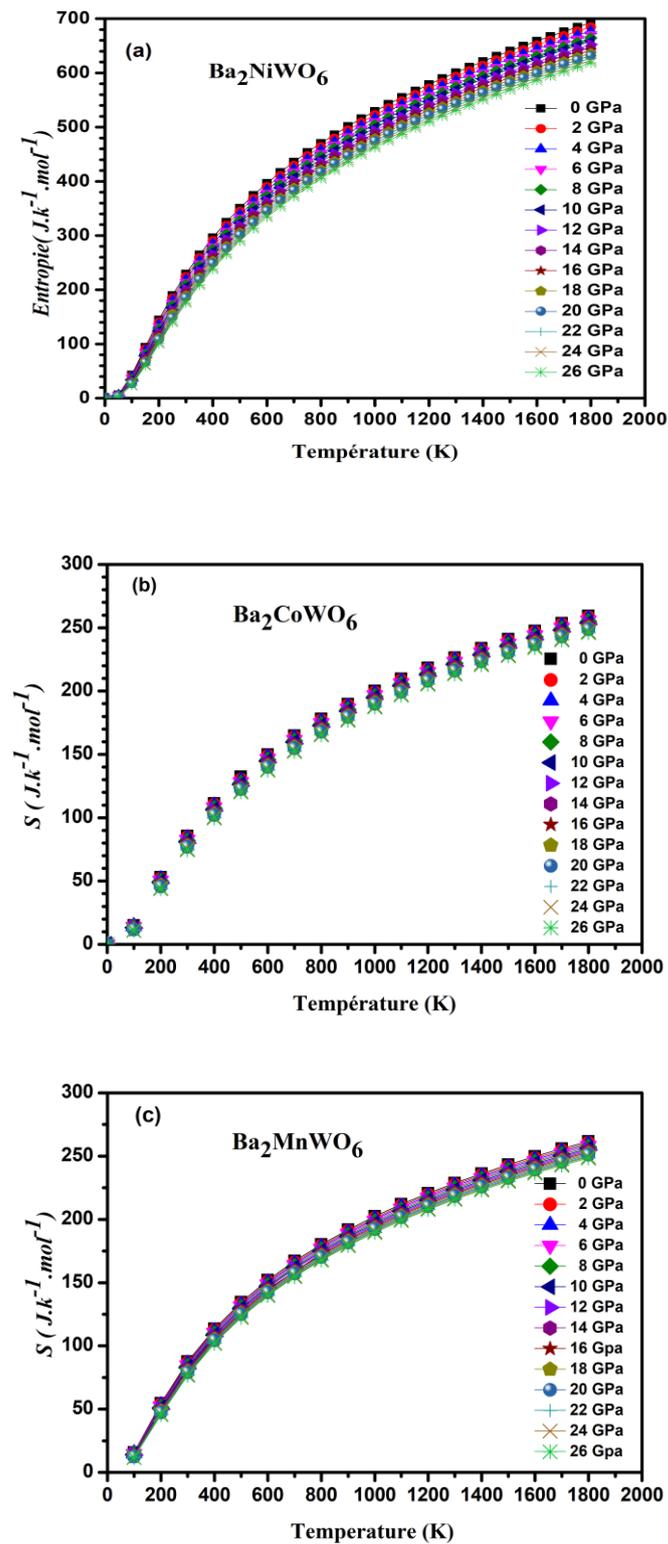


Figure III.12 : Variation de l'entropie S en fonction de la température pour (a) Ba₂NiWO₆, (b) Ba₂CoWO₆ et (c) Ba₂MnWO₆.

Conclusion :

Dans cette partie du chapitre III, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques, électroniques et thermodynamiques des doubles pérovskites Ba₂XWO₆ (où X = Ni, Co, Mn) en utilisant la méthode d'onde plane augmentée et linéarisée (FP-LAPW) de la densité fonctionnelle de la théorie DFT. Nos principaux résultats et conclusions peuvent être résumés comme suit :

* En premier lieu, notre étude a été portée sur la stabilité magnétique pour les trois matériaux où nous avons pris en considération la phase *antiferromagnétique* (AFM) et *non ferromagnétique* (NFM) et *non magnétique* (NM) pour chaque composé. Nous avons trouvé que les trois matériaux sont stables dans la phase *antiferromagnétique*. Les résultats obtenus des paramètres de maille sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux dans la littérature quand c'est disponible.

* L'étude des propriétés électroniques par l'approche TB-mBJ; nous ont donné des résultats similaires de la valeur du gap énergétique avec les travaux antérieurs. Nous avons calculé la densité d'état, et les résultats montrent que Ba₂NiWO₆, Ba₂CoWO₆ et Ba₂MnWO₆ ont un caractère semi-conducteur. Ce comporte est identique pour les deux états de spins up et dn.

* L'étude des propriétés magnétiques a montré que nos composés sont *antiferromagnétiques* et semi-conducteur avec une valeur nulle de moment magnétique total égale à 0 μ_B qui est due principalement à celui de Ni (3d) pour Ba₂NiWO₆, Co (3d) pour Ba₂CoWO₆ et Mn (3d) pour Ba₂MnWO₆ avec le moment magnétique de l'atome de Ni (1.70281 μ_B), Co (2.07635 μ_B) et Mn (4.1700 μ_B).

* Nous avons fait aussi des études qualitatives pour certaines constantes optiques, comme la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et fonction de perte d'énergie, qui ont été évalués dans la gamme d'énergie (0-13) eV. Le résultat obtenu indique que nos doubles pérovskites sont transparentes dans le domaine du visible et que le coefficient d'extinction présente une absorption très élevée dans la région ultraviolette.

* En finalise par les propriétés thermodynamiques qui ont été calculées à l'aide du modèle quasi-harmonique de *Debye*, sous l'effet de la température entre 0 et 1800 K et de la pression entre 0 et 26 GPa.

Références :

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz and Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [3] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188–5192 (1976).
- [4] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, Physica B 403, 2851–2855 (2008).
- [5] W. Zhigang and R. E. Cohen. Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [6] F. Tran and P. Blaha. Physical Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [7] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, Physical Rev. B 85, 155109 (2012).
- [8] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [9] O. Sahnoun, H. Bouhani-Benziane, M. Sahnoun, M. Driz, C. Daul, Computational Materials Science, 77, 316-321 (2013).
- [10] S. Dimitrovska, S. Aleksovska, I. Kuzmanovski, Cent. Eur. J. Chem. 198, 198-215 (2005).
- [11] H.-E. M. Musa Saad . Computational Condensed Matter, 1, 14-18 (2014).
- [12] M. Musa Saad H.-E. *Journal of Natural Sciences and Mathematics, Qassim University*, Vol. 8, No. 1, PP 63-75 (January 2015/Rabi I 1436H.)
- [13] Benbela Djelti, Modélisation des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des doubles pérovskites type A₂MnXO₆, thèse de doctorat, Université de Mostaganem ; (2019).
- [14] D.E. Cox, G. Shirane, B.C. Frazer, J. Appl. Phys. 38, 1459 (1967).
- [15] H. Iwakura, H. Einaga, Y. Teraoka, J. Novel Carbon Resour. Sci. 3, 1–5 (2011).
- [16] D.D. Khalyavin, Jiaping Han, A.M.R. Senos, P.Q. Mantas, J. Mater. Res. 18, 2600 (2003).
- [17] Yousef A. Alsabah, Mohamad S. Al Salhi, Abdelrahman A. Elbadawi, Eltayeb M. Mustafa, journal of alloys and compounds, 701, 797-805 (2017).
- [18] D.E. Cox, G. Shirane, B.C. Frazer, J. Appl. Phys. 38, 1459 (1967).
- [19] María J. Martínez-Lope, José A. Alonso, María T. Casais, María T. Fernández, Eur. J. Inorg. Chem., 2463–2469 (2002).
- [20] C.A. López, M.E. Saleta, J. Curiale, R.D. Sánchez, Mater. Res. Bull. 47 (5), 1158–1163 (2012).
- [21] Rajyavardhan Ray, A. K. Himanshu, Kumar Brajesh, B. K. Choudhary, S. K. Bandyopadhyay, Pintu Sen, Uday Kumar, and T. P. Sinha. AIP Conference Proceedings 1591, 1155 (2014).

- [22] C. P. Khattak and D. E. Cox. Journal of solid-state chemistry ;17, 323-325 (1976).
- [23] Tran, F., Blaha, P. Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [24] A.D. Becke, E.R. Johnson, J. Chem., 124, 221101 (2006).
- [25] Rai, D. P., Shankar, A., Ghimire, M. P., Khenata, R. and Thapa, R. K. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 417, 313-320 (2016).
- [26] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869.
- [27] F. Marinelli, H. Dupin and A. Lichanot. J. Phys. Chem. Solids 61 (2000) 1707.
- [28] D. Penn , Phys. Rev. 128 (1962) 2093 .
- [29] M. Fox, Optical properties of solids (New York: Oxford University Press) (2001).
- [30] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61, 4869 (1987).
- [31] H. Luo, R. G. Greene and A. L. Ruoff . Phys. Rev. B 49, 15341 (1994).
- [32] F. Marinelli, H. Dupin and A. Lichanot. J. Phys. Chem. Solids 61, 1707 (2000).
- [33] D. Penn, Phys. Rev. 128, 2093 (1962).
- [34] M. Fox, Optical properties of solids (New York: Oxford University Press) (2001).
- [35] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana. Comput. Phys. Commun. 158, 57 (2004)
- [36] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luana. Comput. Phys. Commun. 182, 2232-2248 (2011).
- [37] A. Einstein, Ann. Phys. 22, 180–190 (1907).
- [38] P. Debye, Ann. Phys. 39, 789–839 (1912).
- [39] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10, 395–413 (1819).

CONCLUSION

"النور له الكشف، والبصيرة لها الحكم، والقلب له الإقبال والإدبار"

« La Lumière permet le dévoilement ; à la vue intérieure (baçîra) appartient le jugement, et au cœur la décision d'avancer ou de reculer »

"الحكم العطائية"

ابن عطاء الله السكندري

Conclusion Générale

En résumé, nous avons effectué le calcul des propriétés structurales, magnétiques, optoélectroniques et thermodynamiques de la double pérovskite Ba_2NiWO_6 , en utilisant l'approximation du potentiel modifiée de *Becke-Jonson* (mBJ) en plus de la GGA. L'optimisation de l'énergie totale montre que ce composé est stable dans la phase antiferromagnétique (AFM-I). Les valeurs des paramètres de la structure cristalline calculés sont légèrement supérieures à celles des valeurs expérimentales et théoriques de la littérature. Les résultats indiquent que le Ba_2NiWO_6 a une énergie de gap indirect de 2.48 eV et est transparent dans le domaine visible et que le coefficient d'extinction présente une absorption très élevée dans la région ultraviolette. Les moments magnétiques calculés proviennent spécifiquement des états d'électrons Ni-3d avec le moment magnétique de l'atome de Ni $1.70281 \mu_B$ qui est inférieur aux valeurs expérimentales. Enfin, les propriétés thermodynamiques ont été calculées à l'aide du modèle quasi-harmonique de *Debye*.

Nous avons aussi fait une étude comparative des propriétés structurales, magnétiques, électroniques et thermodynamiques des doubles pérovskites Ba_2XWO_6 (où X = Ni, Co, Mn) en utilisant la méthode d'onde plane augmentée et linéarisée (FP-LAPW) de la densité fonctionnelle de la théorie DFT. Nos principaux résultats et conclusions peuvent être résumés comme suit :

* En premier lieu, notre étude a été portée sur la stabilité magnétique pour les trois matériaux où nous avons pris en considération la phase *antiferromagnétique* (AFM) et *non ferromagnétique* (NFM) et *non magnétique* (NM) pour chaque composé. Nous avons trouvé que les trois matériaux sont stables dans la phase *antiferromagnétique*. Les résultats obtenus des paramètres de maille sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux dans la littérature quand c'est disponible.

* L'étude des propriétés électroniques par l'approche TB-mBJ; nous ont donné des résultats similaires de la valeur du gap énergétique avec les travaux antérieurs. Nous avons calculé la densité d'état, et les résultats montrent que Ba_2NiWO_6 , Ba_2CoWO_6 et Ba_2MnWO_6 ont un caractère semi-conducteur. Ce comporte est identique pour les deux états de spins up et dn.

* L'étude des propriétés magnétiques a montré que nos composés sont *antiferromagnétiques* et semi-conducteur avec une valeur nulle de moment magnétique total égale à $0 \mu_B$ qui est due principalement à celui de Ni (3d) pour Ba_2NiWO_6 , Co (3d) pour Ba_2CoWO_6 et Mn (3d) pour Ba_2MnWO_6 avec le moment magnétique de l'atome de Ni ($1.70281 \mu_B$), Co ($2.07635 \mu_B$) et Mn ($4.1700 \mu_B$).

Conclusion Générale

* Nous avons fait aussi des études qualitatives pour certaines constantes optiques, comme la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et fonction de perte d'énergie, qui ont été évalués dans la gamme d'énergie (0-13) eV. Le résultat obtenu indique que nos doubles pérovskites sont transparentes dans le domaine du visible et que le coefficient d'extinction présente une absorption très élevée dans la région ultraviolette.

* En finalise par les propriétés thermodynamiques qui ont été calculées à l'aide du modèle quasi-harmonique de *Debye*, sous l'effet de la température entre 0 et 1800 K et de la pression entre 0 et 26 GPa.



Contents lists available at ScienceDirect

Optik

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

Original research article

Magnetic, optoelectronic and thermodynamic properties of the double perovskite Ba_2NiWO_6 in its stable antiferromagnetic phase

A. Rachedi, R. Baghdad ^{*}, A. Nacef

C2MO, Engineering Physics Laboratory, Matter Sciences Faculty, Ibn Khaldoun, University of Tiaret, 14000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Double perovskite
 Ba_2NiWO_6
 BNW
 Antiferromagnetic phase
 mBJ correction

ABSTRACT

In this paper, we have investigated the structural, magnetic, electronic and thermodynamic properties of the double perovskite Ba_2NiWO_6 (BNW) using density function theory (DFT) implemented in Wien2k code. The full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on the new potential approximation known as the Tran-Blaha modified Becke-Johnson exchange potential approximation (mBJ) was applied. The double perovskite Ba_2NiWO_6 with cubic structure was more stable in the antiferromagnetic configuration compared to the other phases. The magnetic moments calculated in Ba_2NiWO_6 were found to come specifically from Ni-3d electron states. With mBJ approach, the energy band gap obtained was 2.48 eV. In addition, thermodynamic properties predicted in this work, seem to be important determinants for the synthesis of such materials.

1. Introduction

Recently, multifunctional double perovskite ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$) materials have drawn significant attention due to their diverse physical and chemical properties, in which A is an alkaline earth ion, such as barium (Ba), strontium (Sr), or calcium (Ca), and B and B' are transition metal ions. Among of them the tungsten double perovskite which have an electric and magnetic ordering simultaneously giving them rich physics properties and technological applications in spintronic devices [1–4]. Several researchers have studied double perovskites by experimental and by computational methods; but these theoretical studies are still in a state of debate in order to find an adequate theoretical model [5–13]. We can quote a large perovskite family which have revealed a variety of magnetic structures, such as antiferromagnetism (AFM) in Ba_2MWO_6 (M = Co, Ni) [14,15]; $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ [16]; Sr_2NiWO_6 [17]; X_2MgOsO_6 (X = Co, Ni) [18]; Sr_2MWO_6 (M = Co, Ni) [19]; Ca_2NiWO_6 [20,21]; Ferromagnetic in $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$ [22,23], and a spiral arrangement in $\text{Ba}_2\text{CoReO}_6$ [24].

Our study was focused on the cubic Ba_2NiWO_6 (BWN) in its simplest antiferromagnetic stable phase [15,17,25]. The antiferromagnetic structure of Ba_2NiWO_6 consists of ordering of the second kind in which next nearest-neighbour Ni atom moments are coupled antiparallel [15]. For this, we conducted a detailed study of their electronic, magnetic and optical properties. Furthermore, in order to obtain a high degree of control over the synthesis processes of these materials, the researchers carry out thermal treatments and a long annealing time that is necessary, which is not compatible with manufacturing production. For this, we applied the quasi-harmonic Debye model, using a set of total energy versus volume calculations to study the thermal and vibrational effects. Temperature and pressure effects on the structural parameters, such heat capacities (C_V) and (C_P), entropy (S) and Debye temperature (θ_D) in the set pressure range from 0 to 26 GPa and temperature range from 0 to 1800 K are also investigated from the non-equilibrium Gibbs

^{*} Corresponding author.

E-mail address: baghdadrachid@gmail.com (R. Baghdad).

<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166032>

Received 9 July 2020; Received in revised form 3 November 2020; Accepted 15 November 2020

Available online 18 November 2020

0030-4026/© 2020 Elsevier GmbH. All rights reserved.

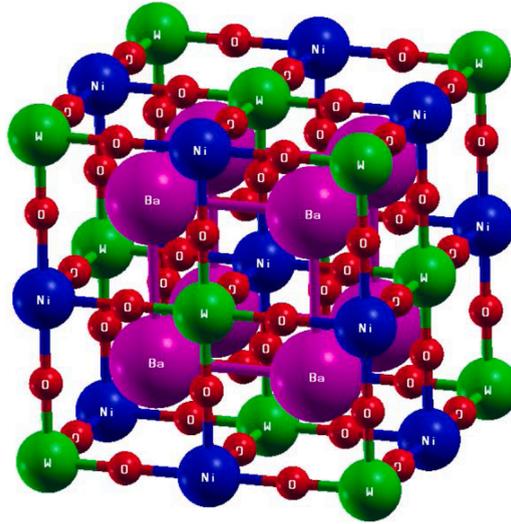


Fig. 1. Cubic structure ($Fm\bar{3}m$) of the Ba_2NiWO_6 double perovskite.

function.

We reported some obtained parameters in this work for the first time hoping to help and stimulate experimental studies in order to obtain the optimum conditions for the synthesis of these innovative materials.

2. Calculation methodology

Calculations were made using the Wien2k code [26]; which is an implementation within the framework of the functional theory of density (DFT) of the linear augmented plane wave method with total potential (FP-LAPW) [27]. At the beginning, we adopted the generalized gradient approximation (GGA-PBE) [28], and to optimize crystalline structures and study electronic structures and magnetism, we used GGA approximation [29]. Tran-Blaha modified Beckee-Johnson exchange potential approximation (mBJ) has been used to improve the band gap energy [30–32]. The cut-off energy was set to (-6 Ry) to separate the core states from the valence states. The size of the mesh k in the first Brillouin area is a set of 500 k -points for 40 Ba_2NiWO_6 atoms. We built a harmonic expansion up to $l_{\text{max}} = 10$, set RMT. $K_{\text{max}} = 7$ and used the standard of the largest wave vector $G_{\text{max}} = 12$ for the development of the load density in plane waves. The Muffin-tin (MT) radius of the Ba, Ni, W and O atomic spheres are set to 2.5, 2, 1.8 and 1.6 bohr respectively. The atomic positions are as follows: the Ba atom occupies site 8(c) in (0.25, 0.25, 0.25), the Ni atom occupies site 4(a) in (0, 0, 0), the W atom occupies site 4(b) in (0.5, 0.5, 0.5) and the O atom occupies site (x, 0, 0) in the coordinates of Wyckoff.

We studied four configurations of our Ba_2NiWO_6 compound with a 20 atom crystallographic cell, derived from atomic positions: antiferromagnetic: type-I (AF-I), type-II (AF-II), ferromagnetic state (FM) and the non-magnetic state (NM).

3. Results and discussions

3.1. Structural properties

The cubic system Ba_2NiWO_6 studied here is of space group $Fm\bar{3}m$. The experimental value of the network parameter is $a = 8.06 \text{ \AA}$ [15,33]. The crystalline structure of Ba_2NiWO_6 is shown in Fig. 1. First, we optimized the network parameters using the Murnaghan state equation [34]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'}}{(B_0' - 1)} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{(B_0' - 1)} \quad (1)$$

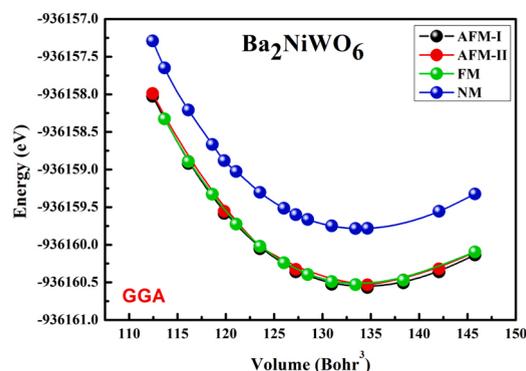
Where:

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

We have fitted the calculated $E-V$ points to the Birch–Murnaghan equation of state (EOS) to obtain the equilibrium lattice constant a_0 , bulk modulus B_0 and its pressure derivative B_0' [35]. Table 1 summarizes our results and other experimental and theoretical results [12,15,29,36–40]. The optimized volume V obtained by GGA is about 2 % greater than the experimental values [15,39] and

Table 1Optimized parameters using the GGA approach for Ba₂NiWO₆ in comparison with other works.

| Approximation | Configuration | a (Å) | B (GPa) | B' | Vol (Å ³) |
|--|----------------------|--------|----------|-------|-----------------------|
| Our work | | | | | |
| GGA | AFM-I (up) | 8.092 | 164.0443 | 4.388 | 529.868 |
| GGA | AFM-II (down) | 8.075 | 163.5411 | 4.562 | 526.535 |
| GGA | FM | 8.097 | 166.5183 | 4.062 | 530.850 |
| GGA | NM | 8.090 | 160.1384 | 5.118 | 529.475 |
| Other theoretical works | | | | | |
| GGA ^a | NM | 8.032 | 187.22 | 4.70 | 518.1686 |
| LDA ^a | NM | 7.943 | 201.86 | 4.69 | 501.1338 |
| Cal ^b | | 8.0748 | | | 526.4962 |
| Deposition method of Ba ₂ NiWO ₆ | Experimental results | | | | |
| Solid state reaction ^c | AFM | 8.066 | | | 524.777 |
| Solid state reaction ^d | _____ | 8.066 | | | 524.777 |
| Solid state reaction ^e | _____ | 8.0697 | | | 525.499 |
| Solid state reaction ^f | _____ | 8.0807 | | | 527.647 |
| Solid state reaction ^g | _____ | 8.0748 | | | 526.496 |

^a Ref [12].^b Ref [38].^c Ref [15].^d Ref [39].^e Ref [40].^f Ref [37].^g Ref [36].**Fig. 2.** Total energy variation as a function of the volume of Ba₂NiWO₆ double perovskite.

slightly larger than those found by *Yadava & al* [36] and by *Alsabah & al* [37]. This is due to GGA approximation, which overestimates the lattice constants and due to the choice of the stable antiferromagnetic phase of our material.

We calculated the total energies of the four magnetic order configurations by the GGA approximation: the two antiferromagnetic (AFM), ferromagnetic (FM), and non-ferromagnetic (NM). They are designated respectively by AFM-I, AFM-II, FM and NM. The AFM-I structure has been taken as a reference for its lowest total energy and shows the compound stability as presented in Fig. 2. This stable antiferromagnetic (AFM-I) phase of Ba₂NiWO₆, result is in good agreement with Neutron-Diffraction study conducted by *Cox & al* [15], according to the *Biase*'s prediction [14].

3.2. Magnetic properties

The values of the magnetic spin moments calculated for the atoms Ba (μ -Ba), Ni (μ -Ni), W (μ -W) and O (μ -O), for the interstitial region (μ -interstitial) and for the cell (μ -Cell) in relation to the exchange and correlation potential are respectively 0.00002 μ B, 1.70281 μ B, 0.00014 μ B, -0.01802 μ B, 0.00081 μ B, 0.00 μ B.

We examined in detail the magnetic properties of the Ba₂NiWO₆ compound using the mBJ approximation. The total magnetic moment with the inclusion of the interstitial region contribution has a null value. This value is logical as long as you are in an antiferromagnetic (AFM-I) configuration. The magnetic moment obtained comes only from the Ni²⁺ ions, is equal to 1.7028 μ B which is closer to the calculated value 1.9 ± 0.3 μ B, obtained by *Cox & al* [15], using neutron diffraction study from the (111) reflection. However, *Tian & al* [19], found an effective paramagnetic moment μ_{eff} of 2.87 for Sr₂NiWO₆ prepared by sol-gel method at 1200 °C (1473 K). *Tian & al*, did not establish any remarkable effect of the alkaline ion on the magnetic effects. [41,19]. Similar behaviour, were observed by *Lopez & al* [21] for Ca₂NiWO₆ prepared by solid-state reaction, where the authors reported an effective magnetic moment

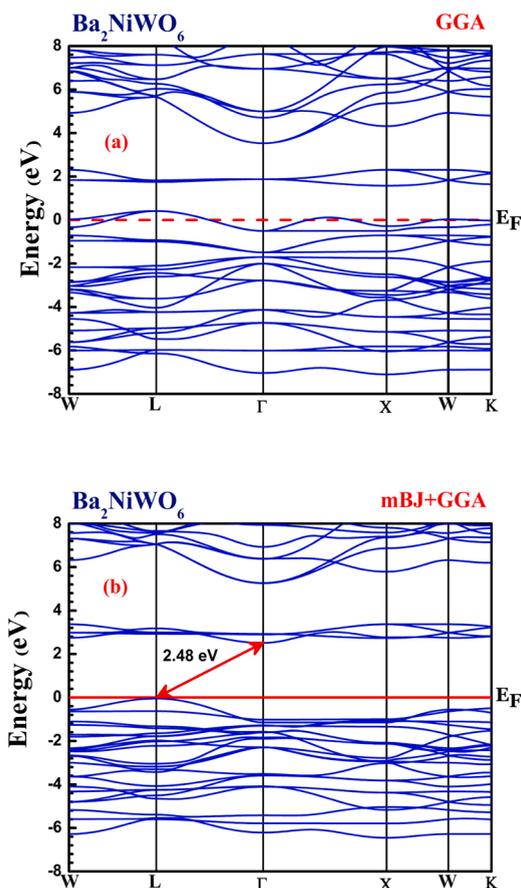


Fig. 3. Band structure of Ba_2NiWO_6 using GGA and mBJ-GGA approximations.

Table 2

Calculated energy band gap E_g of cubic double perovskite Ba_2NiWO_6 using mBJ-GGA approximation. The results are compared with other theoretical and experimental works when available.

| Results | Approximation | E_g (eV) | Brillouin high symmetry directions |
|----------------------------------|---------------|--------------------|------------------------------------|
| Present Work | mBJ + GGA | 2.48 | L- Γ |
| Other theoretical works | GGA | 1.562 ^a | L-X |
| | EV-GGA | 2.204 ^a | |
| Diffuse reflectance measurements | — | 3.29 ^b | |

^a Ref [12].

^b Ref [37].

μ_{eff} of 2.85 μB . *Martinez-Lope & al* [20] find $\mu_{\text{eff}} = 1.94(2)$ μB at 2 K for Ca_2NiWO_6 synthesized by thermal treatment. In their study, μ_{eff} is related only to the spin value for Ni^{2+} ($3d^8$); suggesting that all the magnetic contribution comes from the transition metal Ni and the underestimation in our μ_{eff} calculated value is due to the approximation used, which do not consider all the configurations and geometries of Ni^{2+} in the lattice. Otherwise, W, Ba, Sr and Ca are not magnetic atoms and do not contribute to magnetic effects in these crystalline structures. Furthermore, oxygen atom is slightly magnetic.

3.3. Electronic Properties

3.3.1. Band structure

Fig. 3 shows the Ba_2NiWO_6 bands structures, calculated by GGA and the modified Becke-Johnson approximation (mBJ + GGA). Ba_2NiWO_6 shows a metallic nature with overlapping bands across the Fermi level using the GGA approach, and semiconducting using the (mBJ + GGA) method, with the valence band maximum (VBM) located at the L point. However, the conduction band minimum (CBM) is 2.48 eV at the Γ Brillouin high symmetry direction. Therefore, Ba_2NiWO_6 has an (L- Γ) indirect band gap with a value equal to 2.48 eV. Our calculated band gap energy value is less than the experimental value of 3.29 eV for the absorption edge around 377 nm,

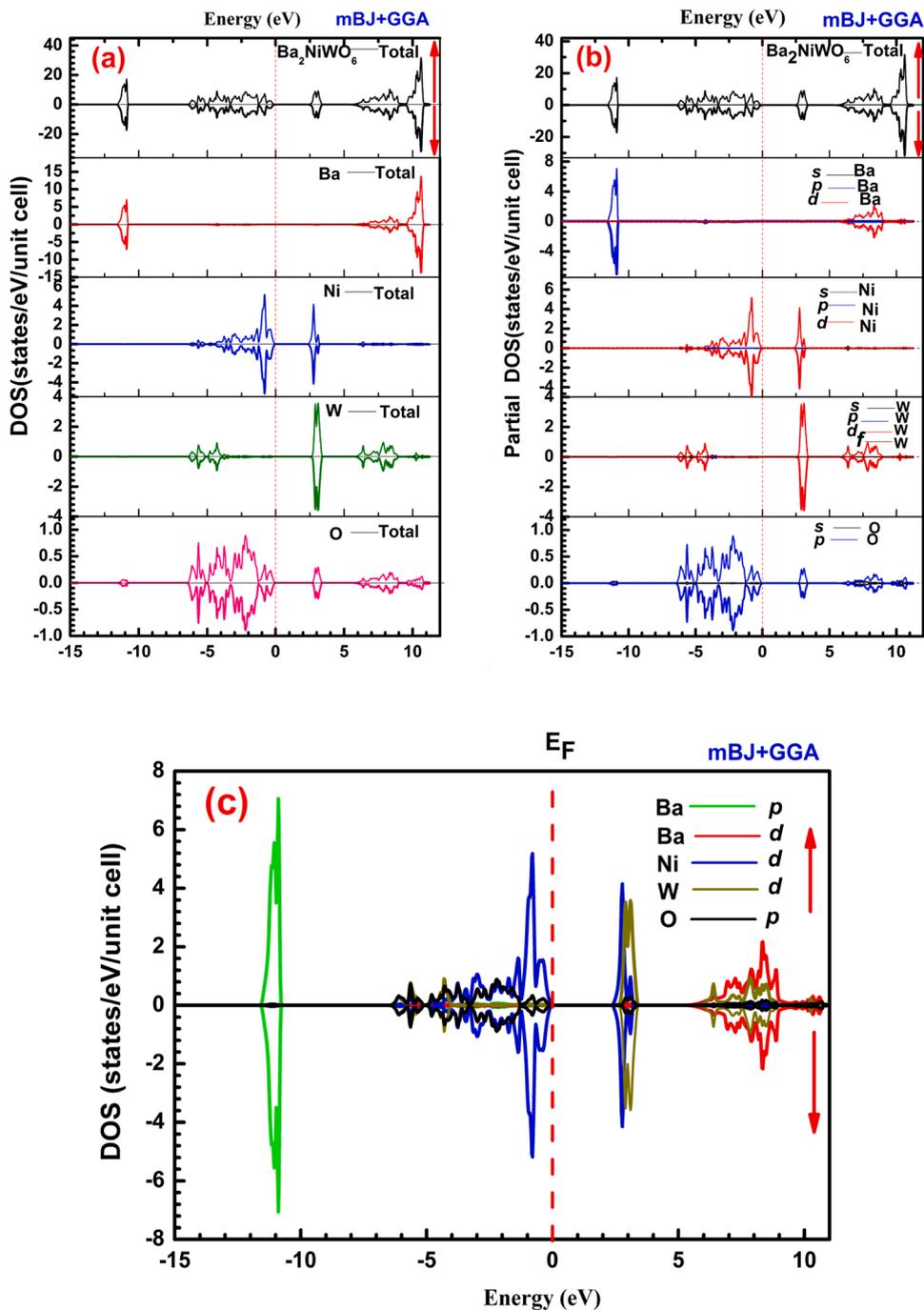


Fig. 4. Calculated partial and total density of states of Ba_2NiWO_6 using mBJ + GGA approximation.

obtained by *Alsabah & al* [37], where they have estimated by adjustments that the band gap has a direct optical transition character, carried out using the diffuse reflection spectra. *Sahnoun & al* [12], obtained several calculated band gap values, using (EV-GGA), (LDA) and (GGA) approaches. So, for comparison we took into account only the values $E_{g_{EV-GGA}} = 2.204$ eV and $E_{g_{GGA}} = 1.562$ eV, for the indirect band gap (L-X). We can see that the results obtained by mBJ + GGA approximation [30,32], are better than the other theoretical values. Table 2 summarizes the values and the nature of the energy band gap. The band structures relating to the spin up are identical to those obtained for the spin down in the mBJ + GGA approach, due to the antiferromagnetic character of our material. So, only band structures for one kind of the spin are represented.

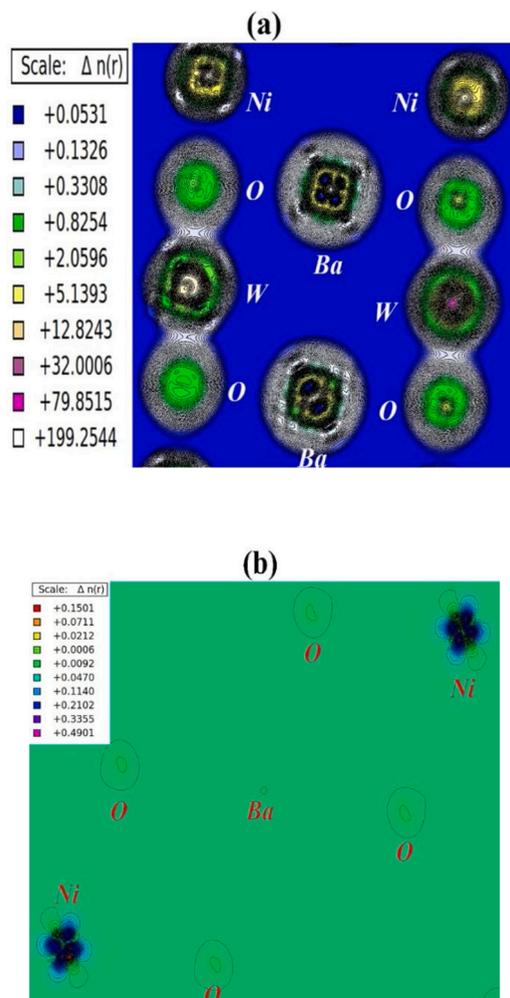


Fig. 5. Charge density distribution (a), Spin density distribution (b) of the Ba₂NiWO₆ double perovskite, calculated using mBJ correction on the plane (110).

3.3.2. Density of state

We have also calculated the total and partial densities of states (TDOS and PDOS), shown in the Fig. 4. We observed the same behaviour for the dominant contributions for the spin up and the spin down. In the figures (Fig. 4.a, Fig. 4.b and Fig. 4.c), energy axis is divided into four parts. The principle peak due to the contribution of Ba ion, exactly *p* orbital, characterizes the first part stretch from -11.6 to -10.7 eV. The second part is near the Fermi level E_F until -6.4 eV composed of O ion (O-*p*) but we present a small contribution for *d* of Ni and W orbital. In the conduction band the next part spans from 2.30 to 3.47 eV, contains W ion (W-*d*) and a low contribution of Ni and O ions (*d* and *p* orbitals of Ni and O respectively). The next part extending between 5.16 from 11.25 eV is due to the Ba, W and O ions (Ba-*d*, W-*d*, O-*p* orbitals respectively) and with a little contribution of Ni ion orbital. This means that the crystal field splitting is very small.

3.3.3. Charge density and spin distribution

We calculated the charge density distribution (see Fig. 5.a) using the mBJ approximation to visualize the nature of the chemical bonds connecting the atoms and explain the transfer of charges between them. There is a charge transfer to the Ni atom and we note that there is an expansion of the electronic charge distribution in the oxygen atom sites and a reduction of the Ba atom sites. Fig. 5.a shows also that the Ba–O and Ni–O bonds are ionic because there are no electrons shared between these atoms, and because of the overlapping electron distributions. The WO— bond has a covalent character. Fig. 5.b shows the spin density distribution on the plane (110). We will note that the majority of magnetic moments are related to the Ni–cation 3*d* states, since the Ni–cation is considered the main magnetic contributor in this structure.

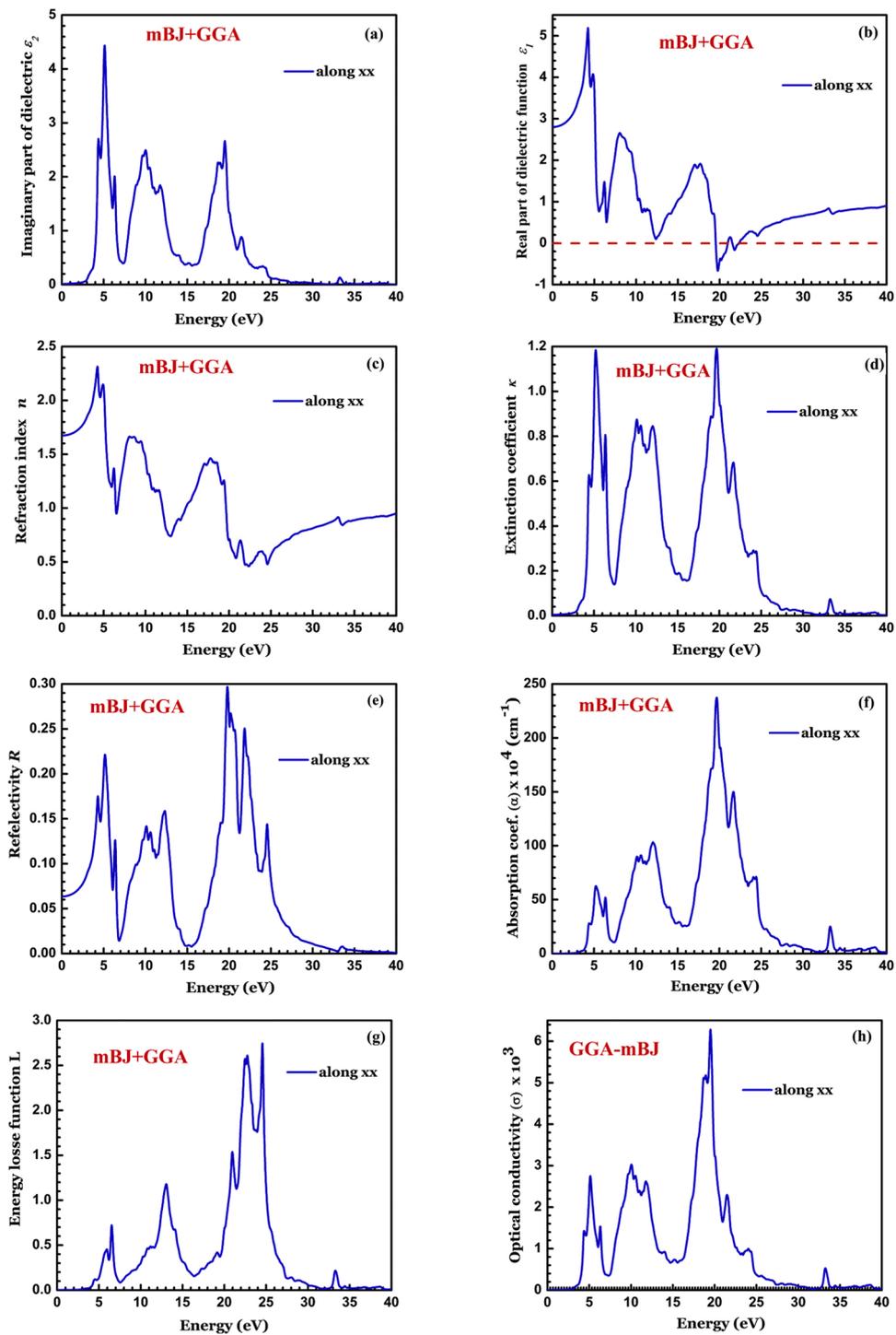


Fig. 6. (a-b) Imaginary and real part of dielectric function, (c) Refraction index, (d) Extinction coefficient, (e) Reflectivity, (f) Absorption coefficient, (g) Energy loss function and (h) Optical conductivity of Ba_2NiWO_6 .

3.4. Optical properties

The results are obtained by mBJ + GGA approach in the range (0–40 eV). Fig. 6 shows the curves of the complex dielectric function $\varepsilon(\omega)$, which is expressed by:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3)$$

The imaginary part of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$, is represented in Fig. 6-a, at 2.60 eV which is the first optical critical point of the complex dielectric function of Ba_2NiWO_6 . The spectra of the imaginary part shows a first low intensity peak located at 4.36 eV, followed by seven peaks distinguish respectively at 5.12 eV, 6.23 eV, 10.05 eV, 11.74 eV, 18.70 eV, 19.49 eV and 21.48 eV. These different peaks corresponding to different optical transitions.

The electronic polarizability of a material can be understood from the real dielectric function part $\varepsilon_1(\omega)$. Fig. 6-b shows the static dielectric constant $\varepsilon_1(0)$ according to the crystallographic direction $E//x$. $\varepsilon_1(\omega)$ change slowly with increasing energy and reaches a maximum value in the ultraviolet region of 5.19 to about 4.23 eV. In the energy range 19.45 eV–20.97 eV, $\varepsilon_1(\omega)$ become negative with a minimum of 19.7 eV, which explains that the incident electromagnetic waves are disallow from the medium and the average value of the constant dielectric zero frequency $\varepsilon_1(0)$ was 2.80.

Khalyavin & al [40] in their work on BNW prepared by conventional solid-state reaction, reported that the dielectric measurements both with radio and microwave frequencies gave similar values for the permittivity at room temperature $\varepsilon(1 \text{ MHz})$ (18.5) and $\varepsilon(\text{microwave})$ (17.1). In the other hand, Zhao & al [5], reports that the dielectric constant increased with increasing B^{2+} ionic polarizability in the A_2BWO_6 (A = Sr, Ba; B = Co, Ni, Zn) double perovskite ceramics synthesized by conventional solid-state reaction. They find that the Ni containing compounds show good dielectric constant at microwave frequencies equal to $\varepsilon(\text{microwave}) = 18.1$. This means that at intermediate frequencies there is not any dispersion mechanism. This behaviour was found also in other complex perovskites [42,43].

The refractive index $n(\omega)$ and the extinction coefficient $k(\omega)$ are given using the following relations [44]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (4)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (5)$$

$n(\omega)$ and $k(\omega)$ in the range 0–40 eV, are shown in Fig. 6-c, Fig. 6-d respectively. The static refractive index $n(0)$ is 1.67, and it can be seen from the figure that the refractive index increases at low energy, in fact, it changes very little in the infrared-visible region, and it grows rapidly in the ultraviolet range until reaching a maximum value equal to 2.31 to about 4.22 eV. After this peak value, $n(\omega)$ decreases with respect to higher energies. From the spectrum of extinction coefficients, no absorption in the low energy region. Absorption begins at approximately 2.72 eV (point corresponding to the fundamental energy gap); hence the coefficient begins to increase with the energy of the photons until it reaches a peak of about 1.19 eV in the ultraviolet region. The reflectivity coefficient $R(\omega)$ is shown in Fig. 6-e. $R(\omega)$ is about 6.4 % at 0 energy value and a maximum value is about 29 %, with an energy value equal to 19.78 eV. Interestingly, the maximum high reflectivity between 15.78 and 21.27 eV comes from interband transitions.

Fig. 6-f and Fig. 6-g represent the absorption coefficient $\alpha(\omega)$, and the energy loss function $L(\omega)$ respectively. The absorption threshold initiate at 3.55 eV, which represents the transition of the electrons from the (VBM) which is full at the (CBM) which is empty. The wavelength that correspond to this threshold is $\lambda = 348 \text{ nm}$ which is closer to the measured experimental value $\lambda = 351 \text{ nm}$ [37].

It is evident from the energy loss function $L(\omega)$ that for a photon having an energy below the band gap of a material, no energy loss occurs, observed some in the energy range 5–7.5 eV, 11.2–15 eV and 20–25 eV, where the energy loss is maximum. The optical conductivity $\sigma(\omega)$ is shown in Fig. 6-h; starts at 2.59 eV and has characteristics similar to the absorption coefficient $\alpha(\omega)$ in Fig. 6-f.

3.5. Thermodynamic properties

Thermodynamic properties of materials is highly needed to determine the conditions to initiate and maintain the quality of crystal growth, and their specific behaviour in extreme conditions such as high pressure and temperature. The thermodynamic properties of Ba_2NiWO_6 have been determined by using a quasi-harmonic Debye model as, implemented in the GIBBS program [45,46]. The thermodynamic properties were determined from the calculated $E(V)$ data in the temperature range from 0 to 1800 K and the pressure effect is studied in the 0–26 GPa, in which the non-equilibrium Gibbs function $G^*(P, V, T)$ is written in the form:

$$G^*(P, V, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta_{D,T}] \quad (6)$$

where $E(V)$ is the total energy per unit cell, PV the constant hydrostatic pressure condition, θ_D the Debye temperature, and A_{vib} is the vibrational term, which can be written using the Debye model:

$$A_{\text{vib}}(\theta_{D,T}) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (7)$$

where n is the number of atoms per formula unit, $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ is the Debye integral.

θ_D corresponds to the upper limit of phonon frequency in a crystal and is calculated using the following relation [47,48]:

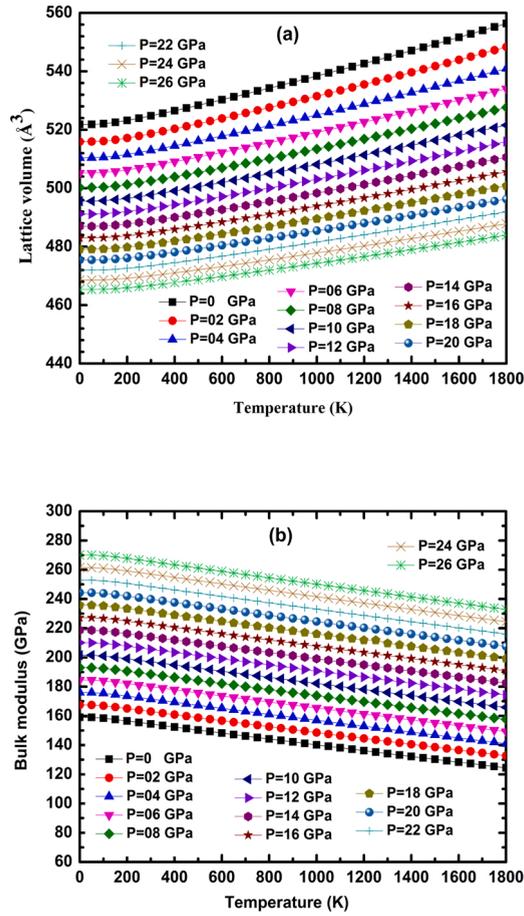


Fig. 7. Variation of the unit cell volume (a) and bulk modulus (b) versus temperature at different pressures.

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \tag{8}$$

where M is the molecular mass per unit cell and B_S is the adiabatic bulk modulus, which is approximately given by the static compressibility [46]:

$$B_S \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \tag{9}$$

$f(\sigma)$ is given by [49,50]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right) \right]^{-1} \right\}^{1/3} \tag{10}$$

where σ is the Poisson's ratio. Therefore, the non-equilibrium Gibbs function $G^*(P, V, T)$ can be minimized with respect to the volume V as:

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \tag{11}$$

By solving Eq (10) one can determined the thermal equation of state (EOS) $V(P, T)$. The heat capacity at constant volume C_V and at constant pressure C_P and entropy, are given respectively by [51]:

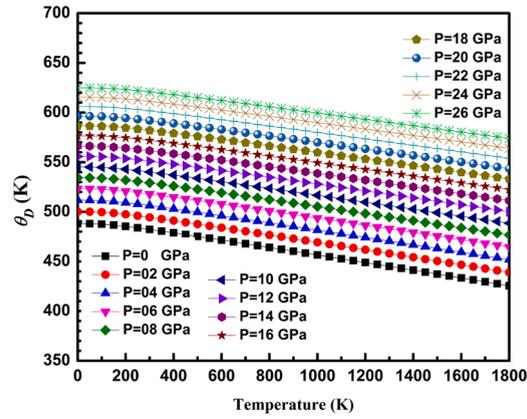


Fig. 8. Debye temperature variation versus temperature at various pressures.

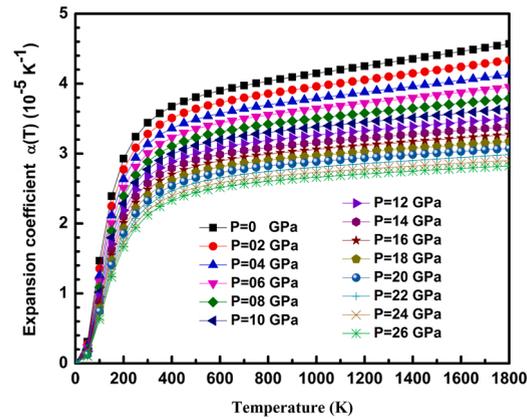


Fig. 9. Variation of the expansion coefficient versus temperature at various pressures.

$$C_V = 3nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \tag{12}$$

$$C_P = C_V (1 + \alpha\gamma T) \tag{13}$$

$$S = nk \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - 3\ln\left(1 - e^{-\theta/T}\right) \right] \tag{14}$$

where α and γ are respectively the thermal expansion coefficient and the Grüneisen parameter, given by [52]:

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \tag{15}$$

$$\gamma = -\frac{d\ln\theta(V)}{d\ln(V)} \tag{16}$$

Fig. 7-a presents the variation of the unit cell volume adjusted to the experimental values obtained by [15,39,40], as a function of temperature and at different pressures. We observed that the unit cell volume increases almost linearly with increasing temperature and it decreases while pressure increases which essentially tied to the network parameters dilation. At room temperature and for zero pressure (300 K and 0 GPa) the value of volume obtained is $\sim 527.73 \text{ \AA}^3$. The temperature and pressure dependences of the bulk modulus are presented in Fig. 7-b. We can see that the effect of the pressure on the bulk modulus is more important than that the temperature.

Fig. 8 shows the variation of Debye temperature θ_D as a function of temperature and at different pressures. It can clearly note that the Debye temperature is almost constant of 0–200 K for different pressures values and decreases linearly with increasing temperature

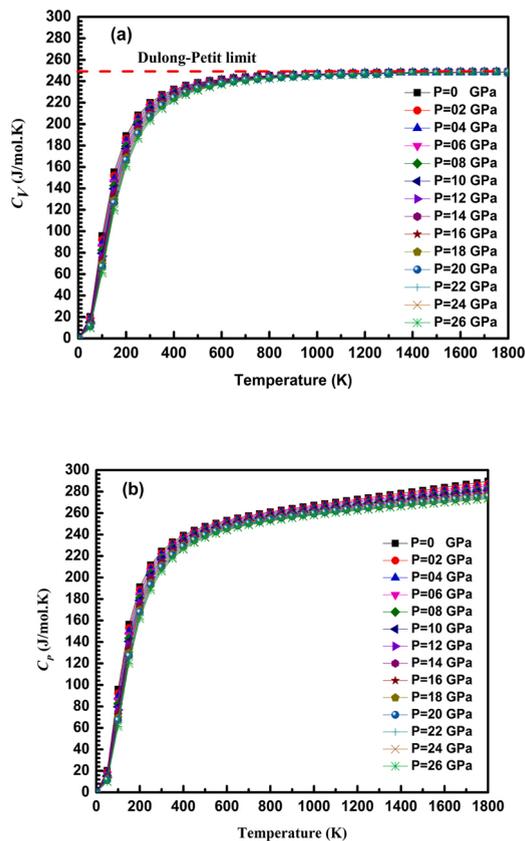


Fig. 10. C_V and C_P variation versus temperature at different pressures.

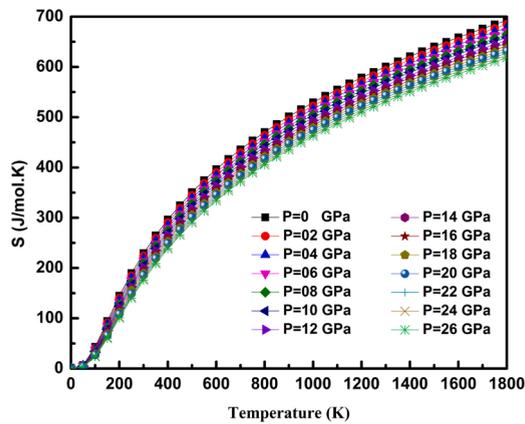


Fig. 11. Entropy variation versus temperature at various pressures.

for $T > 200$ K, at zero pressure and at room temperature (300 K) the temperature value obtained is 482.23 K which is slightly lower than that obtained by *Sahnoun & al* [12] equal to 510.2 K. This is due to our choice of the antiferromagnetic (AFM) phase, which is the most stable for the Ba_2NiWO_6 .

Fig. 9 presents $\alpha(T)$ the coefficient of volume expansion as a function of temperature for different pressures. We show that $\alpha(T)$ follows a T^3 law and that below 300 K, and increase gradually with temperature. The effects of the pressure on the thermal expansion coefficients are very small. Moreover, at higher temperature values $\alpha(T)$ has practically linear behaviour and as pressure increases, $\alpha(T)$ decreases rapidly.

Fig. 10 schematises the variation of the heat capacity C_V and C_P as a function of the temperature at different pressures. We can see, that at lower temperatures (< 400 K), C_V and C_P have almost the same evolution, which is for C_V proportional to T^3 [53]. This is

because the thermal excitation of acoustic modes of the lattice, with long wavelengths are populated and these modes could be approximated by treating the lattice as a continuum [12]. At high temperatures (> 400 K) C_P increases monotonously with increments of the temperature and the constant volume heat capacity C_V tends to the Dulong-Petit limit [53], which is common to all solids, in our case these limit the value is found equal to 248 J/mol.K, which is in good agreement with the value found by Sahnoun & al [12].

Fig. 11 illustrates the entropy S variation as a function of temperature and pressure. We clearly note that the entropy increases from (200 K) with the rising temperature. On the other hand, it decreases with increasing pressure. At room temperature (300 K) and zero pressure (0 GPa), S is about 229.59 J/mol.K.

4. Conclusion

In summary, we performed calculation on structural, magnetic, optoelectronic and thermodynamic properties of the double perovskite Ba_2NiWO_6 , using modified Becke-Jonson (mBJ) potential approximation in addition to GGA. The optimization of total energy deduced that this compound is stable in the antiferromagnetic phase (AFM-I). The structural calculated parameters values are slightly higher to those of experimental and the theoretical values. The results indicates that Ba_2NiWO_6 has an indirect band gap of 2.48 eV and is transparent in the visible domain and the extinction coefficient presents very high absorption in the ultraviolet region. The calculated magnetic moments come specifically from Ni-3d electron states with the magnetic moment of the Ni atom 1.70281 μ_B which is lower than experimental values. Finally, the thermodynamic properties are calculated using the quasi-harmonic Debye model.

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

Prof. R. Baghdad thanks Prof. A. Boukkort and Dr A. Labdelli from Mostaganem University, Algeria, for many helpful calculations. This work is kindly supported by the Algerian national project PRFU N° B00L02UN140120180005.

References

- [1] D.E. Bugaris, J.P. Hodges, A. Huq, J. Solid State Chem. 184 (2011) 2293–2298.
- [2] M. Brik, J. Phys. Chem. Solids 73 (2012) 252–256.
- [3] J.Y. Wu, J.J. Bian, Ceram. Int. 38 (2012) 3217–3225.
- [4] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, Nature 395 (1998) 677.
- [5] Fei Zhao, Zhenxing Yue, Zhilun Gui, Longtu Li, J. Appl. Phys. 44 (11) (2005) 8066–8070.
- [6] S.K. Kar, S. Swain, P. Kumar, Mater. Chem. Phys. 155 (2015) 171–177.
- [7] M. Iranmanesh, M. Lingg, M. Stir, J. Hulliger, RSC Adv. 6 (2016) 42069–42075.
- [8] R. Radha, A. Srinivasan, P. Manimuthu, S. Balakumar, J. Mater. Chem. C 3 (2015) 10285–10292.
- [9] B. Manoun, A. Ezzahi, S. Benmokhtar, A. Ider, P. Lazor, L. Bih, J. Alloys. Compd. 533 (2012) 43–53.
- [10] Vu Thi Hong Quan, Bartosz Bondzior, Dagmara Stefanska, Natalia Miniajluk, Przemyslaw J. Deren, Materials 13 (2020) 1614.
- [11] M. Brik, J. Phys. Chem. Solids 73 (2012) 252–256.
- [12] O. Sahnoun, H. Bouhani-Benziane, M. Sahnoun, M. Driz, C. Daul, Comput. Mater. Sci. 77 (2013) 316–321.
- [13] A.K. Eriksson, S.G. Eriksson, S. Ivanov, C.S. Knee, H. Rundlöf, Ferroelectrics 339 (2006) 235–243.
- [14] G. Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1965) 993.
- [15] D.E. Cox, G. Shirane, B.C. Frazer, J. Appl. Phys. 38 (1967) 1459.
- [16] M.C. Viola, M.J. Martinez-Lope, J.A. Alonso, P. Velasco, J.L. Martinez, J.C. Pedregosa, R.E. Carbonio, M.T. Fernandez-Diaz, Chem. Mater. 14 (2002) 812–818.
- [17] Y. Todate, J. Phys. Chem. Solids 60 (1999) 1173–1175.
- [18] Y. Yuan, H.L. Feng, M.P. Ghimire, Y. Matsushita, Y. Tsujimoto, J. He, M. Tanaka, Y. Katsuya, K. Yamaura, Inorg. Chem. 54 (7) (2015) 3422–3431.
- [19] S.Z. Tian, J.C. Zhao, C.D. Qiao, X.L. Ji, B.Z. Jiang, Mater. Lett. 60 (2006) 2747–2750.
- [20] M. J. Martinez-Lope, J.A. Alonso, M. T. Casais, M. T. Fernandez-Diaz. Z. Naturforsch. 58b (2003) 127–132.
- [21] C.A. Lopez, J. Curiale, Mdel C. Viola, J.C. Pedregosa, R.D. Sanchez, Physica B 398 (2007) 256–258.
- [22] A.W. Sleight, J.F. Wither, J. Phys. Chem. Solids 33 (1972) 679–687.
- [23] C.P. Khattak, D.E. Cox, F.F.Y. Wang, Magnetic ordering in $\text{Ba}_2\text{MnReO}_6$, J. Solid State Chem. 13 (1–2) (1975) 77–83.
- [24] C.P. Khattak, D.E. Cox, F.F.Y. Wang. A.I.P. Conference Proceedings, No. 10, 1972, p. 674.
- [25] L.H. Brixner, J. Phys. Chem. 64 (1960) 165–166.
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K. Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71–76.
- [27] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15–20.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868.
- [29] M. T. Yin, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 26 (1982) 5668.
- [30] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [31] D.J. Singh, Phys. Rev. B 82 (2010) 205102.
- [32] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 85 (2012), 155109.
- [33] H. Iwakura, H. Einaga, Y. Teraoka, J. Nov. Carbohydr. Res. Sci. 3 (2011) 1.
- [34] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1944) 244–247.
- [35] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30 (1944) 244–247.
- [36] P. Yadava, R.A. Sanguinetti Ferreira, Camila M. Lapa, D.M. Pinatti Ferreira de Souza, C.N.R. Rao, Perovskites – Encyclopedia of Physical Science and Technology, third ed., 2003, pp. 707–714.
- [37] Yousef A. Alsabah, Mohamad S. Al Salhi, Abdelrahman A. Elbadawi, Eltayeb M. Mustafa, J. Alloys. Compd. 701 (2017) 797–805.
- [38] S. Dimitrovska, S. Aleksovska, I. Kuzmanovski, Cent. Eur. J. Chem. 198 (2005) 198–215.
- [39] H. Iwakura, H. Einaga, Y. Teraoka, J. Novel Carbon Resour. Sci. 3 (2011) 1–5.

- [40] D.D. Khalyavin, Jiaping Han, A.M.R. Senos, P.Q. Mantas, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2600.
- [41] D. Iwanaga, Y. Inaguma, M. Itoh, *Mater. Res. Bull.* 35 (2000) 449.
- [42] R. Zurmühlen, E. Colla, D.C. Dude, J. Petzelt, I. Reaney, A. Bell, N. Setter, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 5864.
- [43] R. Zurmühlen, J. Petzelt, S. Kamba, G. Kozlov, A. Volkov, B. Gorshunov, D. Dube, A. Tagantsev, N. Setter, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5351.
- [44] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, New York, 2001.
- [45] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [46] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, *Phys. B* 403 (2008) 2851–2855.
- [47] P. Debye, *Ann. Phys. (Paris)* 39 (1912) 789–839.
- [48] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A.M. Pendás, *Phys. Rev. B* 66 (2002), 144112.
- [49] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595–1601.
- [50] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001), 094107.
- [51] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011) 2232.
- [52] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57–72.
- [53] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395–413.

ملخص:

تم حساب الخصائص الهيكلية والمغناطيسية والإلكترونيات والصوتية والديناميكا الحرارية للبيروفسكيت المزدوج Ba_2XWO_6 ($X = Ni, Co, Mn$) (BNW) باستخدام تقريب الكمون المعدل Becke-Jonson (MBJ) بالإضافة إلى التقريب GGA. يوضح الاستخدام الأمثل للطاقة الاجمالية أن هذه المركبات مستقرة في مرحلة الممغنطة بالحديد (AFM-I). قيم بارامترات البنية البلورية المحسوبة أعلى قليلاً من قيم القيم التجريبية والنظرية. وتشير النتائج إلى أن هذه المركبات شفافة في المجال المرئي، وأن معامل الانقراض له امتصاص مرتفع جداً في المنطقة فوق البنفسجية. تأتي العزوم المغناطيسية المحسوبة بشكل خاص من حالات الإلكترون $3d$ ؛ مع تقليل العزوم المغناطيسية عن القيم التجريبية. وأخيراً، تم حساب الخصائص الديناميكية الحرارية باستخدام نموذج شبه التوافقي ل Debye.

Abstract:

In summary, the structural, magnetic, optoelectronic and thermodynamic properties of the double perovskites Ba_2XWO_6 ($X = Ni, Co$ and Mn) (BNW) were calculated using the Becke-Jonson (mBJ) modified potential approximation in addition to the GGA. Total energy optimization shows that these compounds are stable in the antiferromagnetic phase (AFM-I). The values of the parameters of the crystalline structure calculated are slightly higher than those of the experimental and those of the theoretical values of the literature. The results indicate that these compounds are transparent in the visible domain and that the extinction coefficient has a very high absorption in the ultraviolet region. The calculated magnetic moments come specifically from the $3d$ electron states; with the magnetic moments lower than the experimental values. Finally, thermodynamic properties were calculated using Debye's quasi-harmonic model.

Résumé:

En résumé, nous avons effectué le calcul des propriétés structurales, magnétiques, optoélectroniques et thermodynamiques des doubles pérovskites Ba_2XWO_6 ($X = Ni, Co$ et Mn) (BNW), en utilisant l'approximation du potentiel modifiée de Becke-Jonson (mBJ) en plus de la GGA. L'optimisation de l'énergie totale montre que ces composés sont stables dans la phase antiferromagnétique (AFM-I). Les valeurs des paramètres de la structure cristalline calculés, sont légèrement supérieures à celles des valeurs expérimentales et théoriques de la littérature. Les résultats indiquent que ces composés sont transparents dans le domaine visible et que le coefficient d'extinction présente une absorption très élevée dans la région ultraviolette. Les moments magnétiques calculés proviennent spécifiquement des états d'électrons $3d$; avec les moments magnétiques inférieurs aux valeurs expérimentales. Enfin, les propriétés thermodynamiques ont été calculées à l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye.